Nancy-Université
INPL

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 au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université INPL

Images
Innovation pour la Maîtrise des Gaz à Effet de Serre

Institut National Polytechnique de Lorraine
Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement (RP2E)

G2R
UMR 7566

LEM
UMR 7569

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

en Géosciences

par **Gaëtan HUBERT**

Réactivité expérimentale au CO_2 de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris.

Soutenance publique le 23 janvier 2009

Membres du jury :

Rapporteurs	M. Olivier VIDAL	Directeur de Recherche CNRS, L.G.C.A., Grenoble
	M. Bertrand FRITZ	Directeur de Recherche CNRS, C.G.S., Strasbourg
Examinateurs	M. Jordi BRUNO	Professeur, AmphosXXI, Valldoreix, Espagne
	M. Michel JULLIEN	Chef de projets, C.E.A., Cadarache
	Mme Agnès VINSOT	Ingénieur, A.N.D.R.A., Bure
Directeur de thèse	M. Jacques PIRONON	Directeur de Recherche CNRS, G2R, Nancy Université
Co-directeurs	M. Frédéric VILLIERAS	Directeur de Recherche CNRS, L.E.M., Nancy Université
	Mme Judith SAUSSE	Maître de conférences, G2R, Nancy Université
Invité	M. Marc FLEURY	Ingénieur réservoir, I.F.P., Rueil-Malmaison

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

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à Messieurs Olivier Vidal, Directeur de Recherche CNRS au LGCA de Grenoble et Bertrand Fritz, Directeur de Recherche CNRS au CGS de Strasbourg pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie aussi les membres du jury, Monsieur Jordi Bruno, Professeur de l'Université Polytechnique de Catalogne, Monsieur Michel Jullien, Chef de projets au CEA de Cadarache, Madame Agnès Vinsot, Ingénieur ANDRA au Laboratoire de Recherche Souterrain de Bure et Monsieur Marc Fleury, Ingénieur de l'IFP à Rueil-Malmaison et porteur du projet ANR-Géocarbone Intégrité.

Le financement de cette thèse a été accordé par l'INPL dans le cadre du projet IMAGES (Innovations pour la maîtrise des gaz à effet de serre) et a bénéficié pour partie d'un soutien de l'ANR Géocarbone. Je remercie l'ANDRA pour la mise à disposition des échantillons de Bure dans le cadre du projet IMAGES.

Je tiens à remercier Monsieur Michel Cathelineau de m'avoir accueilli durant ces trois années de thèse au sein de l'UMR 7566 G2R (CNRS, Nancy Université et CREGU). Je souhaite aussi adresser mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse, à commencer par Jacques Pironon, Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir offert l'occasion de réaliser ce travail et pour sa compréhension et son soutien tout au long de cette thèse, Frédéric Villieras, Directeur de Recherche au CNRS, pour son accueil et sa disponibilité au sein de l'UMR 7569 LEM et enfin Judith Sausse, Maître de Conférences de l'Université Henry Poincaré, pour son investissement et son aide précieuse sur le travail réalisé en microscopie confocale.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui ont participé de loin ou de près à cette thèse, à commencer par toutes les équipes qui ont collaboré aux projets ANR Géocarbone Intégrité et Injectivité et plus particulièrement Olivier Bildstein et Anthony Crédoz du CEA, Eric Lasseur et Yves-Michel Le Nindre du BRGM, Eric Kohler de l'IFP ainsi que le personnel de la carothèque de GDF. Je remercie particulièrement Régine Ruck pour sa disponibilité et sa compétence dans le domaine des argiles et Angélina Razafitianamaharavo du LEM pour sa patience et

sa compétence dans l'étude texturale des matériaux. Je tiens aussi à remercier les personnes qui ont participé à l'étude analytique en espérant n'oublier personne : Vincent Huault, Cédric Demeurie, Jaafar Ghambaja, Alain Kholer, Johann Ravaux, Ghouti Medjahdi, Isabelle Bihannic, Chantal Peiffert, Thérèse Lhomme… Je remercie aussi les personnes qui ont participé à la réalisation technique des expérimentations, Alain Rouillier, Aurélien Randi, Gilles Bessaque, German Montes-Hernandez pour les montmorillonites et Jérôme Sterpenich pour les oolithes.

Comment ne pas saluer mon très cher collègue de bureau Erwan Perfetti, le vicomte, qui même rendu dans les beaux quartiers de Rueil a su se rendre disponible pour ma thèse. Dehors ! Enfin on se comprend… Un merci tout particulier à Stéphane Renard, le freeborder de la team CO_2, que j'ai sollicité tant de fois pour CHESS ou pour le remplissage et le perçage des capsules d'or !

Il va de soit que je remercie tous les membres du laboratoire du G2R, Marie-Christine Boiron, Laurent Richard, Pierre Schumacher, Roland Mairet, Jean Dubessy, Cécile Fabre, Christian Hibsch, Anne-Sylvie André, Olivier Vanderhaeghe, Christine Léonard, Patrick Lagrange, Micheline Hanzo, Marie-Camille Caumon, Bernard Lathuiliere et j'en oublie, ainsi que tous les thésards anciens et actuels, Anne-Laure et Aurélie mes collègues de bureau, Jérémy, les Oliviers, les Juliens, Luc, Isabelle, Vincent, Antonin, Michaël, Karine, Appoline… la liste est trop longue !

Enfin je remercie toute ma famille et plus particulièrement mes parents Christian et Josiane ainsi que mes frères Ludovic et Romain qui m'ont soutenu même si la distance n'aide pas, ma chérie Audrey et mes beaux-parents qui ont su me chouchouter et me faire découvrir la Lorraine, mes cousins Sébastien (RDV chez Victor !) et Damien, mes amis bretons pour les moments d'évasion pendant les vacances, je pense particulièrement à mon meilleur ami Erwan (RDV aussi chez Victor pour un billard), Florence, Bénédicte, Antoine, Yann et Aline qui auront trouvé le temps de donner une petite sœur à Kyliann, la petite Thaïs, ainsi qu'à tous mes amis nâhbe de la Moselle : Baha, Night, Djey, et du reste de la France : Neorr, Caliope, Lameth, Kéké, Julien...

Résumé

Réactivité expérimentale au CO_2 de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris.

La séquestration géologique du CO_2 est l'une des meilleures solutions envisageable pour réduire les rejets des gaz à effet de serre (dont le CO_2) dans l'atmosphère si et seulement si l'intégrité de la couverture du réservoir est préservée sur des centaines ou des milliers d'années. Des simulations expérimentales en batch ont été réalisées afin d'observer la réactivité d'une roche de couverture argileuse et d'une roche réservoir carbonatée en présence de CO_2 à 80°C et 150°C pour une pression de 150 bar avec une eau équilibrée. Le protocole analytique mis en place a permis de comparer les roches avant et après expérimentation concluant à une réactivité très faible, centrée sur l'aluminium au niveau des phyllosilicates et sur une possible recristallisation des carbonates (calcite et dolomite). Les analyses texturales montrent que le CO_2 n'a pas d'incidence sur les propriétés d'adsorption et sur la surface spécifique. Des simulations expérimentales ont été menées sur des minéraux de références représentatifs des roches de couvertures (montmorillonite-Ca et chlorite-Mg) à 150°C avec et sans CO_2. Les montmorillonites calciques en présence de CO_2 pendant 6 mois montrent une tendance à l'incorporation d'aluminium dans l'espace interfoliaire alors que les chlorites n'ont pas réagi après un mois. L'étude des carbonates du réservoir par la microscopie confocale a permis de mettre en évidence des phénomènes de dissolution-précipitation qui n'ont cependant pas d'impact important sur la chimie ni sur la pétrophysique du réservoir. La présence de CO_2 aqueux conduit à une légère diminution de rugosité de surface des pores et l'analyse d'images confocales montrent que la porosité du calcaire oolithique de Lavoux est régi par une loi fractale. Les simulations numériques réalisées sur les minéraux de référence comme la montmorillonite calcique ou le clinochlore montrent une réactivité importante en présence de CO_2 non atteinte expérimentalement, à cause de lacunes dans les bases de données thermodynamiques (absence de montmorillonite alumineuse, cristallochimie complexe des interstratifiés) ou de la cinétique des réactions non prise en compte. Les simulations réalisées sur le Callovo-Oxfordien de l'Est du Bassin de Paris ne montrent pas de réactivité sur les minéraux majeurs de la marne argileuse confirmant les résultats obtenus en expérimentation en batch. Ce travail montre les limites de la simulation tant expérimentale que numérique pour la prédiction du comportement au long terme d'une roche de couverture.

Mots clés : CO_2, séquestration, roche de couverture, étanchéité, bassin de Paris, argile, carbonate, simulations expérimentales.

Abstract

Experimental reactivity with CO_2 of clayed caprock and carbonate reservoir of the Paris basin.

The geological sequestration of CO_2 seems to be an ideal solution to reduce the increase of greenhouse gases (of which CO_2) in the atmosphere but only if the caprock keeps its integrity for several hundreds or thousands of years. Batch experimental simulations were conducted to observe the reactivity of mineral assemblage's representative of clayed caprocks and of carbonate reservoirs with CO_2 at 80°C and 150°C for a pressure of 150 bar in presence of an equilibrated water. The analytical protocol established allowed to compare the rocks before and after experiments. It is concluded that experiments show very low reactivity for the caprock as for the reservoir rocks. Reactivity is marked by aluminium redistribution in phyllosilicates and by possible carbonate re-crystallizations. Textural analysis shows that CO_2 does not affect the properties of adsorption and the specific surface of the caprock. Experiments have been also conducted on reference minerals (Ca-Montmorillonite, Mg-Chlorite) in order to check CO_2 effect of the clay fraction at 150°C. After 6 months, Ca-Montmorillonites show the presence of Al into the interlayer space in addition to Na and Ca. Mg-chlorites do not show evidence of reactivity after one month of experiment. The study of carbonate reservoir by confocal microscopy has revealed weak phenomena of dissolution-precipitation, which have no significant impact on chemistry and petrophysics of the reservoir. Aqueous CO_2 leads to a slight decrease of pore surface roughness and image analysis shows that porosity of Lavoux limestone is governed by a fractal low. The numerical simulations carried out on reference minerals as calcium montmorillonite or clinochlore show significant reaction in the presence of CO_2, not achieved experimentally, probably due to lacunas in thermodynamic databases or the kinetics of reactions not taken into account. The simulations acquired on Callovo-Oxfordian from the Eastern part of the Paris basin do not show evidence of chemical reaction of the main mineral phases, confirming the results of batch experiments. This work points out the limit of experimental and numerical simulations to predict long-term behaviour of caprock.

Keywords: CO_2, storage, caprock, sealing, Paris basin, clays, carbonate, experimental simulations

Table des matières

REMERCIEMENTS **3**

RESUME **5**

ABSTRACT **7**

TABLE DES MATIERES **9**

LISTE DES FIGURES **13**

LISTE DES TABLEAUX **23**

I. INTRODUCTION GENERALE **25**

1 LE RECHAUFFEMENT CLIMATIQUE 25
1.1 L'effet de serre *25*
1.2 L'augmentation anthropique du CO_2 atmosphérique *27*
1.3 Les conséquences sur l'environnement *28*

2 LA SEQUESTRATION DU CO_2 29
2.1 La séquestration géologique du CO_2 ..... *29*
2.1.1 Stockage du CO_2 dans des gisements de pétrole ou de gaz naturels en fin d'exploitation 31
2.1.2 Stockage du CO_2 dans des aquifères salins profonds 34
2.1.3 Stockage du CO_2 dans des gisements de charbon inexploitables 35
2.2 Les autres solutions envisagées *37*
2.2.1 L'enfouissement océanique du CO_2 37
2.2.2 Les roches volcaniques : une technique récente 39
2.2.3 Les forêts : un puits de carbone naturel 39

3 LE DEVENIR DU CO_2 DANS UN SITE DE STOCKAGE GEOLOGIQUE 41
3.1 Les mécanismes de piégeage du CO_2 ..... *41*
3.1.1 Piégeage structural et stratigraphique 41
3.1.2 Piégeage sous forme de gaz résiduel 42
3.1.3 Piégeage par solubilité 43
3.1.4 Piégeage minéral 43
3.1.5 Piégeage hydrodynamique 44
3.2 Phénomènes d'adsorption et de migration/transport *45*
3.2.1 Mécanismes d'adsorption 45
3.2.2 Migration/transport des fluides dans le milieu poreux 46
3.3 Les différents risques de fuite *47*

4 OBJECTIFS DE L'ETUDE ET PARTENAIRES 50
4.1 Objectifs *50*
4.2 Partenaires *51*
4.3 Plan du mémoire *52*

II. TECHNIQUES PREPARATOIRES, ANALYTIQUES ET TRAITEMENTS **53**

1 CHIMIE DE LA ROCHE TOTALE ET DES SOLUTIONS 53
1.1 Analyses chimiques des roches *54*
1.2 Analyses chimiques des solutions *54*

2 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) 55
2.1 Principe de la DRX *55*
2.2 Préparation des échantillons *56*

3 INFRAROUGE (IR) 58

4 MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 59

5 MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) 61

6 MICROSONDE ELECTRONIQUE 64
6.1 Principe de la microsonde électronique *64*
6.2 Préparation des échantillons *65*

7 SPECTROSCOPIE RAMAN 65
7.1 Principe de la spectroscopie Raman *65*
7.2 Préparation des échantillons *66*

8 ETUDE PALYNOLOGIQUE 66

9 MICROSCOPIE CONFOCALE A BALAYAGE LASER 67
9.1 Principe du Confocal, acquisition d'images *67*
9.2 Préparation des échantillons *69*
9.3 Notion de porosité et de perméabilité *70*
9.4 Méthodologie du traitement des images 2D *73*
9.4.1 Quantification de la porosité effective 73
9.4.2 Typologie des porosités 74
9.5 Méthodologie du traitement des images 3D *78*
9.5.1 Le géomodeleur gOcad 78
9.5.2 Import et construction du modèle 3D 79

10 ANALYSE TEXTURALE 80
10.1 Principe *80*
10.2 Détermination de la surface spécifique *82*
10.3 Evaluation de la microporosité à l'azote *85*
10.4 Microporosité au dioxyde de carbone *86*

III. RAPPELS CRISTALLOGRAPHIQUES ET PROPRIETES DU CO_2 89

1 GENERALITES SUR LES ARGILES 89
1.1 Structure des phyllosilicates *89*
1.2 Classification des minéraux argileux *92*
1.2.1 Groupe des kaolinites et serpentines (1:1) 94
1.2.2 Groupe des pyrophyllites et du talc (2:1) 94
1.2.3 Groupe des smectites (2:1) 95
1.2.4 Groupe des vermiculites (2:1) 96
1.2.5 Groupe des micas (2:1:1) 97
1.2.6 Groupe des chlorites (2:1:1) 98
1.2.7 Les minéraux interstratifiés 100
1.3 Propriétés des argiles *101*
1.3.1 Forme et surface spécifique 101
1.3.2 Capacité de gonflement 102
1.3.3 Charge des surfaces argileuses 103

2 DIAGRAMMES D'ETUDE DES PHYLLOSILICATES 104
2.1 Diagramme Silicium vs. Charge interfoliaire (C.I.) *105*
2.2 Diagramme MR^3 vs. $2R^3$ vs. $3R^2$ *106*
2.3 Diagramme M+ vs. R^{2+} vs. 4Si *107*
2.4 Diagramme Si vs. Al vs. Mg *108*
2.5 Diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite *109*

3 LE DIOXYDE DE CARBONE (CO_2) 110
3.1 Propriétés physiques du CO_2 ..... *110*

3.2 Propriétés chimiques du CO_2 ..... *114*
3.2.1 Impact du CO_2 sur le pH de l'eau 115
3.2.2 Relation dioxyde de carbone/carbonates 117

IV. EXEMPLE DE SITE REFERENT EN MILIEU CARBONATE 119

1 LE SITE DE SAINT-MARTIN DE BOSSENAY 119
1.1 Présentation et situation géographique *119*
1.2 Description géologique des sites échantillonnés *121*

2 ECHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION DES ROCHES 125
2.1 La couverture *125*
2.1.1 Présentation des échantillons 125
2.1.2 Caractérisation de la couverture 130
2.2 Le réservoir *151*
2.2.1 Présentation des échantillons 151
2.2.2 Caractérisation du réservoir 152
2.3 Les niveaux intermédiaires *158*
2.3.1 Présentation des échantillons 158
2.3.2 Caractérisation des niveaux intermédiaires 161

3 CONCLUSION 166

V. APPROCHE EXPERIMENTALE 169

1 EXPERIMENTATIONS SUR LES ROCHES DE COUVERTURE 169
1.1 Expérimentations sur poudres en capsule d'or *169*
1.1.1 Principe expérimental 169
1.1.2 Conditions expérimentales 174
1.1.3 Analyses des échantillons après expérience 179
1.2 Expérimentations sur fragments en autoclave de 250 cm^3 ..... *202*
1.2.1 Principe expérimental 202
1.2.2 Conditions expérimentales 204
1.2.3 Analyse des échantillons après expérience 206

2 EXPERIMENTATIONS SUR DES MINERAUX DE REFERENCE 228
2.1 Expérimentations sur des montmorillonites calciques *228*
2.1.1 Conditions expérimentales 228
2.1.2 Résultats 229
2.2 Expérimentations sur des chlorites *241*
2.2.1 Conditions expérimentales 241
2.2.2 Résultats 243

3 EXPERIMENTATIONS SUR LES ROCHES DE RESERVOIR 251
3.1 Principe expérimental *251*
3.2 Conditions expérimentales *252*
3.3 Analyse des échantillons après expérience *252*
3.3.1 Etude 2D de la porosité 253
3.3.2 Etude 3D de la porosité 264

VI. DISCUSSION 273

1 EVOLUTION DES MINERAUX DE REFERENCE 273
1.1 Réactivité des smectites *273*
1.1.1 Apport des données expérimentales 273
1.1.2 Modélisation thermodynamique 275
1.2 Réactivité des chlorites *279*
1.2.1 Apport des données expérimentales 279
1.2.2 Consommation du CO_2 280
1.2.3 Modélisation thermodynamique 283
1.3 Réactivité des carbonates *286*
1.3.1 Réactivité en présence d'azote 286
1.3.2 Réactivité en milieu aquocarbonique 287

1.3.3 Apport du modèle 3D 289
1.3.4 Limites et perspectives de la méthode CSLM 291
1.3.5 Modélisation thermodynamique....295

2 EVOLUTION DES MARNES ARGILEUSES DE BURE 296
2.1 Réactivité des minéraux 298
2.1.4 Evolution de la phase fluide....303
2.2 Modélisation thermodynamique sur les marnes argileuses....308

VII. CONCLUSIONS GENERALES 311

1 REACTIVITE EXPERIMENTALE 311

2 IMPLICATIONS POUR LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE DU CO_2....313

3 PERSPECTIVES....315

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES....317

ANNEXES 333

A1 FORMULES STRUCTURALES DES POLES UTILISES DANS LES DIAGRAMMES DES ARGILES. ..333

A2 RESULTATS DES ANALYSES MET EXPRIMES EN AT%....334

A3 ARE «CAPROCKS» SAFE SEALS FOR CO_2? 345

A4 EXPERIMENTAL AGEING OF OOLITIC LIMESTONES UNDER CO_2 STORAGE CONDITIONS. PETROGRAPHICAL AND CHEMICAL EVIDENCES. 361

Liste des figures

Figure I.1 : Fonctionnement général simplifié de l'atmosphère. Les chiffres représentent la valeur moyenne annuelle, en W/m^2, de chaque flux d'énergie représenté (Jancovici, 2002). 26
Figure I.2 : Evolution de la concentration atmosphérique de CO_2 (en ppmv) et de la variation de la température moyenne du globe (en °C) au cours des 420 000 dernières années. Les données ont été mesurées indirectement sur des carottes de glace de la station russe de Vostok en Antarctique (Petit *et al.*, 1999)... 27
Figure I.3 : Schéma de principe de la séquestration géologique du CO_2. Le captage du CO_2 se fait au niveau des usines en précombustion, en postcombustion ou en oxycombustion. Le transport se fait par pipeline ou bateau des usines de production jusqu'au site de séquestration. La séquestration du CO_2 se fait par injection dans des couches géologiques profondes : réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation, aquifères salins profonds ou veines de charbon inexploitables. 30
Figure I.4 : Schéma du principe de l'injection de CO_2 dans un réservoir d'hydrocarbures en fin d'exploitation. Le CO_2 injecté pousse et se dissout dans les hydrocarbures qui sont récupérés par effet piston (récupération assistée du pétrole). 32
Figure I.5 : Schéma de fonctionnement du site pilote de Total. Le CO_2 est capté sur le site pétrochimique de Lacq et injecté dans un réservoir d'hydrocarbure à Rousse (www.total.com). 33
Figure I.6 : Schéma du principe de l'injection de CO_2 dans un aquifère salin profond. Principe du site pilote d'injection de Sleipner (Norvège). 34
Figure I.7 : Schéma du principe de l'injection de CO_2 dans une mine de charbon inexploitable. Le CO_2 remplace le méthane adsorbé à la surface du charbon permettant ainsi sa récupération (récupération assistée du méthane). 36
Figure I.8 : Schéma du principe des différentes techniques d'enfouissement océanique du CO_2. 38
Figure I.9 : Bilan global du carbone. Les flèches représentent les flux en GtC/an entre l'atmosphère et les différents réservoirs. Les flux d'origine naturelle sont en noir et les flux d'origine anthropique sont en rouge. Dans les boites, les chiffres noirs représentent la taille des réservoirs en GtC avant l'ère industrielle et les chiffres rouges dénotent les changements résultants de l'activité humaine depuis l'ère industrielle (d'après Sarmiento et Gruber, 2002). 40
Figure I.10 : Voies possibles de fuite du CO_2 injecté vers la surface (GIEC, 2005). 47
Figure II.1 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage. 60
Figure II.2 : Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission. 62
Figure II.3 : Schéma de principe du microscope confocal à balayage laser et de l'obtention d'un voxel, élément unitaire de l'image confocale (d'après Boyde, 1990). 68
Figure II.4 : Représentation schématique d'un calcaire oolithique illustrant les différents types de porosités et leurs localisations au niveau des grains ou phases de liaison. 71
Figure II.5 : Seuillage d'une image brute CSLM, binarisation et détermination de la porosité connectée par dénombrement des pixels. A partir d'une image brute CSLM (1) on obtient une image binaire (2). Le seuillage s'effectue avec le logiciel ImageJ (3) et la valeur seuil est déterminée par la dérivée seconde de l'image calculée sous IgorPro (4). 74
Figure II.6 : Principe du traitement statistique avec les différentes données obtenues via ImageJ. Les pores coupés par l'image (en rouge) ne sont pas pris en compte lors du traitement pour éviter les effets de bords (1). Schématisation des différents paramètres géométriques obtenus lors de l'analyse morphologique (2).75
Figure II.7 : Technique d'érosion-dilatation permettant l'étude de la connexion apparente des pores. Image de départ (1), image après une érosion (2), deux érosions (3), une dilatation (4) et deux dilatations (5). Les liens de connexion apparaissent en rouge et les chambres en noir (6) (méthode adaptée d'après Ehrlich *et al.*, 1984 et Van den Berg *et al.*, 2003). 76
Figure II.8 : Technique du comptage de boîtes (1) qui permet d'accéder à la dimension fractale. Une dimension fractale de 1 correspond aux contours d'un carré parfait (2). Plus la dimension fractale tend vers 2, plus la rugosité de la particule est importante. 77
Figure II.9 : Schéma de principe d'un appareil de manométrie d'adsorption 81
Figure II.10 : Exemple d'isotherme d'adsorption-désorption du type II obtenue à l'azote à 77 K par volumétrie point par point 83
Figure II.11 : Résolution graphique de l'équation BET afin d'obtenir le volume de gaz adsorbé en monocouche. La droite de régression donne les valeurs des constantes a et b permettant de résoudre l'équation BET du type $y = ax + b$. 84

Figure II.12 : Représentation schématique de la méthode du t-plot. 85
Figure II.13 : Résolution graphique de l'équation Dubinin. L'ordonnée à l'origine de la droite de régression donne accès au volume de gaz dans les micropores V_0. 86
Figure III.1 : Éléments structuraux fondamentaux des argiles : les tétraèdres (Grim, 1968). 90
Figure III.2 : Éléments structuraux fondamentaux des argiles : les octaèdres (Grim, 1968). 90
Figure III.3 : Représentation dans l'espace de l'agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1 (TO) (Grim, 1968 ; Weaver, 1989). 91
Figure III.4 : Structure des différentes familles argileuses. La distance basale varie de 7 à 14 Å selon la structure de l'argile et la nature du matériel occupant l'espace interfoliaire (Moore et Reynolds, 1989). 92
Figure III.5 : Pôles purs et intermédiaires des chlorites (naturels ou théoriques) et les substitutions les reliant entre eux. Sont représentées les substitutions de Tschermak en rouge, les substitutions di/trioctaédriques en bleu ainsi que Fe/Mg en vert. 100
Figure III.6 : Charge de surface des argiles (Schroeder, 2002). 104
Figure III.7 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) calculé sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 105
Figure III.8 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite. 106
Figure III.9 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si calculé sur 11 oxygènes (Meunier et Velde, 1989). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge. 107
Figure III.10 : Diagramme triangulaire Silicium vs. Aluminium vs. Magnésium. Les pôles chlorites sont représentés ainsi que les substitutions Tschermak et di/tri qui sont à l'origine de la grande variabilité des chlorites. 108
Figure III.11 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite calculé sur 11 oxygènes (Hower et Mowatt, 1966). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 109
Figure III.12 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone. La zone jaune représente les conditions dans lesquelles le CO_2 se trouve sous forme supercritique. La zone marron représente les conditions de pression et de température rencontrées dans les bassins à l'échelle mondiale (d'après Bachu, 2003 ; GIEC, 2005). 111
Figure III.13 : Variations de la densité du CO_2 en fonction de la pression et de la température (Bachu, 2003). 112
Figure III.14 : Variations de la viscosité du CO_2 en fonction de la température et de la pression (Bachu, 2003). 113
Figure III.15 : Variations de la solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température et de la pression (Kohl et Nielsen, 1997). 114
Figure III.16 : Dépendance du pH sur la concentration en CO_2 dans l'eau de mer. Les points orange sont des données expérimentales (Nishikawa *et al.*, 1992). 116
Figure III.17 : Proportions relatives des différentes formes du carbone inorganique dans l'eau de mer en fonction de l'acidité (pH et concentration en CO_2 atmosphérique). Si la concentration en CO_2 atmosphérique augmente, la proportion en ions carbonate va diminuer dans les océans et il sera plus difficile de former des carbonates de calcium (Buddemeier *et al.*, 2004). 118
Figure IV.1 : Carte satellite de l'est du Bassin de Paris présentant la situation géographique de Saint-Martin de Bossenay, Bure et Charmotte (© 2008 Google). En rouge est représenté le secteur d'étude sélectionné par le projet PICOREF et en bleu l'aire régionale d'étude. 120
Figure IV.2 : Coupe géologique simplifiée du bassin de Paris avec la position des réservoirs principaux recensés. Le réservoir cible du site de SMB se situe dans les carbonates du Dogger (Jurassique moyen). 121
Figure IV.3 : Carte et coupe géologique simplifiée du Bassin de Paris avec la position du site de stockage potentiel de CO_2 à SMB, du site de l'Andra à Bure et du site de Charmotte. 122
Figure IV.4 : Coupe géologique du réservoir d'hydrocarbures de SMB. La zone restreinte correspond au périmètre envisagé pour l'installation d'un pilote d'injection de CO_2 dans le bassin de Paris dans le cadre du projet PICOREF. 123
Figure IV.5 : Cartes paléogéographiques de la partie est du bassin de Paris, du Bathonien moyen au Callovien moyen (d'après Guillocheau *et al.*, 2000) et profil de dépôt sédimentaire. 124
Figure IV.6 : Macrophotographies des échantillons de SMB et de Bure étudiés lors de ce travail. 125
Figure IV.7 : Photographie des carottes d'où sont issus les échantillons SMB18-1, SMB18-2 et SMB18-3 (1). L'état de conservation des carottes est médiocre (2), on peut observer la déstructuration des échantillons suite à une longue exposition aux intempéries. 126

Figure IV.8 : Log stratigraphique du puits de forage de Saint-Martin de Bossenay SMB 18D. 127
Figure IV.9 : Log stratigraphique du forage de Bure EST 207 (d'après Rebours *et al.*, 2004). 128
Figure IV.10 : Analyse quantitative des espèces observées dans les échantillons de SMB. 129
Figure IV.11 : Photomicrographies des palynofaciès observés sur les échantillons de SMB (1). Plusieurs objets sont observables comme des Adnatosphaeridium caulleryi (2), Tubotuberella cf. vozzbennikovae (3), Ischyosporites variegatus (Couper, 1958) Schulz, 1967 (4), pollen bisaccate (5) et foraminifère pyritisé (6). MOA = matière organique amorphe ; Py = pyrite. 130
Figure IV.12 : Composition minéralogique recalculée à partir des analyses chimiques sur roche totale des échantillons de SMB et de Bure. Les résultats sont exprimés en %. 132
Figure IV.13 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de SMB et de Bure. Qz = Quartz ; Ca = Calcite ; Dol = Dolomite ; Chl = Chlorite ; K = Kaolinite ; Py = Pyrite ; Ank = Ankérite. 133
Figure IV.14 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de SMB et Bure. Il y a 3 séries de courbes : une série sur lame normale, une série à l'éthylène-glycol pour faire gonfler les argiles gonflantes et une série chauffée à 550°C pour discriminer la chlorite de la kaolinite qui disparait. 134
Figure IV.15 : Spectres IR des argiles de SMB et de Bure obtenus par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse dans le moyen infrarouge (4000 à 500 cm^{-1}). 135
Figure IV.16 : Photomicrographies obtenues au MEB à 20KeV en mode secondaire. (1) Gypse probablement dû au passage d'un fluide sur l'échantillon SMB18-2 ; (2) Pyrite recouverte de carbonates ; (3) Muscovite avec un peu de calcite ; (4) Pyrite framboïde sur l'échantillon EST16565. Ca = calcite ; Arg = argile ; Gy = gypse ; Mus = Muscovite ; Py = Pyrite. 136
Figure IV.17 : Imagerie MET sur l'échantillon SMB18-1 (1) et l'échantillon EST16565 (2). L'imagerie MET permet d'obtenir une cartographie des éléments présents sur la zone étudiée. L'association des éléments permet de déterminer la nature des minéraux présents dans la zone étudiée (par exemple la superposition du fer et du soufre indique la présence de pyrite). 138
Figure IV.18 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 139
Figure IV.19 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca). Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Les points rouges représentent les compositions moyennes des illites et des chlorites calculées à partir des données MET de l'échantillon EST16565. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; I = zone des muscovites ; II = zone des illites ; III = zone des interstratifiés illite-smectite ; IV = zone des smectites ; V = zone des kaolinites ; VI = zone des interstratifiés illite-chlorite-smectite ; VII = zone des illites et des interstratifiés illite-smectite avec un déficit de charge octaédrique ; 1 = axe de composition des interstratifiés illite-chlorite ; 2 = axe de composition des interstratifiés smectite-chlorite. 140
Figure IV.20 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite. 142
Figure IV.21 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge. 143
Figure IV.22 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 144
Figure IV.23 : Diagramme triangulaire Calcium vs. Fer+Manganèse vs. Magnésium des analyses MET des carbonates observés dans les échantillons SMB18-1, SMB18-3 et EST16565. 145
Figure IV.24 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point à l'azote à 77K pour les échantillons de SMB et de Bure. 146
Figure IV.25 : Courbes BET (a) et courbes t (b) du système EST16565/N_2 à 77 K. Seul l'échantillon EST16565 est représenté à titre d'exemple. 147
Figure IV.26 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 180 K pour les échantillons de SMB et de Bure. 148
Figure IV.27 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 273 K pour les échantillons de SMB et de Bure. 149

Figure IV.28 : Courbes de Dubinin obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 180 K (a) et 273 K (b) sur l'échantillon EST16565. 150
Figure IV.29 : Macrophotographies des échantillons des niveaux de réservoir utilisés lors de l'étude. Les deux échantillons de gauche proviennent du site de SMB. L'échantillon L15 provient de Lavoux. 151
Figure IV.30 : Log stratigraphique du puits de forage de Saint-Martin de Bossenay SMB 201. 152
Figure IV.31 : Observation d'une lame mince du calcaire oolithique de Lavoux au microscope optique en lumière polarisée analysée (1) et zoom sur le ciment syntaxial (2). Il n'y a pas de différence de contraste visible entre les trois types de carbonates en imagerie MEB (3). Observation d'une lame épaisse du calcaire oolithique au microscope optique (4). Cd = calcites non magnésiennes formant le ciment sparitique (ou drusique) ; Cs = ciment syntaxial ; Oo = oolithe (bahamite) ; Ec = Echinoderme ; V = vide (porosité). 154
Figure IV.32 : Schéma montrant la morphologie des ciments précoces en fonction du milieu de formation. A : milieu infratidal (=zone phréatique marine), ciment aragonitique fibreux à disposition régulière ; B : milieu intertidal (=zone vadose marine), ciment aragonitique fibreux à tendance microstalactitique ; C : milieu supratidal (=zone vadose marine), aragonite micritique à disposition microstalactitique associée à des particules à la partie supérieure des cavités ; D : milieu continental (=zone vadose météorique), calcite sparitique non magnésienne et silt vadose (d'après Purser, 1980). 155
Figure IV.33 : Observation du calcaire oolithique de Lavoux au microscope électronique à balayage. Cd = calcites drusique formant le ciment sparitique ; Cs = ciment syntaxial ; MiC = Micrite (microcalcites).. 156
Figure IV.34 : Photomicrographies de lame mince au microscope optique en lumière polarisée non analysée de l'échantillon K4Ca1.2v. M = matrice micritique ; Te = Textulariina (Loeblich & Tappan, 1961) ; Mi = Miliolina (Delage & Hérouard, 1896). 157
Figure IV.35 : Observation d'une lame mince en lumière polarisé analysée (1) avec la présence de « birdeyes » et en lumière polarisée non analysée (2 et 3) de l'échantillon K3Cd.2v. M = matrice micritique ; Te = Textulariina (Loeblich & Tappan, 1961) ; G = Gastropoda (Cuvier, 1797) ; B = « Birdeyes » ; Fr = fractures. 157
Figure IV.36 : Macrophotographies des échantillons des niveaux intermédiaires étudiés. 158
Figure IV.37 : Log stratigraphique du puits de forage de Charmotte CH 107D. 159
Figure IV.38 : Log stratigraphique du puits de forage de Charmotte CH 109D. 160
Figure IV.39 : Les diagrammes TiO_2 vs. Al_2O_3 et Al_2O_3/CaO vs. SiO_2 montrent une bonne corrélation entre les échantillons qui indique une augmentation de la fraction argileuse entre les roches réservoir et de couverture et une diminution de la fraction carbonatée en parallèle. 162
Figure IV.40 : Photomicrographies de lame mince en lumière polarisée analysée (1 et 2) et non analysée (3) de l'échantillon 107.1.3aV. On voit la couche foliée des coquilles de brachiopode (3). M = matrice micritique ; F = Foraminifère porcelané ; Ec = Echinoderme ; B = Brachiopode pseudo-ponctué. 163
Figure IV.41 : Photomicrographies prises au microscope optique en lumière polarisée analysée des échantillons 107.2.5 et 107.2.3aH. La dolomite se trouve sous forme des petits cristaux rhomboèdriques (1). Les bioclastes sont les mêmes que dans la lame précédente (2, 3 et 6) sauf pour la présence de bryozoaires (5) et de serpules (4). M = matrice micritique ; F = Foraminifère porcelané ; Ec = Echinoderme ; B = Brachiopode pseudo-ponctué ; Dol = dolomite ; Ra = radiole d'échinoïde ; Rh = Rhodophyte (algue rouge) ; Se = Serpule. 164
Figure IV.42 : Photomicrographies au microscope optique en lumière polarisée analysée de l'échantillon 109.3.1aV. Certaines parties de la lame présentent des bioclastes de tailles variables (1) mais souvent ce sont des bioclastes de petite taille qui sont visibles (2). M = matrice argileuse ; Ec = Echinoderme ; Bi = Bivalve ; FB = fragments de bioclastes. 165
Figure IV.43 : Photomicrographies au microscope optique en lumière polarisée analysée de l'échantillon 109.3.2cH. Les péloïdes sont majoritaires dans la roche (1) et sont cimentés par de la sparite. La présence de ciments syntaxiaux sur les échinodermes indique un épisode de cimentation précoce (2). C = ciment sparitique ; P = péloïdes ; Ec = Echinoderme ; C = ciment sparitique ; Cs = ciment syntaxial ; Ra = radiole d'échinoïde. 166
Figure V.1 : Description du dispositif expérimental utilisé pour les expérimentations sur poudre dans des capsules en or : Les capsules en or sont découpées et soudées à une extrémité ①. La roche, le CO_2 et l'eau sont alors introduits dans la capsule ②. L'autre extrémité de la capsule est soudée dans un bain d'azote liquide afin que la carboglace ne se sublime pas ③. Les capsules sont placés dans un autoclave qui est introduit dans un four ④. 170
Figure V.2 : Description du dispositif expérimental permettant de préparer l'eau expérimentale. La marne argileuse de Bure est mise dans un bécher avec 500 ml d'eau distillée ①. Le mélange est agité pendant sept jours à 80°C ②. Le mélange est ensuite centrifugé ③ et filtré ④ 171
Figure V.3 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps. Le pH reste stable entre 40 h et 170 h, autour de 6,8. 172

Figure V.4 : Evolution des concentrations en calcium et en magnésium (en $mg.L^{-1}$) dans la solution en fonction du temps. Les concentrations en calcium et en magnésium semblent tendre vers une stabilisation à partir de 50 h. 172
Figure V.5 : Photo du Snowpack connecté à une bouteille de CO_2 (1). Le CO_2 s'écoule dans le Snowpack donnant naissance à un petit palet de neige carbonique (2). 173
Figure V.6 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 80°C et localisation des conditions expérimentales pour chaque capsule. 177
Figure V.7 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 150°C et localisation des conditions expérimentales pour chaque capsule. 178
Figure V.8 : Schéma des différents scénarios expérimentaux lors de l'injection de CO_2 dans un réservoir. 179
Figure V.9 : Spectres Raman obtenus lors de l'analyse des gaz de l'expérience C150 F2. Le spectre bleu montre le résultat brut avec la présence des pics de CO_2 et de l'O_2 et N_2 de l'air. Si on soustrait la contribution de l'air, on obtient le spectre rouge où l'on observe un pic de N_2 certainement dû à une pollution lors de la soudure des tubes sous azote. 180
Figure V.10 : Diffractogrammes X obtenus sur les expérimentations à 1 mois. sc = CO_2 supercritique ; dis = CO_2 dissous ; Réf. = sans CO_2 182
Figure V.11 : Diffractogrammes X obtenus sur les expérimentations à 6 mois. sc = CO_2 supercritique ; dis = CO_2 dissous ; Réf. = sans CO_2 183
Figure V.12 : Imagerie MET sur l'échantillon de Bure après expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique (1) et après expérimentation de 14 jours à 80°C et 150 bar en domaine diphasique $CO_{2(sc)}$+$H_2O_{(l)}$ (2). Ca = calcium ; Mg = magnésium ; Si = silicium ; Al = aluminium ; Fe = fer. 184
Figure V.13 : Microphotographies obtenues au MET sur des pyrites. Pyrite oxydée en périphérie après expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique (1) et pyrite non oxydée après expérimentation de 1 mois à 80°C et 150 bar en domaine diphasique $CO_{2(sc)}$+$H2O_{(l)}$ (2). Py = pyrite 185
Figure V.14 : Microphotographie MET (1) et profil élémentaire (2) sur une pyrite oxydée en périphérie après expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique. 186
Figure V.15 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 187
Figure V.16 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf pour la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite. 188
Figure V.17 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge. 189
Figure V.18 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 190
Figure V.19 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 192
Figure V.20 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite. 193
Figure V.21 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules

structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge..... 194
Figure V.22 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 195
Figure V.23 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 196
Figure V.24 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf pour la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite..... 197
Figure V.25 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge..... 198
Figure V.26 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 199
Figure V.27 : Diagramme triangulaire Calcium vs. Fer+Manganèse vs. Magnésium des analyses MET des carbonates observés dans les échantillons avant et après expérimentation. Les résultats à 14 jours, 1 mois et 6 mois sont regroupés. 200
Figure V.28 : Image MET (1) et spectre EDX (2) d'aragonites observables dans l'expérimentation sur 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique. Ca = carbonate de calcium. 201
Figure V.29 : Photographies de l'autoclave Parr Instrument® avec sa station de régulation (1) et de la pompe d'injection de CO_2 (2)..... 202
Figure V.30 : Description du montage expérimental. Le CO_2 provenant d'une bouteille est injecté dans l'autoclave via une pompe alimentée par de l'air comprimé. L'autoclave est relié à une station de régulation puis à un ordinateur qui enregistre chaque minute la pression et la température dans l'autoclave. 203
Figure V.31 : Suivi en pression et température de l'enceinte de l'autoclave dans les trois premières heures. La puissance du four est pilotée par ordinateur de façon à atteindre le plus rapidement possible la température de consigne de l'utilisateur (150°C). 204
Figure V.32 : Suivi en pression et température de l'enceinte de l'autoclave tout au long de l'expérimentation. Au bout de 3 jours, la vanne de fuite est ouverte pour atteindre 160 bar. Le système est alors considéré en équilibre, la solubilisation du CO_2 est terminée..... 205
Figure V.33 : Photo des échantillons avant (1) et après expérience en autoclave (2). 206
Figure V.34 : Photomicrographies du précipité obtenues au microscope électronique à balayage en mode secondaire. Ca = calcite ; Dol = dolomite ; Si = silice amorphe..... 209
Figure V.35 : Spectres EDX obtenus lors de l'analyse du précipité au MEB. Spectre de la dolomite sur la silice (1) et spectre de la silice amorphe seule (2)..... 209
Figure V.36 : Spectres Raman obtenus lors de l'analyse du précipité pour des nombres d'onde compris entre 150 et 1780 cm^{-1}. Les spectres h744a et h745a indiquent la présence de silice amorphe tandis que les spectres h743a et h746a indiquent la présence de carbonates. 210
Figure V.37 : Spectres Raman des carbonates observés, comparés aux spectres de la calcite et de la dolomite pour des nombres d'onde compris entre 1070 et 1110 cm^{-1}. 211
Figure V.38 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de EST16565 avant et après expérience..... 212
Figure V.39 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de Bure avant et après expérimentation. Il y a 3 séries de courbes : une série sur lame normale, une série à l'éthylène-glycol pour faire gonfler les argiles gonflantes et une série chauffée à 550°C pour discriminer la chlorite de la kaolinite qui disparait. 213

Figure V.40 : Photomicrographies au microscope électronique à balayage de la roche après expérience. Anhydrite néoformée (1), dolomite (2) et pyrite (3). De petits oxydes de fer sont observables sur les calcites (4). (5) vue d'ensemble. Ca = calcite ; Dol = dolomite ; Anh = anhydrite ; Py = pyrite ; Arg = argile ; OFe = oxyde de fer. 214
Figure V.41 : Microcartographies minéralogiques obtenues d'après les microphotographies élémentaires réalisées par microsonde électronique de l'échantillon EST16565 avant expérimentation (1) et après expérimentation en présence de CO_2 (2 et 3). 216
Figure V.42 : Microcartographies élémentaires réalisées par microsonde électronique de l'échantillon EST16565 après expérimentation en présence de CO_2. Les répartitions de deux éléments caractéristiques des argiles sont représentées, l'aluminium (1) et le magnésium (2). 217
Figure V.43 : Photomicrographies obtenues au MET sur l'échantillon après expérience. Pyrite non oxydée (1), interstratifié illite-chlorite (2) et agrégat de kaolinites (3). Les kaolinites sont des particules très fines (on distingue la structure seulement à fort grossissement) et elles sont difficilement séparables. Py = pyrite ; ill-Chl = interstratifié illite-chlorite ; Kaol = kaolinite. 218
Figure V.44 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 219
Figure V.45 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite. 220
Figure V.46 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge. 221
Figure V.47 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 222
Figure V.48 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, obtenues par volumétrie point par point à 77K pour l'échantillon de Bure avant et après expérimentation. 223
Figure V.49 : Courbes BET (a) et courbes t (b) des systèmes EST16565/N_2 à 77 K avant et après expérimentation au CO_2. 224
Figure V.50 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 180K pour l'échantillon de Bure avant et après expérimentation. 225
Figure V.51 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 273K pour l'échantillon de Bure avant et après expérimentation. 226
Figure V.52 : Courbes de Dubinin obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 180 K (a) et 273 K (b) sur l'échantillon EST16565 avant et après expérimentation. 227
Figure V.53 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de montmorillonite avant et après expérimentations. 231
Figure V.54 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de montmorillonite avant et après expérimentations. 232
Figure V.55 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de montmorillonite avant expérimentation en présence de CO_2. Il y a trois courbes : lame normale, éthylène-glycol (EG) et chauffée à 550°C. 233
Figure V.56 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de montmorillonite après expérimentation en présence de CO_2 à 60 jours. Il y a trois courbes : lame normale, éthylène-glycol (EG) et chauffée à 550°C. 234
Figure V.57 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des montmorillonites observées dans les échantillons avant et après expérience. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 235
Figure V.58 : Diagrammes Al vs. Fe+Mg (a), Ca vs. Na (b)et C.I. vs. Al (c). Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Les expérimentations en présence de CO_2 à 60 jours se distinguent par un

enrichissement en aluminium et une diminution de la charge interfoliaire tandis que la quantité de fer et de magnésium reste inchangée. 236
Figure V.59 : Diagrammes C.I. vs. Déficit de charge octaédrique (a) et C.I. corrigé avec l'aluminium vs. Déficit de charge octaédrique (b). 238
Figure V.60 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, obtenues par volumétrie point par point à 77K pour les Ca-montmorillonites avant et après expérimentation. 239
Figure V.61 : Courbes BET (a) et courbes t (b) des systèmes Ca-Montmorillonite/N_2 à 77 K avant et après expérimentation au CO_2 pendant 15 jours. 240
Figure V.62 : Suivi en pression, température et puissance du four au début de l'expérience, lors de la montée en pression et température de l'autoclave..... 242
Figure V.63 : Suivi en pression et température de l'enceinte de l'autoclave tout au long de l'expérience. La diminution de la pression en début d'expérimentation est due à la solubilisation du CO_2 dans l'eau qui prend ici environ 2 jours. 243
Figure V.64 : Photo des échantillons de chlorite avant (1) et après expérience (2). 243
Figure V.65 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de chlorite avant et après expérience..... 245
Figure V.66 : Photos des échantillons de chlorite avant (1) et après (2) expérience prises au MEB en mode rétrodiffusé. Ces deux vues d'ensemble sont assez similaires. Dans l'échantillon vieilli, quelques chlorites sont recouvertes de petites particules de sidérite (3). Le talc est présent mais il est très difficile de le distinguer des chlorites (4). Sid = sidérite ; Chl = chlorite. 246
Figure V.67 : Spectre EDX de la chlorite comparé au spectre de la chlorite associée à une particule lourde. La différence semble indiquer la présence de sidérite. 247
Figure V.68 : Photomicrographies obtenues au MET sur des chlorites avant expérience (1) et après expérience (3). Le cliché de diffraction (2) montre que ces pyrites sont parfaitement cristallisées et le spectre EDX (4) indique que les chlorites ont une composition de clinochlore [Si_3 Al] (Al $Mg_{4,9}$ $Fe_{0,1}$) O_{10} $(OH)_8$. Chl = chlorite. 248
Figure V.69 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des chlorites observées dans les échantillons avant et après expérience. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite. 249
Figure V.70 : Diagramme triangulaire Silicium vs. Aluminium vs. Magnésium des analyses MET des chlorites observées dans les échantillons avant et après expérience. Calcul des formules structurales effectué sur 14 oxygènes. Les pôles chlorites sont représentés ainsi que les substitutions Tschermak et di/tri. Les points obtenus sur l'échantillon de Bure sont représentés à titre indicatif. 250
Figure V.71 : Schéma de principe l'autoclave IMAGES (Sterpenich *et al.*, Annexe A4). 251
Figure V.72 : Photos de l'autoclave IMAGES (1) et du système d'admission de gaz et d'eau (2)..... 252
Figure V.73 : Images 2D CSLM obtenues sur deux lames différentes (1) avant et (2) après vieillissement en présence de CO_2. La fluorescence qui apparait en jaune correspond à la porosité effective, accessible à la résine. 253
Figure V.73 : Evolution des valeurs de porosité effective (boite des écart-types : minimum maximum et moyenne ±écart-type des valeurs pour l'ensemble des images CSLM) pour les 2 expérimentations EXP01 et EXP03 et comparaison avec l'échantillon témoin EXP00..... 254
Figure V.74 : Evolution du nombre de pores (boite des écart-types : minimum maximum et moyenne ±écart-type des valeurs (barres) pour l'ensemble des images CSLM) pour les 2 expérimentations EXP01 et EXP03 et comparaison avec l'échantillon témoin EXP00. 255
Figure V.75 : Histogramme de fréquences, distribution des aires des pores dans le cas des trois échantillons avant et après vieillissement..... 256
Figure V.76 : Histogramme des fréquences relatives, distribution des aires des pores dans le cas des deux échantillons après vieillissement. Les fréquences relatives sont calculées par différence entre les fréquences caractéristiques des échantillons EXP01 et EXP03 avec celles de l'échantillon témoin EXP00. 257
Figure V.77 : Histogramme des fréquences relatives des circularités des pores pour les trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03. 258
Figure V.78 : Valeurs maximales des diamètres de Feret par ordre croissant des pores représentés pour chacune des soixante images des trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03. 259
Figure V.79 : Lois de puissance reliant l'aire au périmètre des pores dans le cas de trois exemples d'images provenant des expériences EXP00, EXP01 et EXP03. Les lois de puissance sont ajustées, leur équation est proposée, validée par un coefficient de détermination. 261

Figure V.80 : Distributions relatives des dimensions fractales D pour les trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03 ramenées à 100%. 262
Figure V.81 : Distributions relatives des connexions apparentes Z* en fonction de la porosité effective en % pour les trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03. 263
Figure V.82 : Image d'une oolithe du calcaire de Lavoux avant vieillissement (grossissement x40) obtenue parmi les 110 images acquises pour imager la porosité 3D intra oolithe (1). La zone d'étude est centrée sur le cadre de sélection dont le grossissement est proposé en (2). 265
Figure V.83 : Modèle 3D sous gOcad. (1) les points initiaux (bleus) représentent les pixels noirs des images CSLM binarisées. Chaque point correspond donc à une fluorescence et donc une porosité contrastant avec le grain oolithique. (2) principe de la constitution d'une grille régulière 3D ou Voxet sous gOcad. Trois axes u, v, w définissent la cage du Voxet et permettent d'importer les données initiales ponctuelles dans une cellule de la grille appelée Voxel. Le nombre de Voxel (nu, nv, nw) est défini pour chaque axe et respecte le pas u, v, w souhaité. (3) Voxet complet montrant l'ensemble des cellules de la grille. (4) Voxet correspondant aux données présenté en (1) et connectant les Voxels pour obtenir un rendu volumique de la porosité. 266
Figure V.84 : (1) Représentation du volume des 244 pores intra-oolithes isolés, non connectés (geobody volume μm^3) en fonction de leur numéro d'identification gOcad. 75 pores sur les 244 montrent des volumes supérieurs au volume unitaire minimal égal à 0.188 μm^3 et ont été conservés pour l'étude. (2) Voxet représentant les pores isolés et non connectés. Les couleurs des Voxels correspondent aux volumes suivant le gradient de couleur indiqué. 267
Figure V.85 : Lois de puissance reliant l'aire au volume des pores intra-oolithes dans le cas d'un échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2. 268
Figure V.86 : Loi de puissance reliant le périmètre à la surface des pores intra-oolithes sur les sections x, y et z échantillonnées sur la base du modèle 3D (échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2). 269
Figure V.87 : Connectivité équivalente Z* des pores intra-oolithes sur les sections x, y et z échantillonnées sur la base du modèle 3D (échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2) en fonction de la porosité par section (nombre de voxels). 270
Figure V.88 : Distribution des valeurs de connectivité équivalente Z* pour l'intervalle [0;1] par sections x, y et z échantillonnées sur la base du modèle 3D (échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2). Cette distribution ne prend pas en compte les valeurs de Z* supérieures à 1 correspondant à des pores isolés. 271
Figure VI.1 : Valeurs du pH calculées par le modèle CHESS pour chacun des 100 pas de l'avancée réactionnelle de l'expérimentation sur les montmorillonites-Ca en présence de CO_2 et d'eau pure à 150°C 276
Figure VI.2 : Modélisation par le logiciel CHESS de la réactivité de la montmorillonite-Ca pure à 150°C, 150 bar de CO_2 et en présence d'eau pure. 277
Figure VI.3 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 150°C et localisation des conditions expérimentales au début et en fin d'expérimentation sur les chlorites. 282
Figure VI.4 : Valeurs du pH calculées par le modèle CHESS pour chacun des 100 pas de l'avancée réactionnelle de l'expérimentation sur les chlorites en présence de CO_2 et d'eau pure à 150°C. 283
Figure VI.5 : Modélisation CHESS du comportement du clinochlore à 150°C, 150 bar de CO_2 et en présence d'eau pure. 284
Figure VI.6 : Représentations schématiques des phénomènes de dissolution et précipitation observés avant (1) et après vieillissement (2). Cd = calcites non magnésiennes formant le ciment sparitique (ou drusique) ; Cs = ciment syntaxial ; Oo = oolithe (bahamite) ; Ec = Echinoderme ; V = vide (porosité) ; D = dissolution des oolithes ; D' = puits de dissolution des calcites syntaxiales ; P = précipitation. 288
Figure VI.7 : Distribution de la taille des rayons d'accès aux pores (en µm) du calcaire de Lavoux. Nt = porosité totale ; Nl = porosité libre. 292
Figure VI.8 : Représentation schématique du phénomène interfacial entre la rétention capillaire du CO_2 dans la roche de réservoir et la roche de couverture, plus fine (argilite ou évaporite), imbibée de saumure (Pironon *et al.*, 2007). 297
Figure VI.9 : Diagramme Eh-pH du système Fe-S à 150°C pour [S] = 0,01 mol/L. 301
Figure VI.10 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 150°C et localisation des conditions expérimentales au début et en fin d'expérimentation. 306
Figure VI.11 : Suivi en pression et température de la solubilisation du CO_2 dans de l'eau pure à 150°C dans l'autoclave Parr Instrument lors d'un test d'étanchéité. La pression se stabilise à partir de 60 heures, soit 2 jours et demi. 307
Figure VI.12 : Valeurs du pH calculées par le modèle pour chacun des 100 pas de l'avancée réactionnelle de l'expérimentation sur Bure en présence de CO_2. 308

Figure VI.13 : Modélisation CHESS du comportement d'un assemblage minéralogique représentatif de la marne argileuse de Bure à 150°C, 150 bar de CO_2 et en présence d'eau pure. Le redox est fixé par le couple H_2S-SO_4^{2-}. 309
Figure VII.1 : Schéma bilan des potentielles fuites de CO_2 à travers une couverture dans le cadre d'un stockage géologique. A = diffusion de CO_2 à travers la couverture ; B = fracturation hydraulique par surpression ; C = perçage capillaire via des chemins préférentiels ; D = migration du CO_2 par des failles préexistantes et ré-ouvertes ; E = dilatation des roches de couverture et création de fractures..... 314

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quantification des risques de fuite dans le cadre de l'injection de CO2 dans un aquifère salin profond ou un réservoir d'hydrocarbures en fin d'exploitation. Les risques sont proportionnels au nombre de croix (+). 49
Tableau II.1 : Tableau présentant les différents pics de diffraction des grandes familles d'argile. 56
Tableau II.2 : Temps et profondeur de prélèvement correspondants aux tailles des particules. 57
Tableau II.3 : Classes de pores définies par rapport à l'azote. 82
Tableau III.1 : Classification des phyllosilicates (modifié d'après Besson *et al.*, 1990). 93
Tableau III.2 : Surface spécifique interne, externe et totale de certaines particules argileuses en m^2/g (d'après Van Olphen et Fripiat, 1979 ; Brindley et Brown, 1980). 102
Tableau IV.1 : Analyses chimiques sur roche totale des roches de couverture. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique. P.F. = perte au feu. 131
Tableau IV.2 : Analyses chimiques sur roche totale des roches de couverture. Dosage des éléments traces exprimé en ppm. Seuls 10 éléments sur 43 ont été reportés. 131
Tableau IV.3 : Résultats obtenus par la méthode BET et la méthode du t-plot sur les échantillons de SMB et de Bure. Les surfaces sont exprimées en $m^2.g^{-1}$. S_{BET} = surface spécifique BET ; S_{tot} = surface totale (S_μ + S_{ext}) ; S_μ = surface équivalente des micropores ; S_{ext} = surface externe (hors micropore). 148
Tableau IV.4 : Résultats obtenus par la méthode Dubinin sur les échantillons de SMB et de Bure à 180 et 273 K. Les volumes sont exprimés en $cm^3.g^{-1}$. $V_{0(gaz)}$ = volume microporeux gaz ; $V_{0(liq)}$ = volume microporeux équivalent liquide. 150
Tableau IV.5 : Analyses chimiques sur roche totale des roches du réservoir. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique. LD = limite de détection ; P.F. = perte au feu (correspond aux éléments volatils comme le CO_2 et l'eau). 153
Tableau IV.6 : Analyses chimiques sur roche totale des roches des niveaux intermédiaires. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique. LD = limite de détection ; P.F. = perte au feu (correspond aux éléments volatiles comme le CO_2) ; * = échantillon référence de couverture SMB18-2 ; ** = échantillon référence de réservoir L15. 161
Tableau V.1 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale équilibrée à 80°C. Les résultats sont exprimés en mg/L. 173
Tableau V.2 : Tableau récapitulatif des expériences menées sur 14 jours en capsule d'or. 175
Tableau V.3 : Tableau récapitulatif des expériences menées sur 30 jours en capsule d'or. 175
Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des expériences menées sur 180 jours en capsule d'or. 176
Tableau V.5 : Analyses chimiques sur les cations majeurs de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. *L'aluminium et le manganèse sont exprimés en µg/L. LD = limite de détection. 207
Tableau V.6 : Analyses chimiques sur les anions de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. *Recalculé d'après la neutralité électrique de l'eau. 207
Tableau V.7 : Analyses chimiques sur les éléments traces de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en µg/L. 208
Tableau V.8 : Résultats obtenus par la méthode BET et la méthode t-plot sur l'échantillon EST16565 avant et après expérimentation. Les surfaces sont exprimées en $m^2.g^{-1}$. S_{BET} = surface spécifique BET ; S_{tot} = surface totale (S_μ + S_{ext}) ; S_μ = surface équivalente des micropores ; S_{ext} = surface externe (hors micropore). 225
Tableau V.9 : Résultats obtenus par la méthode Dubinin à 180 et 273 K sur l'échantillon EST16565 avant et après expérimentation. Les volumes sont exprimés en $cm^3.g^{-1}$. $V_{0(gaz)}$ = volume microporeux gaz ; $V_{0(liq)}$ = volume microporeux équivalent liquide. 227
Tableau V.10 : Tableau récapitulatif des expérimentations menées sur les Ca-Montmorillonites avec une description des milieux réactionnels et des quantités de réactifs introduits. 228
Tableau V.11 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. LD = limite de détection. 229
Tableau V.12 : Analyses chimiques des anions de l'eau expérimentale après expériences. Les résultats sont exprimés en mg/L. *Recalculé d'après la neutralité électrique de l'eau. 230
Tableau V.13 : Tableau des formules structurales moyennes des montmorillonites avant et après expérimentation à l'argon et au CO_2 pendant 15 et 60 jours. 237

Tableau V.14 : Résultats obtenus par la méthode BET et la méthode t-plot sur les montmorillonites avant et après expérimentation. Les surfaces sont exprimées en $m^2.g^{-1}$. S_{BET} = surface spécifique BET ; S_{tot} = surface totale ($S_\mu + S_{ext}$) ; S_μ = surface équivalente des micropores ; S_{ext} = surface externe (hors micropore)..... 240
Tableau V.15 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. *L'aluminium est exprimé en µg/L. LD = limite de détection. 244
Tableau V.16 : Analyses chimiques sur les éléments traces de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en µg/L. LD = limite de détection. 245
Tableau V.17 : Nombre de lames épaisses réalisées et nombre d'images traitées et étudiées par CSLM pour l'ensemble des expérimentations. 254
Tableau VI.1 : Formules structurales des minéraux de la base de données utilisée pour la modélisation CHESS. 278
Tableau VI.2 : Analyses chimiques de l'eau expérimentale après expérience comparées à la composition de l'eau en début et en fin de modélisation CHESS en présence de CO_2. Les résultats sont exprimés en mg/L. ... 278
Tableau VI.3 : Tableau récapitulatif des données théoriques de solubilité, fraction molaire et volume molaire du CO_2 dans un système H_2O-CO_2 et des résultats des équations (26) et (29) pour différentes pressions. * http://www.geochem-model.org ; ** http://www.cheng.cam.ac.uk. 281
Tableau VI.4 : Formules structurales des minéraux de la base de données du code de calcul CHESS. 285
Tableau VI.5 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale avant et après expérience comparées à la composition de l'eau simulée par CHESS avant et après vieillissement en présence de CO_2. Les résultats sont exprimés en mg/L. *L'aluminium est exprimé en µg/L..... 285
Tableau VI.6 : Différentes valeurs de porosités observées dans le calcaire de Lavoux avant vieillissement par les techniques de porosimétrie mercure et de microscopie confocale au grossissement x4. Les porosités sont exprimées en %..... 291
Tableau VI.7 : Tableau bilan des résultats observés par minéral lors des expérimentations en autoclave et en capsule d'or en fonction du temps. ° hors interstratifiés, * recristallisation ou réorganisation partielle, - destabilisation, = inchangé, + précipitation. 302
Tableau VI.8 : Analyses chimiques sur les cations majeurs de l'eau expérimentale avant et après expérience recalculées en tenant compte de l'évaporation. Résultats exprimés en mg/L. 303
Tableau VI.9 : Analyses chimiques sur les anions de l'eau expérimentale avant et après expérience recalculées en tenant compte de l'évaporation. Résultats exprimés en mg/L. *Recalculé d'après la neutralité électrique de l'eau. 304
Tableau VI.10 : Bilan de l'évolution de la quantité de cations et d'anions dans l'eau après expérimentation par rapport à l'eau de départ exprimée en mmol et en mg. 305
Tableau VI.11 : Tableau récapitulatif des données théoriques de solubilité, fraction molaire et volume molaire du CO_2 dans un système H_2O-CO_2 et des résultats des équations (26) et (29) pour différentes pressions. * http://www.geochem-model.org ; ** http://www.cheng.cam.ac.uk. 306

I. Introduction générale

1 Le réchauffement climatique

Le troisième millénaire est à peine entamé que la planète est déjà confrontée à un problème majeur : le réchauffement climatique. Plusieurs causes existent qui sont actuellement discutées :

-origine naturelle, avec des variations de la distribution saisonnière et en latitude de l'énergie qui nous vient du Soleil, celles-ci étant dues aux variations de trois paramètres astronomiques : l'excentricité de l'orbite de la Terre autour du Soleil, l'inclinaison de son axe de rotation et la précession climatique (Berger & Loutre, 2004). La tectonique des plaques provoque une augmentation de la présence des aérosols d'origine volcanique dans la stratosphère ainsi qu'une variation de la répartition des masses continentales au niveau des pôles, jouant ainsi un rôle primordial sur la mise en place des périodes de glaciation (Fluteau, 2003).

-origine anthropique, avec l'augmentation de la teneur des gaz à effet de serre et des gaz halocarbonés dans l'atmosphère (Hegerl *et al.*, 1997 ; GIEC, 2007). L'explosion des activités industrielles est considérée comme étant la cause principale du réchauffement climatique actuel par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du climat (GIEC), même si certaines voix s'élèvent contre cette vision (Khilyuk et Chilingar, 2006).

1.1 L'effet de serre

Pour comprendre le réchauffement climatique, il faut déjà définir ce qu'est l'effet de serre. C'est un phénomène naturel issu du rayonnement solaire qui traverse l'atmosphère pour réchauffer la surface du globe puis qui est réfléchi sous forme de rayonnement infrarouge de grande longueur d'onde pour être renvoyé dans l'espace (Figure I.1). Les gaz à effet de serre, présents dans l'atmosphère, sont transparents

pour la lumière visible mais fortement « opaques » aux rayons infrarouges qui sont émis par la Terre. L'absorption des infrarouges par les gaz à effet de serre limite la dissipation de la chaleur et augmente la température à la surface de la Terre. Sans ces gaz, la température de la Terre chuterait à -18°C et peu d'eau serait sous forme liquide. En moyenne, le bilan radiatif de la Terre est nul, c'est-à-dire que l'énergie reçue par la Terre est à peu près égale à l'énergie renvoyée dans l'espace, ce qui permet d'obtenir une température moyenne sur la surface de la Terre d'environ 14°C.

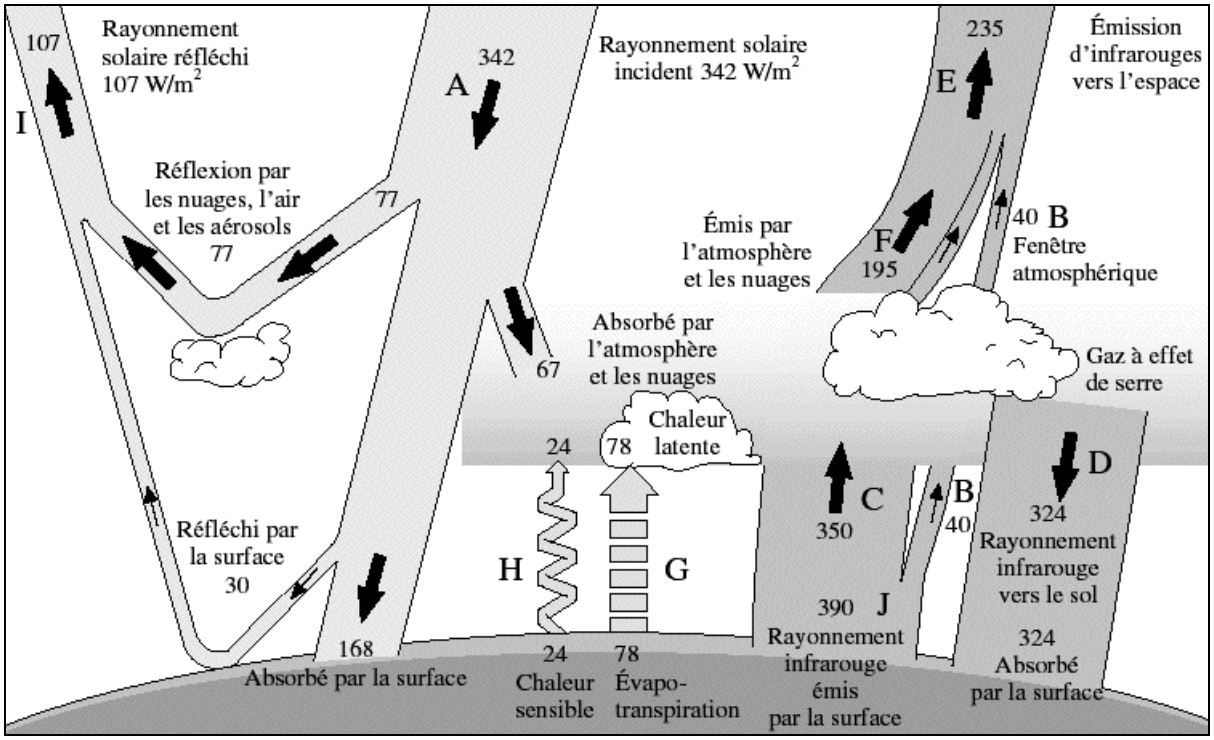

Figure I.1 : Fonctionnement général simplifié de l'atmosphère. Les chiffres représentent la valeur moyenne annuelle, en W/m^2, de chaque flux d'énergie représenté (Jancovici, 2002).

Le principal gaz à effet de serre est la vapeur d'eau responsable d'environ 55% de l'effet de serre. La quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère est régulée par la température de l'air à la surface du sol. L'avantage est qu'il ne s'accumule pas dans l'atmosphère, il retombe sous forme de pluies. Les autres gaz sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ozone troposphérique (O_3) et les gaz halocarbonés comme les chlorofluorocarbones (CFC) et ses substituts (hydrofluorocarbures (HFC), perfluorocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF_6)) issus uniquement de l'activité anthropique (GIEC, 2007).

1.2 L'augmentation anthropique du CO_2 atmosphérique

Même si les phénomènes naturels peuvent expliquer en grande partie l'augmentation de la température du globe depuis le début du XIXème siècle, les données scientifiques et les simulations, compilées par le Groupe d'experts Intergouvernementaux sur l'Évolution du Climat (GIEC), montrent que c'est l'activité humaine qui est la cause principale du réchauffement climatique depuis 50 ans (Tett *et al.*, 1999 ; Stott *et al.*, 2001 ; GIEC, 2007). Ces auteurs considèrent que l'activité industrielle, grande consommatrice des énergies fossiles, est responsable de l'augmentation de la teneur des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et plus particulièrement de celle du dioxyde de carbone avec une augmentation de 80% des rejets mondiaux entre 1970 et 2004 (GIEC, 2007). La concentration atmosphérique de CO_2 de 387 ppm en 2007 a largement dépassé l'intervalle de variation naturelle des 420 000 dernières années (Figure I.2), où les maximums enregistrés ne dépassent pas les 290 ppm.

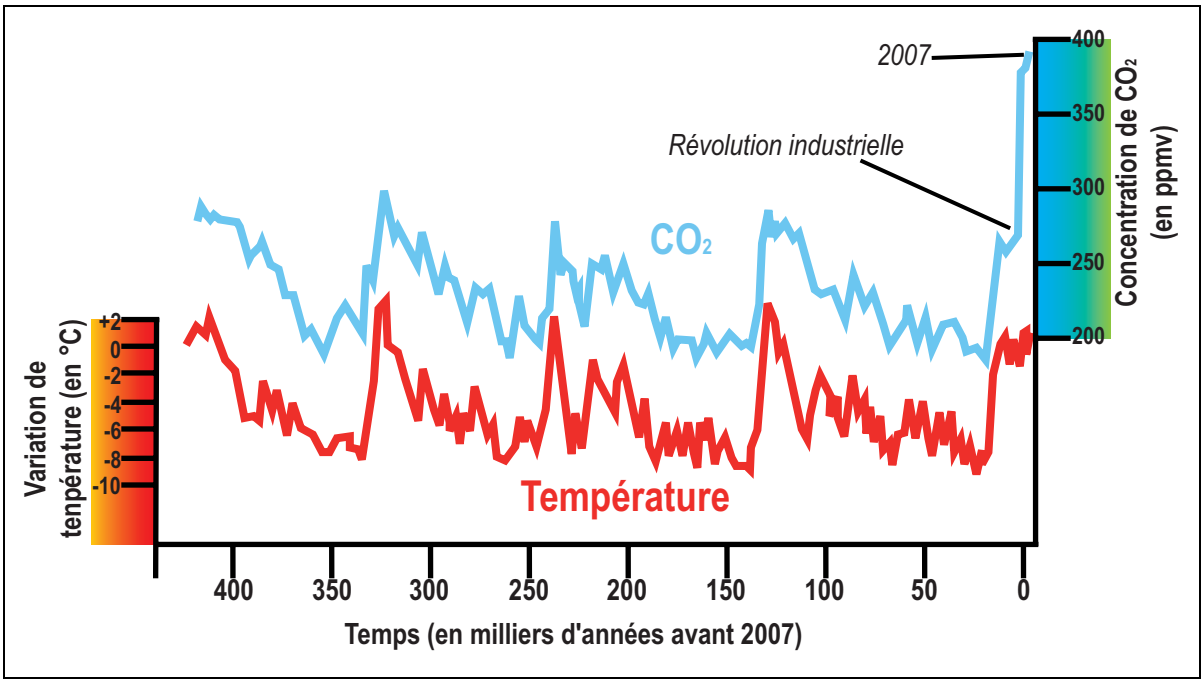

Figure I.2 : Evolution de la concentration atmosphérique de CO_2 (en ppmv) et de la variation de la température moyenne du globe (en °C) au cours des 420 000 dernières années. Les données ont été mesurées indirectement sur des carottes de glace de la station russe de Vostok en Antarctique (Petit *et al.*, 1999).

De plus, des simulations effectuées par le SRES (Special Report on Emissions Scenarios) de l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) montrent que les émissions mondiales de gaz à effet de serre (en équivalent CO_2) augmenteront de 25 à 90% entre 2000 et 2030 (SRES, 2000). Les scénarios les plus catastrophiques évoquent un réchauffement global compris dans un intervalle de températures allant de 1,4°C pour les plus optimistes à 5,8°C d'ici 2100. Si toutes les ressources de combustibles fossiles connues (environ 4000 GtC) sont consommées, la concentration en CO_2 dans l'atmosphère pourrait atteindre les 1000 ppm (Lenton et Cannell, 2002). Ce scénario est exacerbé par le fait que la période interglaciaire actuelle devrait durer plus longtemps que les précédentes, avec une insolation presque constante (Berger, 2006).

D'autres scénarios tiennent compte des actions significatives de réduction de l'émission de gaz à effet de serre (comme le stockage géologique du CO_2) et de la stabilisation de sa concentration dans l'atmosphère au niveau de l'an 2000 soit environ 370 ppm. Ces autres scénarios, vers lesquels on se dirige, sont plus optimistes car ils limitent l'augmentation globale de la température entre 1,2 à 2,3°C d'ici 2100 (GIEC, 2007 ; Hansen, 2003).

1.3 Les conséquences sur l'environnement

L'augmentation incessante de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, et donc de la température, n'est pas sans conséquences pour les systèmes naturels physiques ou biologiques.

De nombreux écosystèmes seront sûrement très perturbés par la combinaison sans précédent de changements climatiques, de perturbations connexes (sécheresses, acidification des océans, inondations, feux incontrôlés, insectes…) et d'autres facteurs de changements à l'échelle mondiale (GIEC, 2007). Les écosystèmes terrestres seront touchés par le réchauffement climatique avec notamment la disparition de certaines espèces déjà menacées (Petit, 2001). Le niveau des mers à augmenté de 10 à 20 cm au cours du XXème siècle avec le recul des glaciers, la diminution des calottes glaciaires et la dilatation thermique de l'eau. L'environnement marin littoral sera probablement atteint par un accroissement de la

surface marine, par une acidification de l'eau de mer et par une augmentation de la température de l'eau (Laubier, 2003). Les inondations côtières, liées aux tempêtes de plus en plus nombreuses et violentes provoqueront une intrusion d'eau salée dans les sources d'eau douce provoquant à long terme une pénurie d'eau potable qui serait très préjudiciable aux populations vivant dans des zones sensibles (delta, côte…). Les variations de températures accompagnées par des vagues de froid auront un impact sur la santé des populations : intensification de la malnutrition, augmentation du nombre de décès, de maladies et des accidents dus à des événements météorologiques catastrophiques… (Petit, 2001). La canicule de 2003 est un bon exemple de ce que nous réserve l'avenir. De tels événements risquent de se reproduire plus régulièrement et sur de plus longues durées.

Quoi qu'il en soit (que le CO_2 soit responsable ou non du réchauffement), nous ne connaissons pas précisément les conséquences de l'accroissement du CO_2 atmosphérique et il parait alors raisonnable de vouloir réduire les émissions de CO_2 dans l'atmosphère.

2 La séquestration du CO_2

Il existe plusieurs options de réduction des rejets de CO_2, mais la meilleure stratégie est la combinaison d'actions politiques et du développement des technologies favorisant : la maîtrise de la demande en énergie, l'utilisation d'énergies renouvelables (géothermie, éolienne, biomasse, énergie solaire), l'utilisation d'énergies alternatives au pétrole (hydrogène, éthanol…), la conservation des stocks de carbone existant, la séquestration biochimique, biologique ou géologique (Stangeland, 2007).

2.1 La séquestration géologique du CO_2

La séquestration géologique du CO_2 semble être la plus prometteuse des stratégies de réduction des émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Ce processus consiste à capter le CO_2 produit par les industries, à le transporter via des pipelines

ou des bateaux sur un site de stockage et à l'injecter dans des formations géologiques profondes afin de l'isoler définitivement de l'atmosphère (Figure I.3). Il s'agit d'enfouir le CO_2 dans des réservoirs poreux et perméables recouverts par une couverture très peu perméable et à des profondeurs supérieures ou égales à 800 m, où le CO_2 se trouvera sous sa forme la plus dense (Holloway, 1997). Dans ces conditions de température et de pression (T > 31°C et P > 73,4 bar), le CO_2 est dans un état supercritique dans lequel sa densité est 50 à 80% moins importante que la densité de l'eau (cf. partie III.3). Le CO_2 injecté peut ainsi remonter au sommet du réservoir pour s'accumuler sous la roche de couverture (Pironon *et al.*, 2007).

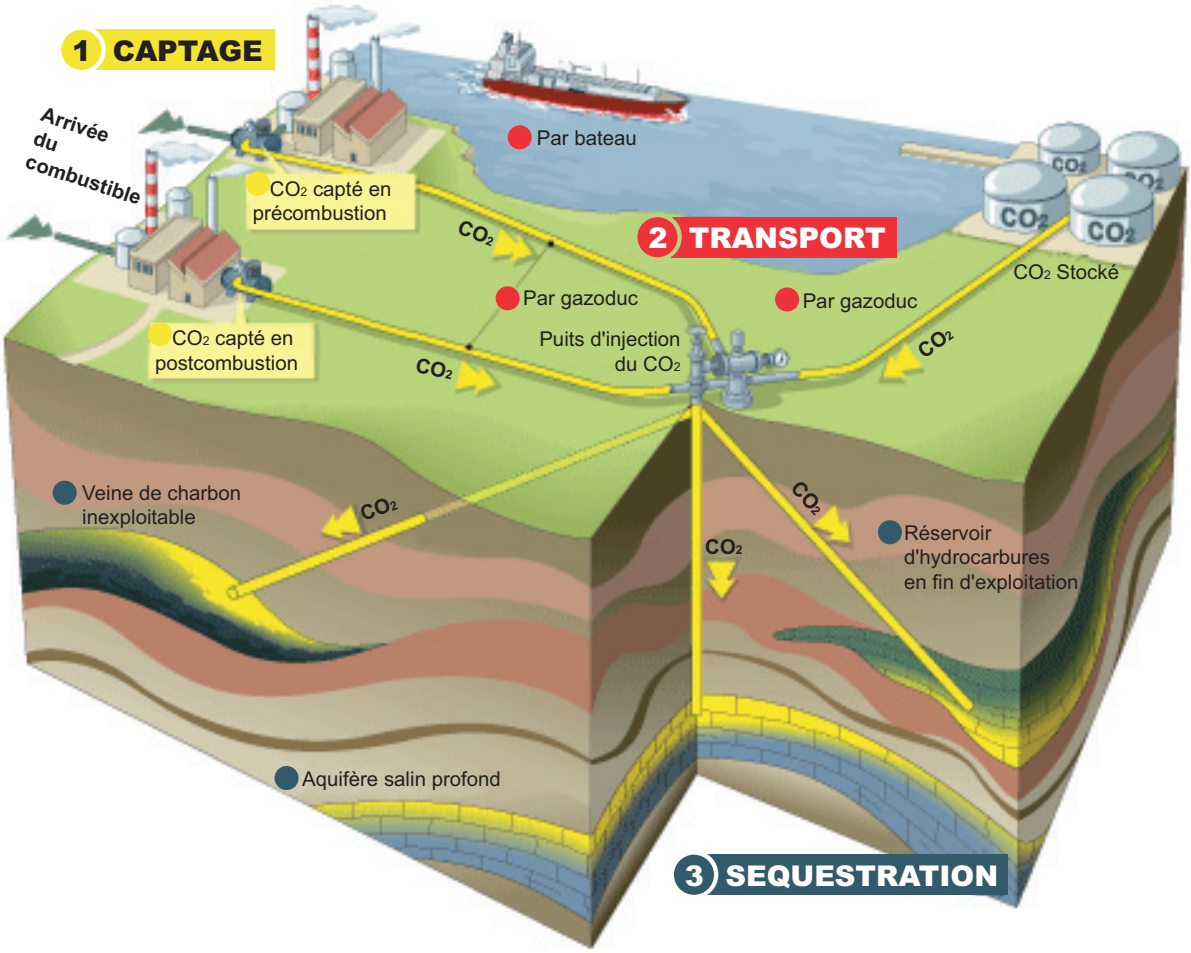

Figure I.3 : Schéma de principe de la séquestration géologique du CO_2. Le captage du CO_2 se fait au niveau des usines en précombustion, en postcombustion ou en oxycombustion. Le transport se fait par pipeline ou bateau des usines de production jusqu'au site de séquestration. La séquestration du CO_2 se fait par injection dans des couches géologiques profondes : réservoirs d'hydrocarbures en fin d'exploitation, aquifères salins profonds ou veines de charbon inexploitables.

Le réservoir géologique doit répondre à certaines conditions : les capacités de stockage doivent être importantes, la durée de vie du réservoir doit excéder les centaines d'années, le réservoir doit être accessible géographiquement afin de le combiner avec les industries productrices de CO_2, il doit être économiquement viable… (Bachu, 2002 ; Damen *et al.*, 2005). Le véritable avantage de la séquestration géologique est sa capacité de stockage qui est supérieure à l'émission de CO_2 prévue ces 50 prochaines années selon l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA, 2001).

Il est évident que le piégeage géologique ne résoudra pas à lui tout seul le problème de l'augmentation de la teneur en CO_2 atmosphérique (Pacala et Socolow, 2004). La plupart des programmes de Recherche & Développement en cours sur le domaine de la séquestration géologique du CO_2 portent sur trois grands types de stockage que sont : les gisements de pétrole ou de gaz naturel épuisés ou en fin d'exploitation, les aquifères salins profonds et les gisements de charbon non exploitables (Hitchon *et al.*, 1999 ; Jean-Baptiste et Ducroux, 2003 ; Gale, 2004).

2.1.1 Stockage du CO_2 dans des gisements de pétrole ou de gaz naturels en fin d'exploitation

Les champs d'hydrocarbures (pétrole et gaz naturel) sont des réservoirs qui ont piégé hermétiquement des liquides ou des gaz pendant plusieurs millions d'années grâce à une couverture imperméable. Après des années d'exploitation, les gisements presque épuisés ou économiquement plus viables peuvent devenir de bons candidats pour la séquestration du CO_2. Les avantages de tels réservoirs sont nombreux, allant de la connaissance parfaite du site due à son exploitation (coûts d'exploration quasi nuls) jusqu'à la récupération assistée du pétrole, appelée couramment « CO_2-EOR » pour Enhanced Oil Recovery en anglais (GIEC, 2005). En effet, dans la plupart des champs pétroliers, seule une portion du pétrole en place est récupérée avec les méthodes d'extraction conventionnelles. La dissolution d'une partie du CO_2 dans l'huile va pouvoir diminuer la viscosité du pétrole et faciliter son extraction (Figure I.4). La production de pétrole peut typiquement augmenter de 10 à 15% lors de la mise en place d'un tel système. Si le CO_2 produit par les usines

productrices d'énergie est utilisé pour permettre la récupération assistée du pétrole, cela pourrait avoir un impact positif sur les coûts de stockage du CO_2 qui restent à l'heure actuelle très élevés (DeMontigny *et al.*, 1996). Cependant il y a quelques inconvénients majeurs avec ce type de réservoir comme les risques de fuite par les puits d'extraction de pétrole abandonnés (Nordbotten et al., 2005).

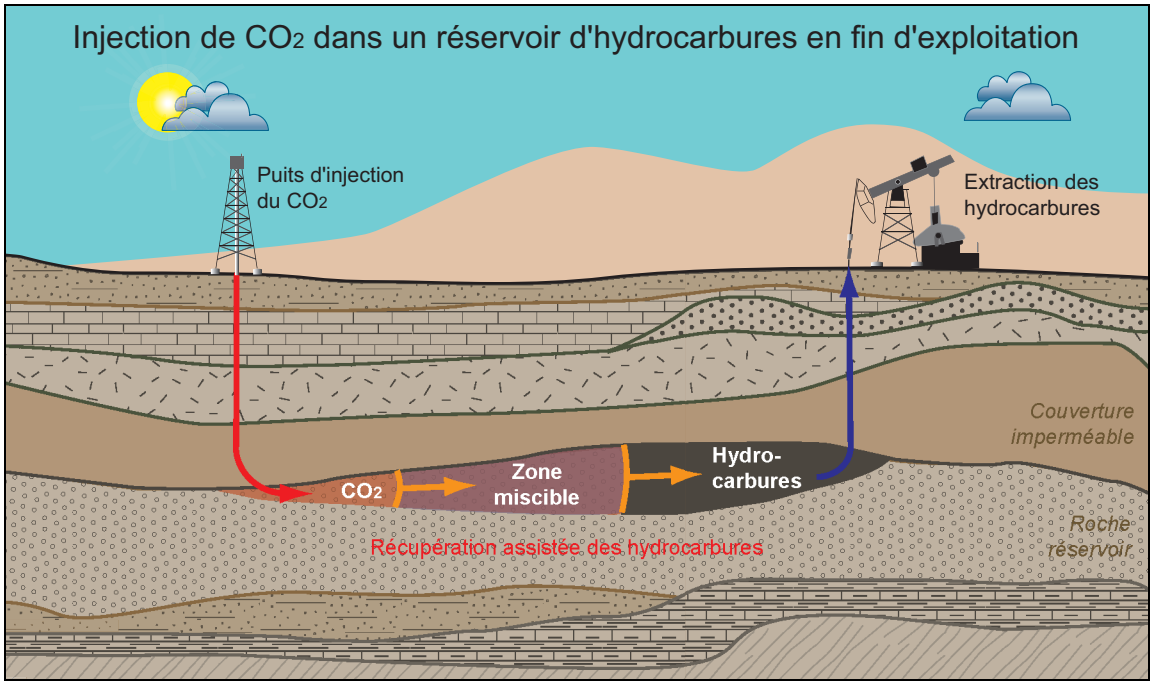

Figure I.4 : Schéma du principe de l'injection de CO_2 dans un réservoir d'hydrocarbures en fin d'exploitation. Le CO_2 injecté pousse et se dissout dans les hydrocarbures qui sont récupérés par effet piston (récupération assistée du pétrole).

Des sites pilotes existent déjà pour ce type de stockage. Par exemple, la société PanCanadian Resources (aujourd'hui EnCana Resources) a lancé en 2000 une opération d'injection de CO_2 à Weyburn (http://www.ptrc.ca), Saskatchewan (Canada) d'une durée de 25 ans dans le cadre d'un projet de récupération assistée du pétrole (Bamhart et Coulthard, 1995). Le CO_2, issu d'une usine de gazéification située à Beulah, Dakota du Nord (USA), est acheminé par gazoduc sur 330 km de distance pour être injecté dans les champs pétroliers de Weyburn (Steeneveldt *et al.*, 2006). Chaque année, 1,2 million de tonnes de CO_2 sont injectées. Dans ce type de stockage, 50 à 67% du CO_2 injecté ressort avec le pétrole produit (Bondor, 1992), il est donc récupéré et réinjecté dans le gisement. Au final seul 30% du CO_2 sera

stocké définitivement dans le réservoir lors de l'injection (Gunter *et al.*, 2000). Des études de suivi du site de stockage et des interactions fluide-roche se poursuivent afin de valider cette méthode (Emberly et al. 2005), mais tous les pétroliers regardent de très près les avancées dans ce domaine, car avec l'augmentation constante du prix du baril de pétrole ces dernières années, certains vieux gisements pourraient redevenir économiquement intéressants et relancer ainsi leur production via la récupération assistée.

Total a mis en place le premier site pilote de stockage de CO_2 français qui sera mis en service fin 2008 (http://www.total.com). Le projet vise à capter les émissions de CO_2 de la centrale utilisée sur le site du gisement de gaz de Lacq et à injecter ce CO_2 à 4 500 m de profondeur dans un réservoir de gaz en fin d'exploitation situé à Rousse (Figure I.5). Des gazoducs permettent de transporter le gaz d'un site à l'autre. Ce pilote constitue un projet de taille unique en oxycombustion de combustibles gaz et liquide et devrait permettre de stocker environ 150 000 tonnes de CO_2 en 2 ans.

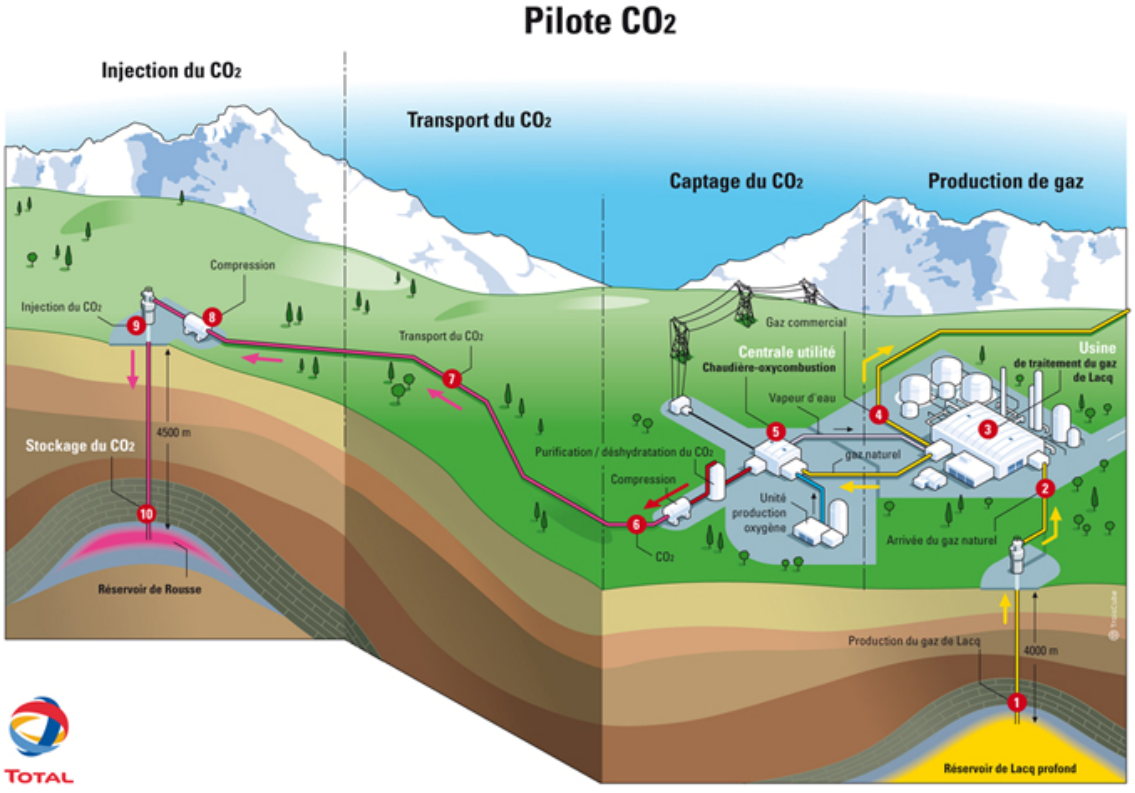

Figure I.5 : Schéma de fonctionnement du site pilote de Total. Le CO_2 est capté sur le site pétrochimique de Lacq et injecté dans un réservoir d'hydrocarbure à Rousse (www.total.com).

2.1.2 Stockage du CO_2 dans des aquifères salins profonds

La séquestration géologique du CO_2 dans des aquifères salins profonds est certainement la méthode la plus prometteuse en termes de capacité de stockage et de durée de vie du site (Gale, 2004). Le principe est d'injecter le CO_2, avec des techniques similaires à celles utilisées lors de l'injection dans des réservoirs d'hydrocarbures, dans un aquifère profond contenant de l'eau salée impropre à la consommation humaine (Figure I.6). Le CO_2 va être stocké par dissolution dans l'eau de l'aquifère et dans certaines formations, il pourrait réagir lentement avec les minéraux pour former des carbonates, ce qui permettrait sa stabilisation et son stockage définitif (Ennis-King et Paterson, 2002 ; Gale, 2004). La capacité ultime de séquestration de CO_2 dans un aquifère est la différence entre la capacité totale de CO_2 à saturation et la quantité de carbone inorganique déjà en solution. Elle dépend de la température, de la pression et de la salinité de l'eau de formation (Bachu et Adams, 2003). Les capacités de stockage à l'échelle mondiale sont très incertaines allant de 1 000 Gt pour les estimations les plus basses, jusqu'à 10 000 Gt pour les plus optimistes (GIEC, 2005).

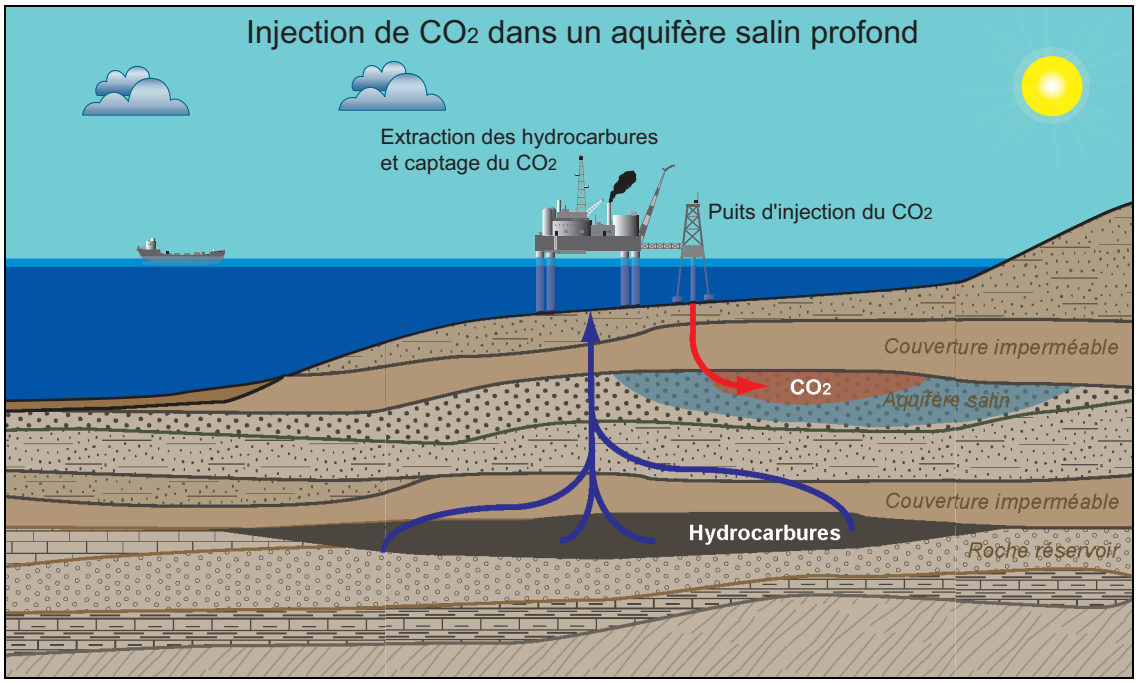

Figure I.6 : Schéma du principe de l'injection de CO_2 dans un aquifère salin profond. Principe du site pilote d'injection de Sleipner (Norvège).

Cette méthode est en cours d'expérimentation sur le site pilote de Sleipner (http://www.statoilhydro.com) en mer du Nord depuis octobre 1996 (Kongsjorden *et al.*, 1997 ; IEA, 2001 ; Torp et Gale, 2004). Du gaz naturel, situé à 3 500 m de profondeur, est extrait par la plateforme offshore de Sleipner et appauvri en CO_2 (passant de 9% à 2,5%) pour pouvoir être transporté et utilisé à des fins commerciales. Le surplus de CO_2 (environ 1 million de tonnes par an) est quant à lui, réinjecté dans un aquifère salin à 1 000 m sous le niveau de la mer, dans la formation d'Utsira (Kongsjorden *et al.*, 1997).

Ce site pilote doit permettre aux scientifiques de mieux comprendre le devenir du CO_2 dans une zone d'injection afin de modéliser les migrations de CO_2 et de simuler l'étanchéité et la durabilité du site. Le projet SACS (Saline Aquifer CO_2 Storage) a été lancé en 1998 afin de suivre l'évolution du site de stockage et du CO_2 (Torp et Gale, 2004) en récoltant les données et en modélisant le système afin d'évaluer l'impact géochimique du CO_2 sur les roches réservoirs et sur l'intégrité des roches de couverture (Gaus et al., 2005 ; Bickle *et al.*, 2007). Plusieurs tests de suivi du CO_2 ont donc été effectués avec des campagnes de sismique 3D qui ont permis la caractérisation géologique du site ainsi qu'une simulation de la migration du gaz au sein du réservoir (Arts *et al.*, 2004 ; Chadwick *et al.*, 2004). Ces méthodes sont importantes car elles peuvent prévenir une éventuelle fuite et permettent de découvrir la position de potentiels sites de stockage à travers les formations mondiales (Chadwick *et al.*, 2004). D'autres sites de stockage en aquifère vont voir le jour dans les prochaines années comme au Japon ou en Allemagne (Zwingmann *et al.*, 2005 ; Kreft *et al.*, 2007).

2.1.3 Stockage du CO_2 dans des gisements de charbon inexploitables

Une autre solution est de stocker le CO_2 dans des mines de charbon non viables économiquement ou trop profondes pour pouvoir être exploitées (Byrer et Guthrie, 1998). Le gisement doit répondre à certaines caractéristiques pour être utilisé dans le cadre d'une séquestration de CO_2 (Gale et Freund, 2001). Il doit être caractérisé par une perméabilité de 1 à 5 mD, ne pas avoir de failles qui permettent

une fuite vers la surface du CO_2 ou avoir une saturation de gaz élevée par exemple. Le gisement de charbon doit être à une profondeur approximative de 900 m, à laquelle le dioxyde de carbone se retrouve sous forme supercritique (Bachu, 2007). L'étude des propriétés adsorbantes du charbon a montré que l'injection de CO_2 dans ces formations facilitait et améliorait le rendement de l'extraction de méthane naturellement présent (Figure I.7) car le CO_2 prend en partie (2 pour 3) la place du méthane adsorbé. Cette méthode est appelée « CO_2-ECBM » pour Enhanced Coal Bed Methane en anglais (Gunter *et al.*, 1997a).

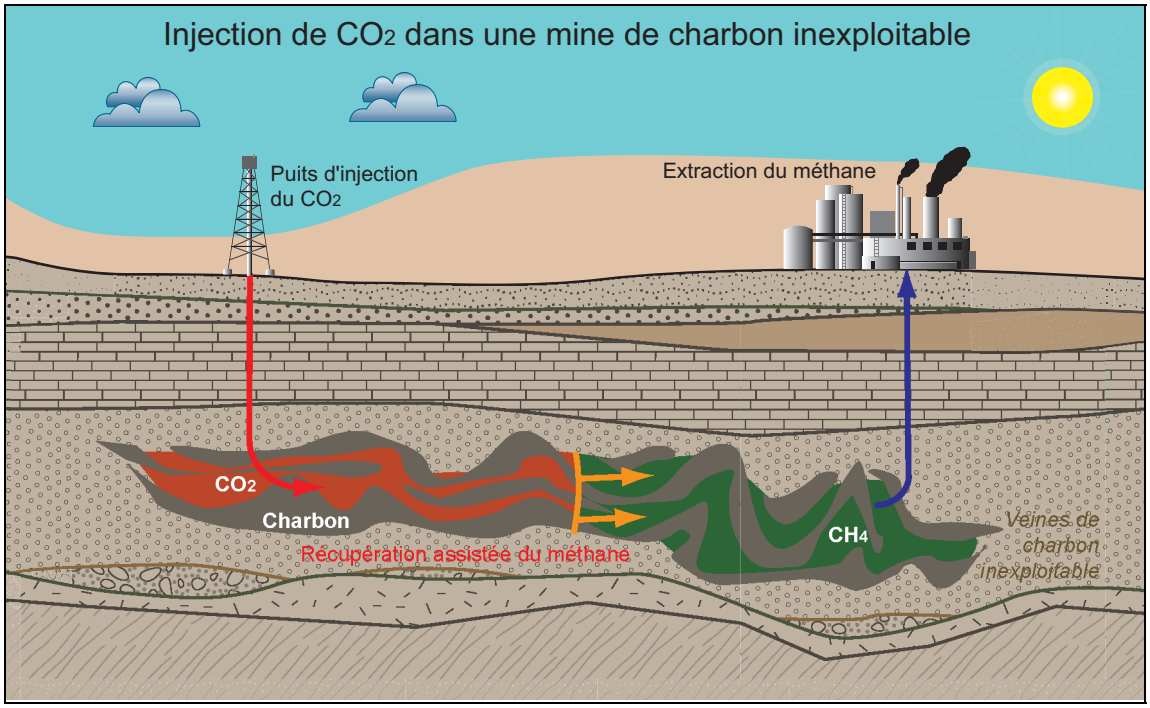

Figure I.7 : Schéma du principe de l'injection de CO_2 dans une mine de charbon inexploitable. Le CO_2 remplace le méthane adsorbé à la surface du charbon permettant ainsi sa récupération (récupération assistée du méthane).

Les études actuelles portent principalement sur la perméabilité à long terme de tels sites (intégrité de la couverture) ainsi que sur les phénomènes de sorption préférentielle du charbon entre le CO_2 et le CH_4 (Bush *et al.*, 2003 ; Fokker et Van der Meer, 2004). Cependant, les capacités de stockage dans ces sites restent faibles (environ 20 Gt) par rapport à celle des aquifères (Gale, 2004 ; GIEC, 2005).

Le projet européen RECOPOL (http://recopol.nitg.tno.nl) veut démontrer que la séquestration de CO_2 dans des veines de charbon peut se faire au niveau de

l'Europe. Le premier site pilote européen pour ce type de séquestration a été développé dans le bassin du Silésien supérieur en Pologne à l'été 2003 (Pagnier *et al.*, 2005). Depuis les premières injections de CO_2 en juillet 2005, 760 tonnes de CO_2 ont été injectées. Cependant, le renouveau de l'exploitation charbonnière limite fortement le potentiel de séquestration des veines de charbon.

2.2 Les autres solutions envisagées

La séquestration géologique est certainement la meilleure solution pour réduire les émissions de CO_2 dans l'atmosphère mais ce n'est pas la seule envisagée. D'autres techniques plus ou moins viables sont en cours d'étude comme l'enfouissement océanique du dioxyde de carbone, la séquestration dans des basaltes ou la carbonatation industrielle… (Gunter *et al.*, 1998). C'est la synergie de toutes ces techniques qui permettra de réduire significativement les émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Quelques solutions sont abordées dans ce chapitre.

2.2.1 L'enfouissement océanique du CO_2

La capacité d'absorption du CO_2 par les océans est importante malgré la forte concentration de carbone naturellement présente sous forme d'ions carbonates et bicarbonates, mais la vitesse de ce phénomène d'absorption, qui prend des centaines voire des milliers d'années, est beaucoup plus lente que la vitesse des rejets de CO_2 d'origine anthropique (Murray et Wilson, 1997). Si les échanges de CO_2 entre l'atmosphère et les eaux superficielles sont des processus très rapides, les échanges entre les eaux océaniques profondes et les eaux superficielles via la thermocline (couche de transition thermique rapide entre les eaux superficielles et les eaux profondes) se font sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine ou du millier d'années. Le principe de l'enfouissement océanique du CO_2 est d'accélérer ce phénomène en injectant directement le CO_2 en profondeur, sous la thermocline (Jean-Baptiste et Ducroux, 2003 ; GIEC, 2005).

Plusieurs méthodes sont à l'étude (Figure I.8) :

- largage de blocs de neige carbonique par des bateaux. Le CO_2 doit couler rapidement et se dissoudre dans les couches profondes (Nakashiki et Hikita, 1995 ; Nakashiki *et al.*, 1996).

- injection de CO_2 liquéfié dans les fosses océaniques formant des « lacs de CO_2 stables » (Oshumi, 1995).

- dispersion en profondeur du CO_2 par des bateaux ou des pipelines (Liro et al., 1992 ; Haugen et Drange, 1992). Aujourd'hui, c'est la seule solution parmi les trois citées qui est techniquement et économiquement envisageable.

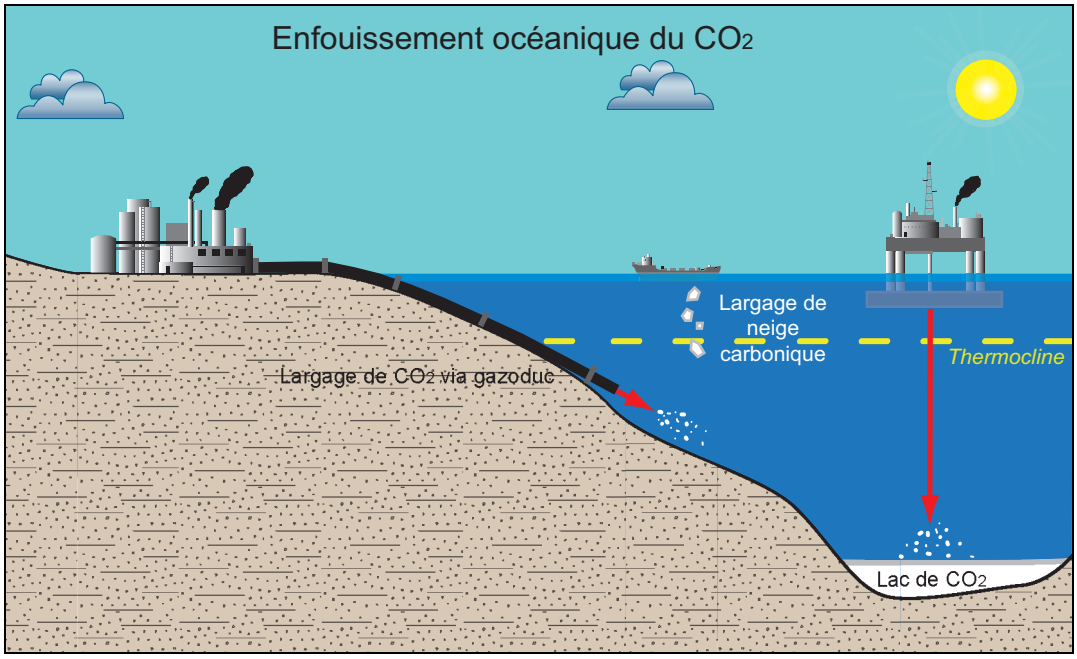

Figure I.8 : Schéma du principe des différentes techniques d'enfouissement océanique du CO_2.

Cependant, les simulations sur l'enfouissement océanique du CO_2 effectuées montrent que 50% du CO_2 injecté se retrouverait dans l'atmosphère au bout de 500 ans (Jean-Baptiste *et al.*, 2001). De plus, l'acidification des eaux aurait un impact environnemental négatif vis-à-vis de l'écologie marine (GIEC, 2005 ; Seibel et Walsh, 2001). En raison de ces incertitudes scientifiques, le stockage du CO_2 dans les océans n'est pas encore une option envisageable aujourd'hui (Jean-Baptiste et Ducroux, 2003).

2.2.2 Les roches volcaniques : une technique récente

Des études récentes ont montré que du dioxyde de carbone injecté dans des basaltes pouvait interagir avec les minéraux pour former des carbonates. De nombreuses coulées de laves sont poreuses et perméables à leur sommet suite au dégazage du magma et ont donc une capacité de stockage de CO_2 assez importante. Les couches sédimentaires peu perméables au dessus des coulées basaltiques constituent une couverture effective en laissant le temps aux réactions de minéralisation de se produire. Cette minéralisation carbonatée séquestre de manière permanente et sûre le CO_2 (McGrail *et al.*, 2006). Les expériences en laboratoire confirment la relative rapidité des réactions chimiques du CO_2 dans les basaltes. Le processus utilise de l'eau avec du bicarbonate et du sel mélangés avec des minéraux susceptibles de réagir comme l'olivine Mg_2SiO_4 ou la serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Le gaz carbonique dissous dans ce mélange va provoquer une dissolution des minéraux et la précipitation de carbonates de magnésium $MgCO_3$. Les résultats optimum ont été obtenus en utilisant une serpentine chauffée composant 15% du mélange eau-minéral et une forte pression partielle de CO_2 d'environ 187 bars, le tout chauffé à 155°C (O'Connor *et al.*, 2002). Les calculs montrent que la vitesse de réaction est suffisante pour faire de l'injection de CO_2 dans un réservoir basaltique. Si les résultats des futurs sites pilotes sont viables, la majeure partie des grandes provinces basaltiques comme les trapps (vastes plateaux continentaux constitués d'épais dépôts de roches basaltiques), notamment présents aux États-Unis (Lac Supérieur) et en Inde (trapps du Deccan), seraient alors un apport supplémentaire aux options de stockage de CO_2 dans des régions où les autres techniques sont inexistantes ou limitées (McGrail *et al.*, 2006)

2.2.3 Les forêts : un puits de carbone naturel

Pour situer la contribution des écosystèmes terrestres à la séquestration du carbone, on peut rappeler les éléments du bilan global du carbone (Figure I.9).

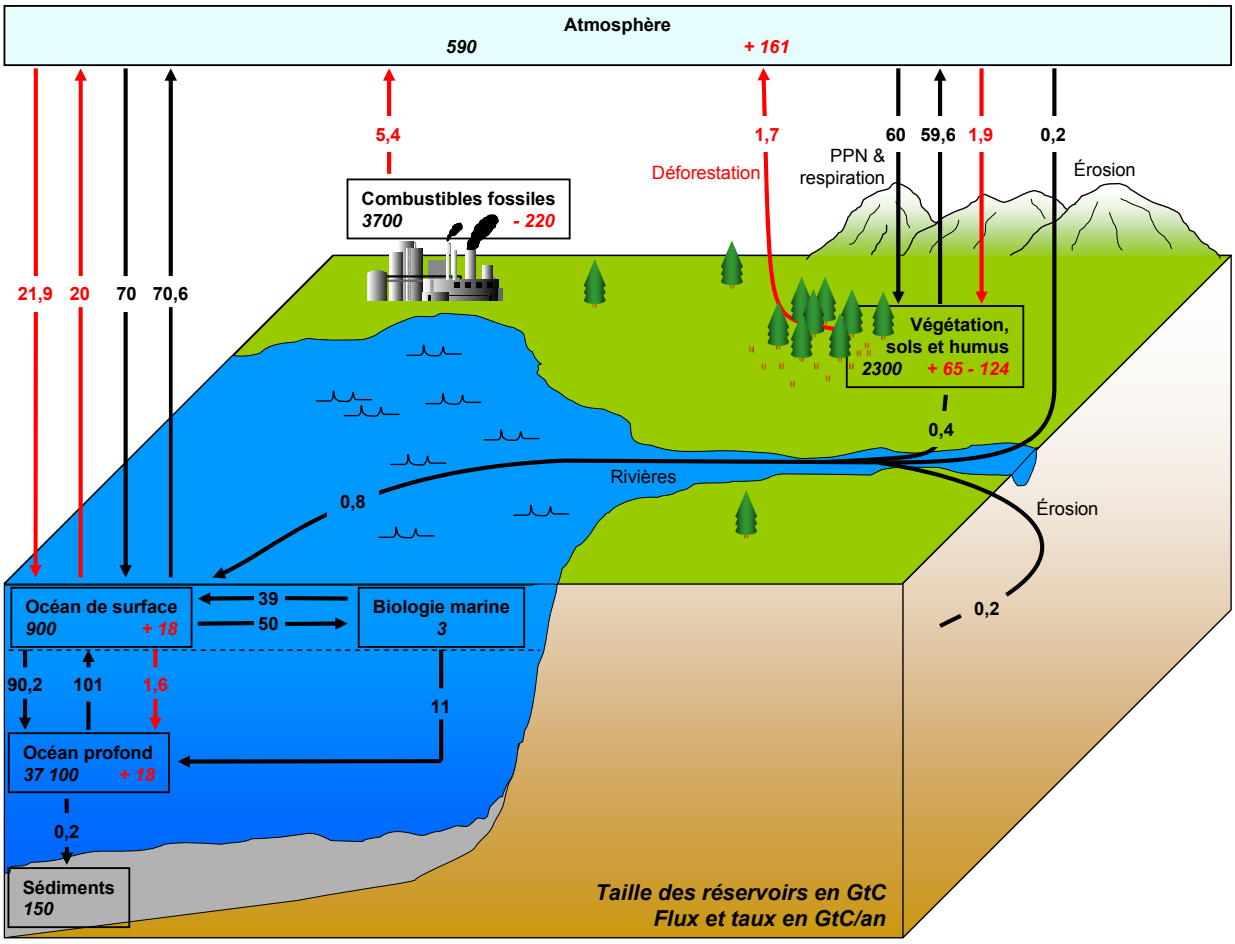

Figure I.9 : Bilan global du carbone. Les flèches représentent les flux en GtC/an entre l'atmosphère et les différents réservoirs. Les flux d'origine naturelle sont en noir et les flux d'origine anthropique sont en rouge. Dans les boites, les chiffres noirs représentent la taille des réservoirs en GtC avant l'ère industrielle et les chiffres rouges dénotent les changements résultants de l'activité humaine depuis l'ère industrielle (d'après Sarmiento et Gruber, 2002).

Le carbone contenu dans la végétation (environ 640 Gt sur les 2 300 que composent végétation, sols et humus) représente une part aussi importante que celui contenu dans l'atmosphère. Les flux annuels de carbone issus de la respiration et de la photosynthèse sont aussi importants que les flux entre l'atmosphère et les océans. Les échanges de carbone entre l'atmosphère et les écosystèmes terrestres sont environ dix fois plus importants que les émissions causées par l'utilisation des combustibles fossiles (Sarmiento et Gruber, 2002). La biosphère joue donc un rôle important au sein du cycle global du carbone. Les écosystèmes forestiers pourraient avoir une capacité de stockage mondiale de 60 à 87 GtC sur une période de 55 ans de 1995 à 2050 pour un coût de 2 à 8 dollars par tonne ce qui est très faible comparé

aux autres techniques où les coûts varient de 20 dollars (pour l'enfouissement océanique) à 130 dollars (pour le stockage en aquifère salin profond) par tonne de CO_2 (Gunter *et al.*, 1998).

La séquestration dans la biomasse peut représenter des taux annuels relativement élevés (de 1 à 10 tC/ha/an) si des actions volontaires sur la gestion des forêts par le reboisement et sur l'agriculture par une meilleure utilisation des terres sont entreprises (Robert et Saugier, 2003). Mais il existe encore de grandes incertitudes sur les capacités de séquestration et sur la durée (inférieure à 100 ans)… La solution semble plutôt être de limiter la production de gaz à effet de serre provenant de l'utilisation du carbone des combustibles fossiles et de la déforestation.

3 Le devenir du CO_2 dans un site de stockage géologique

Le stockage géologique du CO_2 est fondé sur une combinaison de mécanismes de piégeages chimiques et physiques qui sont effectifs sur des durées de temps et à des échelles différentes (Hitchon, 1996). La contribution de chacun de ces mécanismes change dans le temps. Le piégeage physique, principalement le piégeage structural et stratigraphique, est le mécanisme dominant lors de l'injection, puis, à mesure que le panache de CO_2 migre dans le réservoir, les mécanismes chimiques comme le piégeage du CO_2 sous forme de gaz résiduel ou par solubilité, prennent une part plus importante (Benson, 2005). La compréhension de ces mécanismes permet de mieux comprendre le devenir du CO_2 dans le réservoir et donc de limiter les risques de fuite à long terme.

3.1 Les mécanismes de piégeage du CO_2

3.1.1 Piégeage structural et stratigraphique

Stocker le CO_2 dans un piège structural ou stratigraphique est un phénomène physique à grande échelle dans le réservoir. Son efficacité est déterminée par la

structure du bassin sédimentaire, qui comprend des strates à faible et à forte perméabilité qui vont contrôler le flux du fluide à travers le réservoir, définissant ainsi des pièges hydrogéologiques. Les pièges hydrogéologiques les plus sûrs sont des pièges stratigraphiques et structuraux présents dans les réservoirs d'hydrocarbures car ils ont conservé du pétrole ou du gaz pendant plusieurs millions d'années (Gunter *et al.*, 2004). Le principe est le même que pour le piégeage naturel des hydrocarbures : la couverture stoppe la remontée du panache vers la surface mais arrivé sous cette couverture, le CO_2 se glisse dans les espaces où il peut continuer sa remontée, dans tous les points de fuite. Il faut donc un volume fermé important afin que s'accumule le CO_2 en quantité suffisante pour que le site de stockage soit rentable. Ce volume fermé est créé par des déformations des couches rocheuses. Plus son point de fuite est bas par rapport à son sommet, plus vaste et efficace est le piège. Parmi les pièges structuraux existants on peut citer les anticlinaux, les dômes de sel ou encore certaines failles qui peuvent bloquer la remontée du panache à travers le réservoir.

3.1.2 Piégeage sous forme de gaz résiduel

Le piégeage sous forme de gaz résiduel est intimement lié au piégeage hydrodynamique si ce n'est qu'il s'applique à la migration du panache de CO_2 dans le réservoir. Ce mécanisme est basé sur la saturation de gaz résiduel (Gale, 2004). A l'arrière du panache, la saturation en CO_2 diminue à mesure que le panache migre. L'eau de formation retourne alors dans les zones saturées en CO_2. A l'échelle du pore, le CO_2 est réparti de façon homogène (connecté) dans la roche poreuse et avec la diminution de la saturation en gaz carbonique, ce CO_2 est déconnecté et une partie se retrouve piégée à cause de la pression capillaire (Suekane *et al.*, 2008). Ce phénomène est du aux propriétés hystérétiques de la perméabilité relative (Juanes *et al.*, 2006). Des simulations récentes ont montré que la quantité de CO_2 piégée est fonction de la gravité, de la pression capillaire et de l'inclinaison du réservoir (Taku Ide *et al.*, 2007).

3.1.3 Piégeage par solubilité

Ce procédé fait appel à des mécanismes d'absorption et de dissolution (Bateman *et al.*, 2005 ; Suekane *et al.*, 2008). Le dioxyde de carbone va se mélanger, puis se dissoudre, dans l'eau de formation par des phénomènes de diffusion, dispersion et convection. La vitesse de dissolution du CO_2 dépend de la surface de contact entre l'eau interstitielle et le panache de CO_2. Lorsque la migration du CO_2 est terminée, l'eau en contact avec le gaz va se saturer en CO_2, le mécanisme de diffusion devient alors le moteur principal du mélange gaz/eau. L'eau saturée en CO_2 étant plus dense d'environ 1% que l'eau de formation initiale, si la perméabilité de la roche est assez élevée et si le réservoir est assez grand, des cellules de convection vont se mettre en place mettant en contact de l'eau non saturée avec le panache de CO_2 alimentant ainsi le processus de dissolution (Lindeberg et Wessel-Berg, 1997). C'est un processus lent qui ne se met réellement en place qu'à la fin de l'injection et qui dépend de la morphologie du réservoir (taille, structure…). En 25 ans, entre 10 et 25% du CO_2 peut être stocké sous forme dissoute (Gale, 2004). La solubilité du CO_2 dans l'eau sera développée dans le chapitre III.

3.1.4 Piégeage minéral

Une fois dissous dans l'eau de formation, le CO_2 peut réagir directement ou indirectement avec les minéraux de la formation géologique en précipitant sous forme de carbonates (Bachu *et al.*, 1994). Le CO_2 dissous dans l'eau va former de l'acide carbonique H_2CO_3 qui va très vite se transformer en ion carbonate HCO_3^- puis en CO_3^{2-} en fonction du pH. Le CO_3^{2-} peut réagir avec certains éléments présents dans l'eau de formation (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}…) précipitant ainsi des minéraux carbonatés comme la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$, la sidérite $FeCO_3$ ou la magnésite $MgCO_3$ (Gunter *et al.*, 1997b ; Soong *et al.*, 2004). L'équation simplifiée de la formation des carbonates (ici la calcite) peut être décrite comme suit :

$$Ca^{2+} + CO_{2(g)} + H_2O \rightarrow CaCO_{3(s)} + 2H^+ \quad (1)$$

La température et la pression jouent un rôle dans la vitesse de réaction mais le pH est le facteur prédominant. La solubilité des carbonates augmente avec la diminution du pH. La capacité de stockage du CO_2 par cette méthode dépend des conditions géochimiques et physiques comme la densité de l'eau de formation, le flux de CO_2, les hétérogénéités lithologiques… (Emberley *et al.*, 2004 ; Juanes *et al.*, 2006). La séquestration du CO_2 varie notamment considérablement en fonction de la nature de la roche réservoir, de sa composition chimique qui contrôlera la nature du minéral qui va piéger le CO_2 (dolomite ou calcite…). Cependant, l'addition de carbonates dans la matrice a pour conséquence une diminution de la porosité de la roche, ce qui affecte la perméabilité et les flux de CO_2 dans le réservoir pouvant même conduire à une diminution de la quantité de CO_2 injecté par colmatage (Xu *et al.*, 2004). Le piégeage minéralogique reste intéressant car il peut immobiliser le CO_2 sur des échelles de temps géologiques, on parle alors de stockage définitif.

3.1.5 Piégeage hydrodynamique

Contrairement aux autres mécanismes de piégeage, le piégeage hydrodynamique est basé sur une combinaison des différents piégeages physiques et chimiques décrits ci-dessus qui vont opérer simultanément mais à des vitesses différentes en fonction de l'avancée du panache de CO_2 dans le réservoir (Bachu *et al.*, 2007). Durant l'injection, le dioxyde de carbone va être stocké dans chaque hétérogénéité de structure (plissements, fractures…) ou de composition de la roche sur le chemin de la bulle de CO_2. La dissolution du CO_2 va commencer quand le panache sera en contact avec l'eau de formation. Suite au phénomène de dissolution, un piégeage sous forme de minéraux précipités peut avoir lieu, il dépend surtout de la surface de contact entre l'eau saturée en CO_2 et la roche, ainsi que de la minéralogie du réservoir. C'est un processus extrêmement lent et stockant peu de CO_2 au final. Enfin le piégeage sous forme de gaz résiduel aura lieu lorsque l'injection sera terminée et que le panache migrera dans le réservoir (Gunter *et al.*, 1996). Il ne faut pas nécessairement un réservoir très perméable. Une perméabilité

régionale faible donnera au réservoir un fort potentiel de stockage du CO_2 car le temps de résidence du dioxyde de carbone pourra atteindre des ordres de grandeur de 10^5 à 10^6 années (Bachu *et al.*, 1994). Plus le temps de résidence du CO_2 dans le réservoir sera grand, plus il pourra interagir avec l'eau de formation ou avec la roche et ainsi accroître la quantité de CO_2 stockée hydrodynamiquement. Avec la combinaison de tous ces mécanismes de piégeage, le CO_2 pourra être stocké dans sa totalité et pour des millions d'années comme certaines modélisations numériques ont pu le démontrer (McPherson et Cole, 2000 ; Xu *et al.*, 2004).

3.2 Phénomènes d'adsorption et de migration/transport

3.2.1 Mécanismes d'adsorption

L'injection d'un gaz dans un milieu poreux s'accompagne du phénomène d'adsorption par lequel les molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Il existe plusieurs sortent d'adsorption qui ne mettent pas en jeu les mêmes forces et processus. La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals alors que la chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électriques des molécules adsorbées. Les liaisons sont de type chimique et ne sont pas réversibles contrairement à la physisorption. Ces phénomènes d'adsorption sont dépendants de plusieurs facteurs. Le CO_2 n'ayant pas la même affinité pour tous les types de minéraux, une caractérisation précise de la minéralogie du réservoir sera donc importante (Cimlerova et Arlt, 2005).

La porosité de la roche va jouer un rôle sur la pression relative d'adsorption et va dépendre de la composition et de la profondeur de la roche (Marshall *et al.*, 2005). La présence de micropores va augmenter l'énergie d'interaction entre l'adsorbant et le CO_2 et donc diminuer la pression relative d'adsorption. Le pH joue un rôle important lui aussi sur la surface d'adsorption, sur la distribution du volume des pores et sur la porosité. Par exemple, un traitement à différents pH appliqué sur des smectites montre que la surface d'adsorption mesurée est plus faible à bas pH qu'à pH plus élevés. En effet, une baisse de pH permet le remplacement d'ions Na^+ dans

l'espace interfoliaire et donc de diminuer la surface d'adsorption (Altin *et al.*, 1999). Les surfaces d'adsorption mesurées au CO_2 peuvent ainsi varier de 30 à 200 m^2/g pour des pH compris entre 2,5 et 9.

Une capacité élevée d'échanges ioniques et de sorption assure de bonnes capacités de piégeage pour une roche. En raison de la petite taille et de la tortuosité élevée de leurs pores, de leur surface spécifique importante et de leur charge ionique importante, les matériaux argileux pourraient développer de très bonnes propriétés de confinement (Jullien *et al.*, 2005).

3.2.2 Migration/transport des fluides dans le milieu poreux

Plusieurs phénomènes chimiques et physiques vont ici entrer en jeu. Les fluides ou gaz vont circuler à travers les pores de la roche dans laquelle ils sont injectés. Des phénomènes de diffusion, d'advection et de dispersion vont pouvoir se mettre en place en fonction des conditions de pression et de température du milieu poreux. Les phénomènes d'adsorption vont eux-aussi jouer leur rôle en stoppant le gaz à la surface des phases solides, engendrant ainsi une diminution de la porosité et un changement de la composition du fluide.

Les circulations de fluides riches en CO_2 peuvent engendrer la précipitation de carbonates secondaires dans la matrice. La formation de ces carbonates affecte la perméabilité et la circulation du fluide en diminuant la porosité de la roche, ce qui entraine une diminution de l'injectivité du CO_2 dans le milieu (Xu *et al.*, 2004). Dans les milieux à faible diffusion, la présence de minéraux de faible affinité avec le gaz tels que la liptinite et la vitrinite par exemple, va permettre le développement d'importantes surfaces de diffusion (Karacan et Mitchell, 2003). De même, la présence de fer métallique en masse suffisante va pouvoir transformer une smectite en un autre minéral riche en fer, mais dont les capacités de gonflement et d'échanges cationiques seront largement inférieures à celle des smectites initiales (Jullien *et al.*, 2005).

3.3 Les différents risques de fuite

Le confinement du CO_2 repose sur différentes techniques de piégeage décrites précédemment, ainsi que sur la présence d'une roche de couverture imperméable. Si l'intégrité (l'état initial) de cette roche de couverture n'est pas préservée, une fraction du carbone stocké pourrait fuir vers l'atmosphère, ce qui limiterait l'utilité de cette technologie. Un modèle analytique simple comparant la valeur d'un site de stockage imparfait à un site de stockage idéal a été développé afin d'explorer les compromis entre actualisation, étanchéité du réservoir, coût de séquestration et pénalité énergétique (l'énergie nécessaire pour capturer, transporter et injecter le carbone en sous-sol). Par exemple, un taux de fuite annuel supérieur à 0,5% rendrait le stockage géologique inintéressant (Ha-Duong et Keith, 2003). Plusieurs mécanismes naturels de libération du CO_2 existent (Figure I.10) :

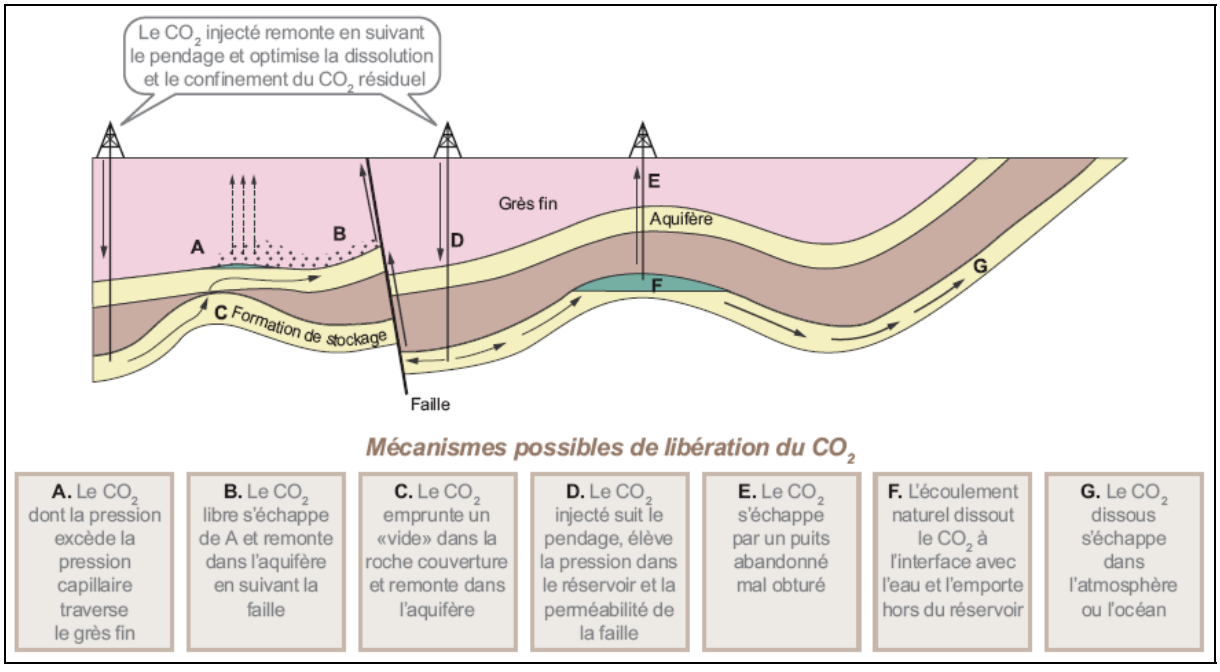

Figure I.10 : Voies possibles de fuite du CO_2 injecté vers la surface (GIEC, 2005).

- Fracturation : le CO_2 traverse la couverture via la formation de fractures, la réactivation de failles, l'ouverture par altération chimique de failles préexistantes ou tout simplement via des fractures ou des fissures naturellement ouvertes qui vont

former des drains à CO_2 importants, le ramenant à la surface et le libérant dans l'atmosphère (Pruess et Garcìa, 2002 ; Rutqvist et Tsang, 2002).

- Diffusion : le CO_2 dissous dans l'eau de formation peut migrer le long de la formation géologique et s'échapper par les bords du réservoir ou diffuser tout simplement à travers la formation de couverture (Pruess, 2008). Si le CO_2 arrive dans des aquifères d'eau potable il peut alors être à l'origine d'altérations chimiques ayant des effets irréversibles sur la qualité de l'eau (Wang et Jaffe, 2004). Mais la diffusion est un phénomène très lent et n'aura pas un réel impact climatique sur des échelles de temps inférieures aux cycles glaciaires (100 000 ans).

- Perçage capillaire : les roches de couverture sont généralement des milieux peu perméables imbibés d'eau (saumure), le plus souvent à pression hydrostatique. Un perçage capillaire peut avoir lieu, c'est-à-dire que l'eau va être déplacée par le CO_2, quand le rayon de courbure du ménisque eau-CO_2 atteint le rayon de pore caractéristique de la structure de la couverture. Ceci correspond à un excès de la pression de CO_2 (comparé à l'eau) qui n'est rien d'autre que la pression capillaire d'entrée. Cette pression peut elle-même être facilement convertie en une quantité maximum de CO_2 pouvant être stockée. Deux paramètres vont contrôler l'efficacité capillaire d'une roche de couverture : la tension interfaciale eau-CO_2 et la mouillabilité (Hildenbrand *et al.*, 2004 ; Li *et al.*, 2005 ; Pironon *et al.*, 2007 ; Chiquet *et al.*, 2007a, b).

- Dilatation : une surpression dans le réservoir va permettre la création de zones d'écoulement préférentiel par dilatation de la roche de couverture. La dégradation mécanique de la roche de couverture due à cette surpression peut engendrer de la fracturation hydraulique, de la dilatation et un perçage capillaire (Pironon *et al.*, 2007).

- Altération chimique : la réactivité chimique des minéraux à forte pression partielle de CO_2 dans les roches de couverture est un phénomène mal connu (encore peu étudié) qui peut être responsable d'une altération des propriétés physico-chimiques de la roche et donc des fuites de CO_2 potentielles (Regnault *et al.*, 2005). Par exemple, une dissolution acide de la roche de couverture va pouvoir engendrer la formation de zones de fortes perméabilités.

D'autres mécanismes d'origine anthropique peuvent être à l'origine d'une fuite de CO_2 et doivent être pris en compte pour évaluer la sûreté d'un site :

- Altération des puits : des risques potentiels de fuite peuvent exister au niveau des puits d'injection ou des anciens puits d'exploitation abandonnés, où les matériaux utilisés peuvent être attaqués par le gaz acide (Gasda *et al.*, 2004 ; Jacquemet *et al.*, 2005 ; Carey *et al.*, 2007). Le CO_2 passera à travers les ciments ou à travers l'enveloppe du puits (casing). De même, la zone d'endommagement, créée par de la fracturation hydraulique autour du puits d'injection en raison d'un déséquilibre entre la pression d'injection et la pression hydraulique minimum de fracturation de la roche, peut être une voie potentielle de fuite pour le CO_2 (Bryant *et al.*, 2003).

- Les pipelines (gazoducs) qui transportent le CO_2 jusqu'au site de stockage ne présentent pas de risques significatifs de fuite (Gale et Davison, 2004) mais ils doivent être surveillés et bien entretenus.

Les fuites d'origines anthropiques se font généralement sur des échelles de temps de l'ordre de la dizaine à la centaine d'années tandis que les fuites d'origine naturelles peuvent se produire sur des milliers d'années (Savage *et al.*, 2003). Les risques de fuites sont plus ou moins importants selon leurs origines (Tableau I.1). Les risques de fuite sont plus importants au niveau des aquifères salins profonds qu'au niveau des réservoirs d'hydrocarbures. L'altération des puits et la fracturation sont des phénomènes impliquant un risque de fuite élevé par rapport aux phénomènes de diffusion ou de perçage capillaire par exemple.

Type de fuite	Diffusion	Perçage capillaire	Altération des puits	Fracturation	Dilatation	Altération chimique
Aquifère salin profond	+	++	+++++	++++	++++	+++
Réservoir d'hydrocarbures	+	+	+++++	+++	++	++

Tableau I.1 : Quantification des risques de fuite dans le cadre de l'injection de CO2 dans un aquifère salin profond ou un réservoir d'hydrocarbures en fin d'exploitation. Les risques sont proportionnels au nombre de croix (+).

La fuite de CO_2 d'un réservoir géologique vers la surface peut avoir des conséquences catastrophiques. Les dangers comprennent une acidification des ressources en eaux souterraines, un danger d'asphyxie lorsque le CO_2 est relargué à la surface, une augmentation de la concentration en CO_2 atmosphérique alors que but était de la réduire, et des dommages dus à une éruption de haute énergie (Pruess, 2008). Par exemple, une accumulation de gaz d'origine volcanique au fond d'un lac peut conduire à une éruption limnique comme ce fût le cas au lac Nyos en 1986 au Cameroun, catastrophe qui a fait plus de 1 700 morts (Kling *et al.*, 1994 ; Holloway *et al.*, 2007). Ce genre de situation catastrophique ne peut théoriquement pas se produire dans le cadre du stockage géologique du CO_2 car elle a eu lieu dans des conditions géologiques bien spécifiques. En effet, le CO_2 s'était accumulé au fond d'un lac volcanique par dissolution pendant des décennies et il a été libéré dans le cône volcanique lors du renversement soudain des eaux du lac. Ce genre de phénomène n'est possible que dans un contexte de zone volcanique. Beaucoup de travaux sont réalisés sur le dégazage de CO_2 des grandes zones volcaniques, ce qui peut aider à définir des modèles conceptuels pour les sites de stockage avec une fuite de CO_2 (Sorey *et al.*, 1998 ; Evans *et al.*, 2002 ; Chiodini *et al.*, 2004). Une surveillance des surfaces à l'aplomb des réservoirs (monitoring) est également fondamentale pour déceler les anomalies en CO_2 et prévenir d'un éventuel danger.

4 Objectifs de l'étude et partenaires

4.1 Objectifs

L'injection de dioxyde de carbone en réservoirs géologiques dans un but de séquestration à long terme est déjà en cours d'expérimentation sur des sites pilotes. Ces sites expérimentaux doivent démontrer que le stockage du CO_2 est une technique viable et qu'elle a un impact environnemental faible. Il est donc primordial de comprendre le devenir du dioxyde de carbone injecté dans des réservoirs tels que des aquifères ou des gisements d'hydrocarbures. Cette compréhension passe en partie par l'utilisation de modèles couplant chimie et transport, pour prédire les interactions fluides-roches, ainsi que par la simulation de l'étanchéité du site de

stockage, et ce, à long terme et à grande échelle (Brosse *et al.*, 2005 ; Lagneau *et al.*, 2005).

L'objectif de cette thèse est de développer une approche expérimentale de la réactivité chimique des roches réservoir et de couverture en présence de fluides riches en CO_2 supercritique. Le suivi de la minéralisation et de la solubilisation du CO_2 dans les eaux de formation ainsi que sa dispersion par écoulement, adsorption et diffusion en est une finalité. La notion de réactivité dans ce mémoire intègre les phénomènes de dissolution, précipitation, échange cationiques, migrations d'éléments… Dans le cadre des programmes de recherche Géocarbone Intégrité (ANR-05-CO2-006-07) et Injectivité (ANR-05-CO2-007-05) soutenus par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et suite aux travaux menés dans le cadre du projet PICOREF, un site de stockage potentiel de CO_2 a été choisi à Saint-Martin de Bossenay (SMB) dans le bassin de Paris, aujourd'hui exploité pour la production de pétrole par la Société de Maintenance Pétrolière (SMP). Ce travail s'intègre donc à un groupement de travaux, réalisés en collaboration entre plusieurs laboratoires dans le cadre de l'ANR, où seront développés plus avant les problèmes liés à l'eau, la mécanique des roches et la modélisation numérique.

Dans un premier temps, une caractérisation des roches du réservoir et de la couverture sera effectuée. Dans un deuxième temps, des simulations expérimentales de la réactivité des minéraux seront menées et comparées aux données des simulations numériques, afin de caractériser les interactions entre les fluides et les minéraux du réservoir et de la couverture.

4.2 Partenaires

Les caractérisations des roches et les simulations expérimentales ont été réalisées dans les laboratoires du G2R (Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques) et du LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie) qui sont partenaires du groupe IMAGES (Innovation pour la MAitrise des Gaz à Effet de Serre) de l'INPL sur des échantillons de roche fournis par GDF (Gaz De France) et l'ANDRA (Agence Nationale de gestion des Déchets RAdioactifs). Différents partenaires dans le cadre de l'ANR ont travaillé sur le sujet avec des techniques et

des approches différentes ce qui permet une expertise du site très complète. Des études expérimentales complémentaires ont ainsi été menées au CEA, à l'IFP et au LFC (Laboratoire des Fluides Complexes de l'université de Pau et des Pays de l'Adour). Des simulations numériques ont été initiées en parallèle à cette étude par l'École des Mines de Paris et le BRGM. Enfin des études sur le comportement mécanique des roches ont été réalisées au LAEGO (LAboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages), autre laboratoire partenaire au groupe IMAGES de l'INPL. Le groupe TOTAL intervient en tant qu'expert dans ce projet.

4.3 Plan du mémoire

L'introduction générale a permis de mettre en place le contexte général de l'étude en définissant les problèmes liés à l'augmentation des gaz à effet de serre et les solutions envisagées, parmi lesquelles, la séquestration géologique du CO_2. La seconde partie présentera les différentes techniques analytiques utilisées lors de cette étude et sera suivie d'une partie qui portera sur les notions de base sur la cristallographie des argiles et les propriétés du dioxyde de carbone. La quatrième partie présentera le site d'étude de Saint-Martin de Bossenay et les résultats de la caractérisation des échantillons utilisés. Enfin, les expérimentations et les résultats obtenus feront l'objet de la cinquième partie de ce mémoire et la discussion de ces résultats constituera la sixième partie qui sera suivie par les conclusions générales.

II. Techniques préparatoires, analytiques et traitements

Pour étudier les roches de couverture, faiblement perméables, il faut des outils d'analyses puissants permettant de caractériser l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de la roche à toutes les échelles d'observations possibles. De nombreuses techniques analytiques permettant cette caractérisation existent présentant chacune des avantages et des inconvénients.

L'analyse chimique, la diffraction des rayons X et l'infrarouge sont trois techniques permettant de décrire la composition minéralogique de la roche. La microscopie permet d'étudier la structure de l'échantillon par l'intermédiaire de techniques d'observation et d'analyse comme la microscopie électronique à balayage ou en transmission et l'imagerie par microsonde électronique. La spectroscopie Raman permet d'analyser des solides mais, dans le cadre de cette étude, elle a été utilisée principalement pour analyser les gaz après expériences. Les microorganismes et pollens présents naturellement dans la roche ont été datés par analyse palynologique. Enfin, l'étude de la porosité des roches a été effectuée par microscopie confocale à balayage laser et par traitement des images récupérées. Cette technique a été couplée à la détermination de la surface spécifique des roches par des techniques d'adsorption/désorption à l'azote et au dioxyde de carbone.

1 Chimie de la roche totale et des solutions

Les analyses chimiques sur roche totale et des solutions permettent avant tout de connaître la composition d'une roche ou d'une eau en éléments chimiques majeurs ou traces. C'est une des premières étapes de la caractérisation chimique des roches car elle permet de recalculer la composition minéralogique de la roche. C'est aussi l'outil principal de l'étude des eaux car à partir de la chimie des eaux, il est possible de remonter aux équilibres chimiques qui gouvernent le comportement des roches soumises à la présence de CO_2.

1.1 Analyses chimiques des roches

Il s'agit de déterminer la composition des éléments chimiques de la roche. Les éléments majeurs sont analysés par spectrométrie d'émission optique à source plasma à couplage inductif ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) et sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon tandis que les éléments traces sont analysés par spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy) et sont exprimés en ppm (Carignan *et al.*, 2001).

Les éléments majeurs analysés sont : Silicium (Si), Aluminium (Al), Fer ($Fe_{(total)}$), Manganèse (Mn), Magnésium (Mg), Calcium (Ca), Sodium (Na), Potassium (K), Phosphore (P), Titane (Ti) et la perte au feu qui comprend les éléments volatiles comme le CO_2, l'H_2O et le Soufre (S) quand l'échantillon est chauffé à 1000°C. Les éléments traces sont : Arsenic (As), Baryum (Ba), Béryllium (Be), Bismuth (Bi), Cadmium (Cd), Cérium (Ce), Cobalt (Co), Chrome (Cr), Césium (Cs), Cuivre (Cu), Dysprosium (Dy), Erbium (Er), Europium (Eu), Gallium (Ga), Gadolinium (Gd), Germanium (Ge), Hafnium (Hf), Holmium (Ho), Indium (In), Lantane (La), Lutétium (Lu), Molybdène (Mo), Niobium (Nb), Néodyme (Nd), Nickel (Ni), Plomb (Pb), Praséodyme (Pr), Rubidium (Rb), Antimoine (Sb), Samarium (Sm), Étain (Sn), Strontium (Sr), Tantale (Ta), Terbium (Tb), Thorium (Th), Uranium (U), Vanadium (V), Tungstène (W) et Yttrium (Y).

Pour la préparation, les échantillons subissent un broyage, une fusion au $LiBO_2$ et une mise en solution acide. Les valeurs sont étalonnées et contrôlées par des standards géochimiques ayant reçu le même traitement que les échantillons. Les analyses chimiques sur roche totale ont été effectuées par le Service d'Analyse des Roches et Minéraux (SARM) du CNRS au CRPG de Nancy.

1.2 Analyses chimiques des solutions

Pour les analyses des solutions, les éléments majeurs sont analysés par ICP-OES exprimés en mg/L et les éléments traces par ICP-MS exprimés en µg/L. Pour les éléments majeurs, les cations sont les mêmes que pour la roche totale et les

anions sont : Hydrogénocarbonates (HCO_3^-), Nitrates (NO_3^-), Sulfates (SO_4^{2-}), Chlorures (Cl^-) et Fluorures (F^-). Les éléments traces analysés sont les mêmes que pour la roche totale sans : Arsenic (As), Germanium (Ge), Hafnium (Hf), Molybdène (Mo), Niobium (Nb), Antimoine (Sb), Étain (Sn), Tantale (Ta), Tungstène (W), et avec : Thulium (Tm), Ytterbium (Yt) et Zinc (Zn). La préparation des solutions se fait en deux étapes, une filtration à 0,2 µm et une acidification à 2% de HNO_3. Les analyses chimiques pour les différentes eaux ont été réalisées dans deux laboratoires, au SARM du CNRS au CRPG de Nancy sur un spectromètre d'émission Thermo Elemental IRIS radial (ICP-OES) et sur un spectromètre de masse Thermo Elemental X7 (ICP-MS) et au Laboratoire de Contrôle des Eaux de l'Institut Louise Blanquet à Clermont-Ferrand.

2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses chimiques permettent de remonter à la composition minéralogique si toutefois des techniques plus poussées nous indiquent la nature des minéraux présents dans la roche. La diffraction des rayons X est une technique bien adaptée à l'identification des assemblages complexes, notamment des argiles (Guinier, 1964). La combinaison des données de DRX et des analyses chimiques permet d'accéder à la composition minéralogique approchée d'une roche.

2.1 Principe de la DRX

La technique de diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X (0,1 < λ < 10 nm) sur un échantillon de roche de couverture argilocarbonatée, décarbonaté ou non. Ce rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est alors absorbée et les atomes excités émettent des radiations dans toutes les directions. Les radiations en phase, émises par les plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition essentielle pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

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

Avec n : ordre de diffraction, nombre entier ; λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ; d : distance inter-réticulaire (Å) ; θ : angle de diffraction.

Après diffraction, on obtient une courbe d'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ. Dans ce diffractogramme on peut convertir les valeurs angulaires en équidistance d en appliquant la loi de Bragg. Chaque minéral plan diffractant est caractérisé par sa valeur de d (Moore et Reynolds, 1989 ; Holtzapffel, 1985). Cependant, il faut aussi considérer les différents ordres de diffraction n. Un minéral cristallisé présentera plusieurs pics de diffraction correspondant à différentes valeurs de d (d/1 (n=1), d/2 (n=2), d/3 (n=3)…) Les pics de diffraction des minéraux argileux sont bien connus pour les principales familles argileuses (Tableau II.1). La première valeur de d correspond à la distance basale des familles argileuses. Ces familles sont décrites dans le chapitre III.

Famille argileuse	d/1 (n=1)	d/2 (n=2)	d/3 (n=3)
Illite	10 Å	5 Å	-
Chlorite	14 Å	7 Å	3,57 Å
Kaolinite	7 Å	3,54 Å	-
Smectite	15 Å	7 Å	5 Å

Tableau II.1 : Tableau présentant les différents pics de diffraction des grandes familles d'argile.

2.2 Préparation des échantillons

Habituellement, deux types de préparations sont réalisés sur les échantillons riches en argiles pour optimiser la caractérisation des espèces minérales présentes.

- Poudres désorientées : il s'agit d'analyser une poudre porphyrisée de l'échantillon brut (roche totale) ce qui donne une bonne idée des phases minérales présentes au départ. Cette technique sert principalement à caractériser les espèces minérales en présence : les argiles, les carbonates, les silicates et autres minéraux.

- Dépôts orientés : il s'agit d'optimiser les seuils de détection en étudiant la fraction fine des argiles. Afin d'extraire cette fraction, les argiles porphyrisées sont décarbonatées à l'acide chloridrique (0,1 M) puis elles sont lavées par centrifugation avec de l'eau distillée à 5 500 tr/min pendant 10 minutes (Velde, 1992). Ensuite on extrait la fraction fine (particules inférieures à 2 µm) afin d'éliminer les matériaux détritiques et diagénétiques en suivant la loi de Stokes (Holtzapffel, 1985) qui lie le temps de sédimentation au diamètre des particules suivant la relation :

$$t = \frac{190x}{d^2} \quad (3)$$

Avec t : temps de sédimentation (min) ; d : diamètre des particules (µm) ; x : profondeur de descente des particules de diamètre d .

Fraction granulométrique	**Temps de sédimentation**	
	Profondeur de 1 cm	**Profondeur de 2 cm**
0,5 µm	12h40	25h20
1 µm	3h10	6h20
2 µm	48'	1h35
4 µm	12'	24'
8 µm	3'	6'

Tableau II.2 : Temps et profondeur de prélèvement correspondants aux tailles des particules.

La loi de Stockes est basée sur des particules sphériques, or les argiles ont une forme aplanie ce qui dévie le temps de sédimentation nécessaire au prélèvement des particules fines. Environ 5 à 10% des particules prélevées sont donc hors calibre.

Les argiles déposées sur des lames sont dites orientées ce qui renforce leur réflexion principale liée aux plans (001). Cette méthode sert surtout à mieux définir les phases argileuses présentes : smectite, illite, chlorite, kaolinite, interstratifiés…

Deux traitements sont effectués sur les dépôts orientés pour caractériser les argiles : un traitement à l'éthylène-glycol qui va faire gonfler les smectites principalement et un chauffage à 550°C qui va permettre de discriminer la présence

d'une espèce par rapport à d'autres (par exemple, pour un pic à 14 Å, la vermiculite disparait à 550°C contrairement à la chlorite). Ces analyses ont été effectuées au Service Commun de Diffraction des Rayons X de la Fédération de Recherche Eau-Sol-Terre, au LEM, avec un diffractomètre Bruker D8 par Isabelle Bihannic et au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (LCSM) de Nancy Université avec un diffractomètre Philips par Ghouti Medjahdi.

3 Infrarouge (IR)

Là où la diffraction des rayons X est efficace dans la reconnaissance des minéraux par l'ordre atomique à courte et moyenne distance, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est quand à elle sensible à l'ordre local au travers des énergies de vibration et de rotation des liaisons moléculaires. C'est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques (Farcas et Touzé, 2001 ; Pironon *et al.*, 2003).

Seules les propriétés vibrationnelles des molécules sont considérées. En effet, les transitions énergétiques entre niveaux de rotation apparaissent dans l'infrarouge lointain (500-40 cm^{-1}) alors que celles entre niveaux vibrationnels apparaissent dans l'infrarouge moyen (4 000-500 cm^{-1}). Ainsi, la lumière excitatrice va provoquer, pour chaque transition vibrationnelle, une multitude de transitions rotationnelles qui vont donner au pic de transition vibrationnelle l'allure d'une bande d'absorption. Ces bandes d'absorption permettent de déterminer la présence de groupements fonctionnels (les bandes fondamentales des minéraux).

L'élongation et la déformation dans et hors du plan sont les deux modes de vibration qui existent. L'élongation (appelée aussi vibration de valence) concerne la vibration de la molécule le long des liaisons. La fréquence de vibration $\bar{\upsilon}$ est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\upsilon} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (4)$$

Avec $\bar{\upsilon}$: fréquence de vibration (en cm^{-1}) ; c : vitesse de la lumière (en $cm.sec^{-1}$) ; k : constante de force de la liaison (en $dyne.cm^{-1}$) ; μ : masse réduite des atomes reliés par liaison.

En plus de la vibration de valence, l'angle des liaisons peut se déformer : il y a flexion ou déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan. Il y a aussi possibilité de déformations symétriques et asymétriques.

L'analyse effectuée en réflexion diffuse (DRIFTS), nécessite que l'échantillon soit préparé sous forme de poudre porphyrisée et mélangé au bromure de potassium (KBr) qui est transparent aux radiations infrarouges mais qui a des qualités hygroscopiques (absorbe l'humidité de l'air) et peut être détérioré s'il n'est pas protégé de l'humidité. Le principe de l'analyse en réflexion diffuse est simple : une lumière émise sur l'échantillon va subir des phénomènes complexes de réfraction et de réflexion et être réémise dans toutes les directions, on dit qu'elle est diffusée par l'échantillon. Le spectre infrarouge est mesuré sur cette lumière diffuse et on obtient un spectre du type réflexion, proche des spectres en transmission (technique traditionnelle d'étude des solides). L'avantage de cette technique est de pouvoir travailler sur des échantillons pulvérulents et de pouvoir mesurer des spectres dans les conditions d'environnement (température, pression, gaz réactant, traitement préalable...) définies par l'opérateur. Les analyses infrarouge ont été effectuées au DESIRA, au LEM, avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IFS 55 Bruker par Odile Barrès.

4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Après avoir défini la composition générale de la roche, d'autres outils permettent d'explorer localement l'échantillon comme la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM « Scanning Electron Microscopy » en anglais) qui est une technique puissante notamment pour l'observation de la topographie des surfaces.

L'interaction entre un faisceau électronique (électrons primaires) et l'échantillon génère des électrons secondaires et rétrodiffusés, qui sont accélérés vers un détecteur qui amplifie le signal (Figure II.1). Les électrons secondaires permettent d'obtenir une image de la surface du minéral de très bonne résolution mais de faible intensité. Ils résultent d'un choc entre les électrons primaires et les atomes de l'échantillon, générant un faible signal électrique (~50 eV). Les électrons rétrodiffusés

permettent d'obtenir la même image, de plus faible résolution, mais avec un contraste plus important (sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon). Ils résultent de l'interaction entre les électrons primaires et le noyau des atomes de l'échantillon, générant un fort signal électrique (jusqu'à 30 KeV). L'intensité de ces signaux électriques dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée (Goldstein *et al.*, 1981). L'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon.

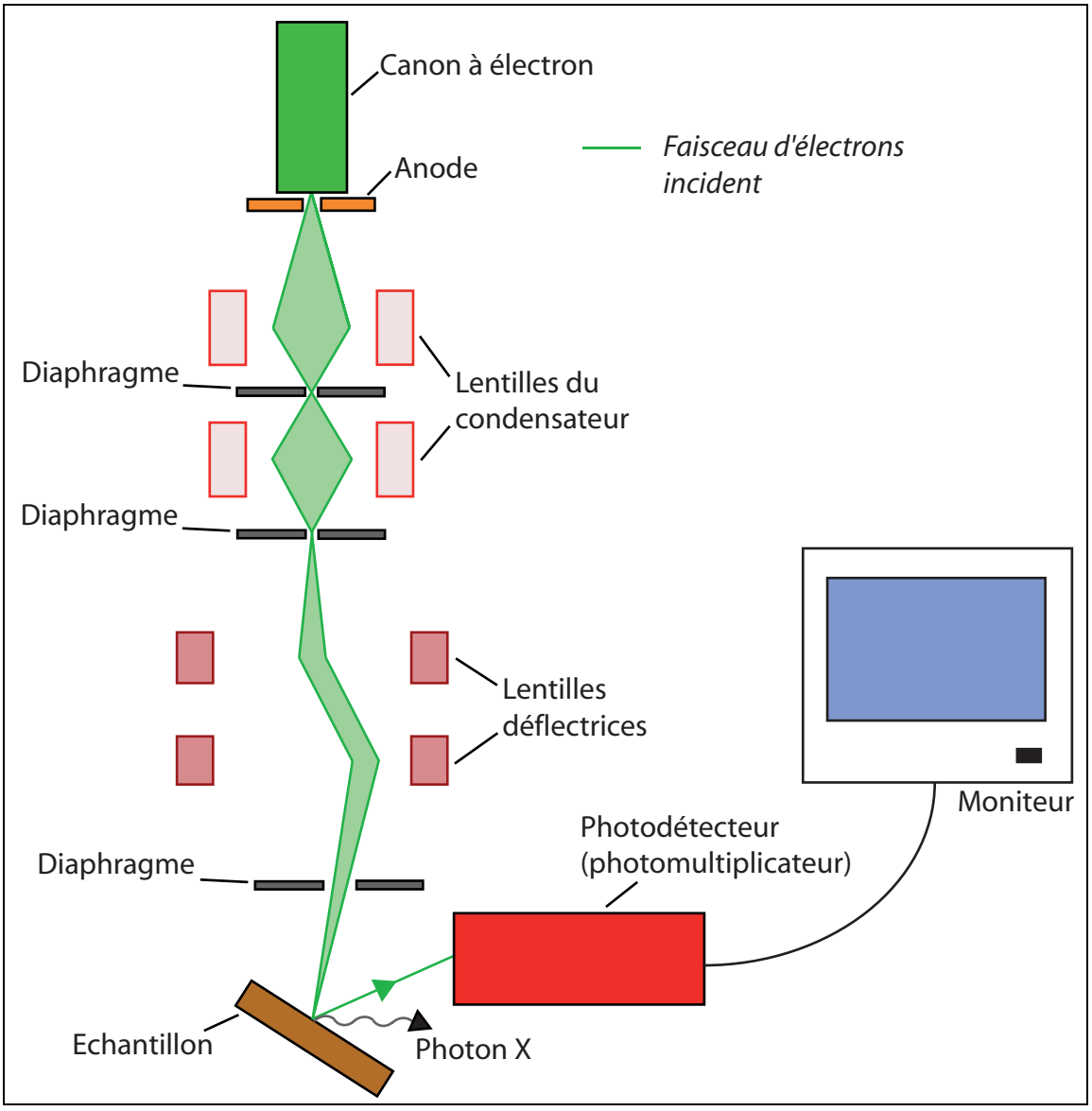

Figure II.1 : Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

L'avantage d'un microscope électronique réside dans sa résolution très fine (R ≈ 0,2 nm) comparée à un microscope optique (R ≈ 500 nm), car la résolution R dépend entre autres de la longueur d'onde selon la relation suivante :

$$R = \frac{0,61\lambda}{n\sin(u)} \quad (5)$$

Avec R : résolution de l'appareil (nm) ; 0,61 : coefficient lié à la diffraction de Fraunhofer ; λ : longueur d'onde du rayonnement ; n : indice du milieu ; u : ouverture du faisceau d'électrons (demi grand angle au sommet).

Les échantillons étudiés sont des fragments de roche de 3 à 5 mm de diamètre collés sur une lame en verre et métallisés puis ils sont posés sur une platine porte-objet capable de se mouvoir dans les trois dimensions. La métallisation consiste à déposer une mince couche de carbone sur l'échantillon afin de le rendre conducteur. Les analyses MEB ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique et Microsonde (SCMEM) de Nancy Université avec un microscope Itachi S-4800 avec canon à effet de champ par Alain Kholer.

5 Microscope électronique en transmission (MET)

Le MEB est une technique très efficace d'analyse des surfaces mais lorsqu'il s'agit de caractériser un minéral en analyse ponctuelle, des effets de surface interviennent contaminant l'analyse avec les minéraux voisins. Le microscope électronique en transmission (MET ou TEM « Transmission Electron Microscopy » en anglais) est un outil spécialisé dans l'analyse ponctuelle qui va s'affranchir de ses effets de surface.

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie basée sur le principe de transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon très mince (Lorimer, 1987). Ce principe a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska qui a reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

L'échantillon, sous forme de poudre fine, est déposé sur une grille de 3 mm de diamètre puis monté sur un porte-objet et introduit par un sas sur la platine du microscope. Un vide suffisant est créé dans la colonne pour que la probabilité de rencontre entre une molécule de gaz et un électron pendant son trajet soit quasiment nulle. En appliquant une très grande différence de potentiel au niveau de la pointe d'un filament de tungstène chauffé à 2700°C, les électrons sont arrachés au métal et constituent alors la source du faisceau. Le chauffage du filament se fait grâce à une alimentation spécifique et ce dispositif constitue un canon à électrons.

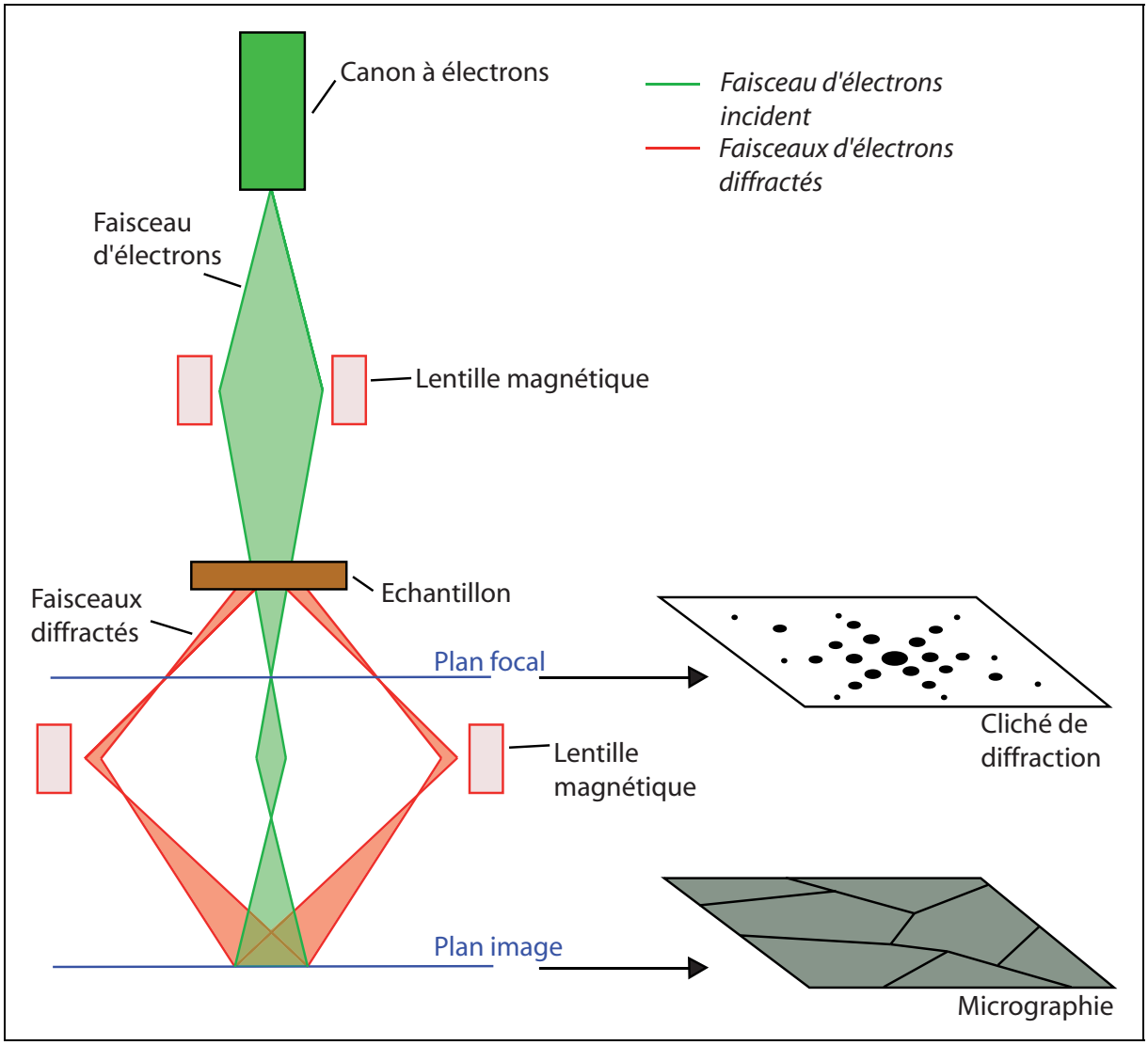

Figure II.2 : Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission.

Le MET a trois principaux modes de fonctionnement suivant que l'on obtient une image ou un cliché de diffraction (Figure II.2) :

1-Mode image où le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée.

2-Mode diffraction qui utilise le comportement ondulatoire des électrons (onde de Broglie). Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (par exemple des cristaux), les électrons vont être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons).

3-Une partie des électrons bombardés sur l'échantillon va engendrer la production de rayons X qui seront collectés par un détecteur à dispersion d'énergie permettant d'obtenir des spectres présentant des pics distincts et caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (Eberhart, 1989). L'intégration de ces pics permet la conversion en pourcentage poids d'oxyde massique de chacun des éléments. Il est ainsi possible d'effectuer de l'analyse X ponctuelle sur particules isolées (temps d'analyse de 40 secondes pour chaque spectre), sur une zone définie (Imagerie MET élémentaire) ou encore sur une ligne (Profil MET élémentaire).

Les compositions chimiques ont été déterminées en utilisant l'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX pour Energy dispersive X-Ray spectroscopy). Les sprectres EDX ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PGT monté sur un microscope motorisé de marque Philips CM20 fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV et équipé d'un détecteur de rayon X avec fenêtre ultrafine. Les analyses ont été acquises en mode nanosonde avec un diamètre de sonde de 10 nm. Les facteurs K_AB ont été déterminés à l'aide de standards. Les analyses MET ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique et Microsonde (SCMEM) de Nancy Université par Jaafar Ghambaja.

6 Microsonde électronique

La microsonde électronique permet d'obtenir des cartographies élémentaires très précises sur des surfaces polies. A partir de ces cartographies, une carte minéralogique est établie permettant d'observer un front réactionnel par exemple.

6.1 Principe de la microsonde électronique

La microsonde électronique ou microsonde de Castaing est une méthode d'analyse élémentaire inventée par R. Castaing en 1951 qui consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur l'échantillon, et à analyser le rayonnement émergeant dans un spectromètre afin d'identifier les atomes présents dans l'échantillon (Reed, 1993). Sous l'impact du faisceau d'électrons incident, les atomes de l'échantillon vont s'ioniser et émettre un photon X d'énergie lors de leur retour à l'état initial. Les photons X ont une énergie et une longueur d'onde caractéristique de l'atome émetteur. On peut ainsi obtenir des résultats quantitatifs en comparant les intensités des rayons X des éléments présents dans l'échantillon à l'intensité des mêmes radiations émises par un témoin de référence dont la composition a été déterminée au préalable (Eberhart, 1989). Ces mesures sont d'autant plus précises que l'acquisition du standard se fait dans les mêmes conditions que l'échantillon à mesurer. Les éléments légers (faible numéro atomique Z) émettent des photons X de faible énergie, ces photons sont facilement absorbés par les autres atomes, les éléments lourds émettent des photons X de forte énergie et seront plus facilement visibles. La faible taille du faisceau d'électron, environ 2 μm^2, permet d'analyser la constitution d'un minéral entier ou d'une zone particulière. En balayant une image définie par l'utilisateur, il est possible d'obtenir des cartographies élémentaires (carte pour chaque élément étudié) qui vont permettre de remonter par association, à des cartes minéralogiques. Les études de microsonde électronique ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique et Microsonde (SCMEM) de Nancy Université avec un appareil Cameca SX 100 par Johann Ravaux.

6.2 Préparation des échantillons

Les échantillons sont placés dans un moule de format standard de Ø 25 mm puis imprégnés par une résine transparente qui sera polymérisée sous vide pendant 24h. Les plots de résine avec l'échantillon ainsi obtenus sont polis afin d'obtenir une surface très lisse permettant une bonne analyse. Si la surface de l'échantillon n'est pas parfaitement plane, cela peut induire un contraste topographique où le relief va perturber le signal en empêchant les rayons X d'arriver au détecteur par exemple. La préparation des échantillons a été effectuée par Cédric Demeurie au service commun de lithopréparation de la Fédération de Recherche EST.

7 Spectroscopie Raman

Les techniques précédentes sont vouées à l'étude des matériaux solides ou liquides. Afin de connaître la composition d'un gaz, sa spéciation en milieu aqueux, la salinité d'une eau ou encore de définir la nature des espèces solides présentes dans un objet géologique, la spectroscopie Raman, technique de spectroscopie moléculaire vibrationnelle, est un outil analytique très performant.

7.1 Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de base est le suivant : une lumière monochromatique issue d'un laser à Argon ionisé à 488 ou 514,5 nm est envoyée sur l'échantillon étudié situé dans une cellule gaz. L'interaction de ce rayon incident avec l'échantillon provoque des gains ou des pertes d'énergie qui se traduisent par des écarts entre la longueur d'onde source et la longueur d'onde mesurée et qui sont caractéristiques de la molécule considérée. Ainsi, chaque molécule traversée par le laser va émettre un signal caractéristique sur le spectre Raman obtenu par rétrodiffusion. Comme pour l'infrarouge, seules les propriétés vibrationnelles seront considérées et on détectera les vibrations d'élongation ou de valence des molécules.

7.2 Préparation des échantillons

Un système de pièges froids sur une ligne gaz permet de transférer le gaz de nos expériences vers une cellule gaz adaptée à l'analyse Raman. Cette cellule est constituée d'une capacité, d'une fenêtre en saphir et d'une vanne d'entrée. La collection du signal se faisant par rétrodiffusion, une contribution atmosphérique peut être observée. Afin de s'en affranchir on effectue des analyses dans la cellule sous vide afin d'obtenir le spectre de la contribution atmosphérique que l'on retranchera au spectre de l'échantillon. Le microspectromètre Raman utilisé est un Labram (Horiba-Jobin Yvon) équipé d'un filtre Edge, d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide, d'une raie excitatrice à 514,5 nm provenant d'un laser argon ionisé et d'un microscope Olympus focalisant le laser sur l'échantillon. Les analyses Raman ont été effectuées au Laboratoire Raman du G2R par Thérèse Lhomme.

8 Etude palynologique

Une étude des microfossiles et des pollens présents dans la matrice de la roche a été effectuée car elle apporte des informations supplémentaires sur les environnements de dépôt des sédiments et leur datation.

L'analyse palynologique, anciennement appelée analyse pollinique, consiste en l'analyse quantitative et qualitative de tous les éléments fossilisés constitués d'une paroi organique et qui résistent aux processus d'extraction aux moyens d'acides puissants. Ces microfossiles à parois organiques, également appelés palynomorphes, peuvent être d'origine continentale, comme les cryptospores, les spores, les pollens, les algues d'eau douce, mais aussi d'origine marine comme les acritarches, les chitinozoaires, les dinoflagellés, les scolécodontes… L'étude de ces palynomorphes fossiles va permettre de reconstituer le palynofaciès (ou faciès organique) de la roche et d'apporter des informations sur la stratigraphie, les sédiments, la paléoécologie, la paléogéographie, les paléoclimats (Geurts, 1986). Les palynofaciès permettent aussi de remonter à l'âge géologique de la roche observée (Huault *et al.*, 1995 ; Huault, 1998).

L'extraction des microfossiles se fait par broyage, élimination des carbonates à l'acide chloridrique (HCl) et des silicates à l'acide fluorhydrique (HF), oxydation à l'acide nitrique (HNO_3) et solubilisation des matières humiques à la potasse caustique (KOH). Ensuite, les microfossiles sont identifiés au microscope et comptés Ces études ont été réalisées au G2R par Vincent Huault.

9 Microscopie confocale à balayage laser

Contrairement aux techniques analytiques précédentes, la microscopie confocale n'est pas un outil de reconnaissance minérale ou d'analyse chimique mais un outil d'observation des structures, textures. Cet outil, classiquement utilisé en biologie, a été utilisé pour étudier la porosité des roches (Petford *et al.*, 1999). L'acquisition d'une image confocale brute a donc été couplée à une analyse qualitative et quantitative par traitement numérique afin de caractériser cette porosité.

9.1 Principe du Confocal, acquisition d'images

Le microscope confocal à balayage laser (en anglais CLSM pour confocal laser scanning microscope) permet d'obtenir des coupes optiques virtuelles de haute résolution (~0,1 µm en x, y et ~0,3 µm en z) comparé à un microscope optique classique et de n'enregistrer que l'image de fluorescence émise dans le plan focal (Cox, 1993).

Un faisceau laser, concentré par une lentille, passe par un sténopé d'excitation qui réduit la source laser à un point lumineux et par un filtre d'excitation qui permet de sélectionner les raies d'excitation utiles ainsi que leurs intensités (Figure II.3). Ce faisceau lumineux ainsi obtenu va exciter les fluorochromes situés sur le plan focal et va être récupéré par un tube photomultiplicateur (PMT) où le signal sera amplifié et numérisé. Un miroir dichroïque permet de séparer la lumière d'excitation reflétée vers l'échantillon, de la lumière d'émission, provenant de l'échantillon, qui est ainsi transmise vers le détecteur. L'avantage de cette technique est de s'affranchir des signaux luminescents qui proviennent des régions situées hors du plan focal via un

diaphragme appelé sténopé (ou diaphragme du détecteur) qui va stopper les rayons lumineux provenant d'un point en dessous ou au dessus du plan focal (Boyde, 1990).

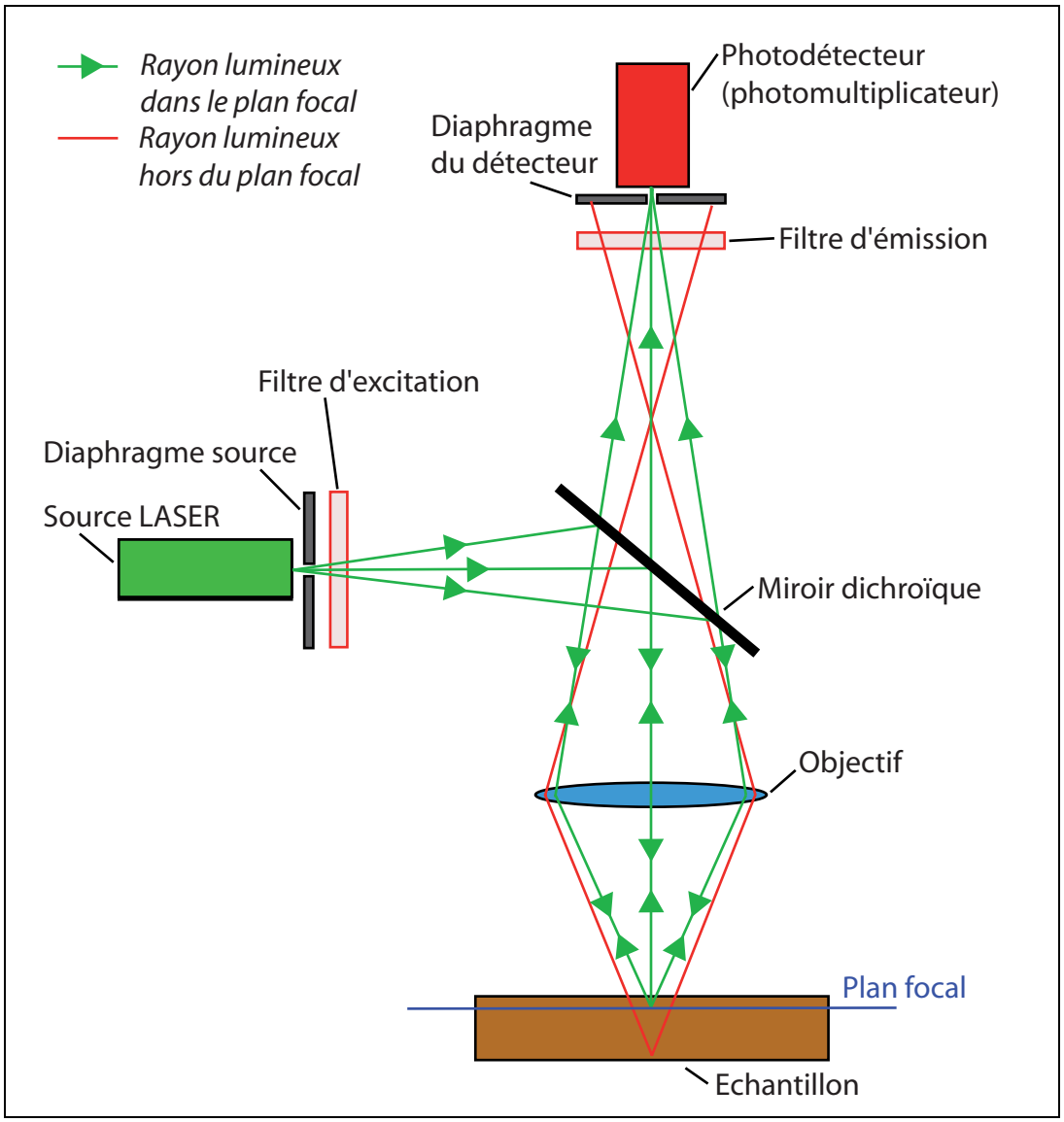

Figure II.3 : Schéma de principe du microscope confocal à balayage laser et de l'obtention d'un voxel, élément unitaire de l'image confocale (d'après Boyde, 1990).

L'image numérique finale 2D observée sur l'écran est obtenue point par point par balayage du laser en x, y dans un plan focal conjugué au plan focal de l'objectif (plans confocaux). Pour obtenir une image 3D, la platine porte-objet ou l'objectif sont déplacés en z par pas successifs et à chaque avancée d'un pas une image 2D (x, y) est enregistrée. On acquiert donc un fichier numérique à trois dimensions constitué de l'intensité de chaque point x, y, z (appelé voxel). Cette technique permet de

fournir une représentation en volume de l'échantillon sans avoir à le couper en tranches fines. Cependant, le faisceau laser doit pénétrer dans la matière et des pertes de lumière se produisent sur les trajets aller-retour. En conséquence, l'épaisseur de la partie explorée de la roche est limitée par son degré de transparence.

Le système utilisé comporte un microscope optique Nikon inversé couplé à une tête confocale Bio-Rad (Rainbow). Un polariseur a été placé dans la tête confocale de façon à éviter la double réfraction des carbonates (phénomène de biréfringence dû à la propagation anisotropique de la lumière dans le matériau). Le laser utilisé est la diode bleue dont la longueur d'onde est fixée à 405 nm. La fluorescence est collectée à de plus grandes longueur d'ondes pour produire l'image de fluorescence, avec l'utilisation d'un filtre ne laissant passer que les longueurs d'ondes supérieures à 420 nm. Le faible grossissement (objectif Nikon Pan Fluor x4, N.A. 0,13) permet d'obtenir des images (2,986 mm x 2,986 mm) de la porosité avec une taille de pixel de 8,506 µm². Ces études ont été menées au G2R sur la plateforme de microscopie confocale commune au CNRS et à l'INRA.

9.2 Préparation des échantillons

Afin de visualiser la porosité des échantillons au microscope confocal à balayage laser il faut injecter dans les pores de la roche une résine fluorescente. Le fluide injecté dans les pores de la roche est un mélange à 50% de résine CY192 et à 50% de durcisseur HY918 auquel est ajouté un peu de fluorescéine (uvitex) à 3 g/l responsable de la fluorescence. Un premier dégazage de l'échantillon sous vide (10^{-1} bar) permet à la résine de pénétrer dans les pores de grand diamètre. Afin que l'imprégnation soit complète et comble les pores de petit diamètre, la roche est mise dans un autoclave à 60°C et 200 bars pendant 48H. La polymérisation de la résine fluorescente est obtenue par une mise à l'étuve à 90°C pendant 48H. Des lames épaisses ont ensuite été réalisées par Cédric Demeurie au service commun de lithopréparation de la Fédération de Recherche EST, pour chacun des échantillons étudiés par microscopie confocale à balayage laser.

9.3 Notion de porosité et de perméabilité

La porosité est un paramètre pétrophysique complexe. Sa définition et sa caractérisation dépendent de l'échelle d'observation à laquelle on se place. Là où des mesures de porosité seront réalisables à l'échelle de la carotte (cm à dm), l'estimation directe et pratique de la porosité développée dans un massif rocheux fracturé sera impossible à l'échelle du réservoir (dam à km). Des porosités équivalentes, déduites des propriétés hydrauliques des sites pourront être déterminées, resteront des estimations, mais nécessiteront la définition de modèles réservoir spécifiques. De façon générale, plusieurs types de porosités sont définis. La porosité totale Φ_t représente la proportion de vides (ou pores) par rapport au volume total de l'échantillon de roche :

$$\Phi_t = \frac{V_{vides}}{V_t} \tag{6}$$

Avec Φ_t : porosité totale ; V_{vides} : volume des vides ou pores ; V_t : volume totale.

Cette porosité totale englobe cependant deux grands types de porosité, les porosités effective et non effective. La porosité effective (ou efficace) Φ_{eff} prend en compte la proportion des pores réellement connectés et donc accessibles aux fluides, équation (7). Ce paramètre sera donc intégré en priorité dans les modèles prenant en compte les écoulements et la dynamique des fluides dans la roche.

$$\Phi_{eff} = \frac{\%_{connexion} \cdot V_{vides}}{V_t} \tag{7}$$

Avec Φ_{eff} : porosité effective ; $\%_{connexion}$: pourcentage de pores connectés ; V_{vides} : volume des vides ou pores ; V_t : volume totale.

Cette porosité effective, accessible aux fluides, est fréquemment représentée par une porosité de fractures ou fissures. L'accessibilité aux fluides nécessite

cependant des réseaux de fissures interconnectés et donc des densités de fissures non négligeables et des orientations spécifiques. La porosité de fractures et/ou fissures représente typiquement la porosité secondaire dans une roche. Cette porosité secondaire est généralement intragranulaire, recoupe les grains et est mise en place secondairement c'est-à-dire après la formation des roches. Au contraire, la porosité primaire s'exprime lors de la diagénèse, de façon précoce et produit des vides généralement moins développés, isotropes et surtout non connectés. Cette porosité primaire représente en général la porosité résiduelle, équation (8), non effective et donc non accessible aux fluides. Elle peut être intragranulaire (dissolutions locales des minéraux primaires, défauts des grains) ou intergranulaire (cimentation incomplète, joints de grains, matrice).

$$\Phi_t = \Phi_{eff} + \Phi_{res} \tag{8}$$

Avec Φ_t : porosité totale ; Φ_{eff} : porosité effective ; Φ_{res} : porosité résiduelle.

Tous ces types de porosités (Figure II.4) peuvent être représentés ou non dans les roches en fonction de leur histoires diagénétique et tectonique spécifiques.

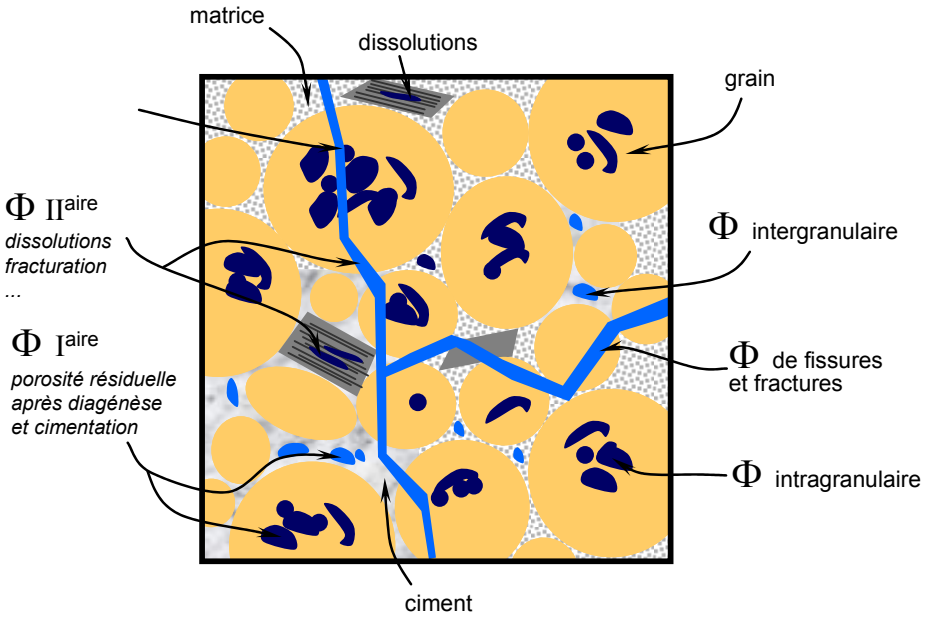

Figure II.4 : Représentation schématique d'un calcaire oolithique illustrant les différents types de porosités et leurs localisations au niveau des grains ou phases de liaison.

La perméabilité est une caractéristique physique qui représente la facilité qu'a un matériau à permettre le transfert d'un fluide à travers un réseau connecté (Duffaut, 2000). Cette notion, établie expérimentalement lors de l'étude des écoulements à travers une couche sableuse alimentant les fontaines de Dijon (Darcy, 1859), est décrite par la loi de Darcy, équation (9), qui permet de relier linéairement un débit Q à la perméabilité K.

$$Q = K \cdot A \cdot i \tag{9}$$

Avec Q : débit volumique en m^3/s ; K : conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité du milieu poreux en m/s ; A : section du milieu poreux en m^2 ; i : gradient hydraulique égal à $\Delta h / L$ où Δh est la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval de l'échantillon et L est la longueur de l'échantillon.

Cependant, la validité de cette équation suppose le milieu poreux indéformable, le fluide newtonien (le tenseur des contraintes visqueuses est une fonction linéaire du tenseur des déformations) n'interagissant pas avec le solide et un écoulement laminaire (sans variation spatiale ou temporelle). Or pour les argilites, certains phénomènes peuvent remettre en cause la validité de la loi de darcy. En effet, l'eau est adsorbée à la surface des minéraux argileux et les forces électrostatiques mises en jeu provoquent une résistance au déplacement de l'eau sous l'effet d'un gradient de pression hydraulique. Les forces électrostatiques décroissent graduellement avec la distance et lorsque que ces forces n'agissent plus sur l'eau, le déplacement est de type convectif et on parlera alors « d'eau libre ». Si la taille des pores est inférieure à environ 10 nm, l'eau va se liée aux parois argileuses empêchant tout mouvement de convection, donc tout transport. La proportion de pores de taille inférieure à 10 nm dans les argilites utilisées pour les expérimentations est inférieure à 20%, le réseau poral permettant l'advection est de ce fait supérieur au seuil de percolation et la loi de Darcy est donc valide.

La porosité et la perméabilité d'une roche sont des paramètres pétrophysiques liés. Une roche ayant une perméabilité élevée a nécessairement une porosité élevée mais l'inverse n'est pas obligatoire, une argile peut avoir une porosité élevée mais une très faible perméabilité car la porosité n'est pas interconnectée.

9.4 Méthodologie du traitement des images 2D

Pour étudier la porosité d'une roche par microscopie confocale à balayage laser, un traitement des images obtenues doit être effectué. Une méthode a été développée avec Judith Sausse (G2R) afin de traiter les images et obtenir des données quantitatives et qualitatives définissant la porosité et les types de pores présents dans la roche. Ce traitement a été effectué sur plusieurs images caractéristiques d'un même échantillon afin d'obtenir des statistiques représentatives. Au total, soixante images ont été analysées.

9.4.1 Quantification de la porosité effective

L'image brute CSLM (1024x1024, 1 pixel = 8,506 μm^2) est initialement représentée par un dégradé de couleur allant du jaune (fluorescence des pores) au noir (roche). Des images collectées sur préparation sans résine montrent une auto-fluorescence très faible qui n'interfère pas avec la résine. Le premier traitement consiste à opérer un seuillage afin de binariser l'image. Cette binarisation permet de séparer les pixels de couleurs (image 8-bit, 256 couleurs) en deux couleurs, blanc correspondant à la roche et noir correspondant à la porosité imprégnée (Figure II.5).

La dérivée seconde de l'image, obtenue sous Igor Pro 3 (Wavemetrics©), va permettre de définir le seuillage optimal de l'image (Pironon *et al.*, 1998), c'est-à-dire de dissocier le bruit de fond du signal lorsque la dérivée seconde s'annule. Le seuillage est ensuite réalisé avec le logiciel public ImageJ 1.37v (Abramoff *et al.*, 2004) disponible sur http://rsb.info.nih.gov/ij/. La porosité totale de la roche est obtenue par simple dénombrement du nombre de pixels noirs rapporté à la taille de l'image (pixels noirs et pixels blancs) :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de pixels noirs}}{\text{nombre de pixels total}} \qquad (10)$$

Avec Φ : porosité totale connectée (imprégnée) de la roche. Le nombre de pixels total dépend de la résolution de l'image (1024x1024).

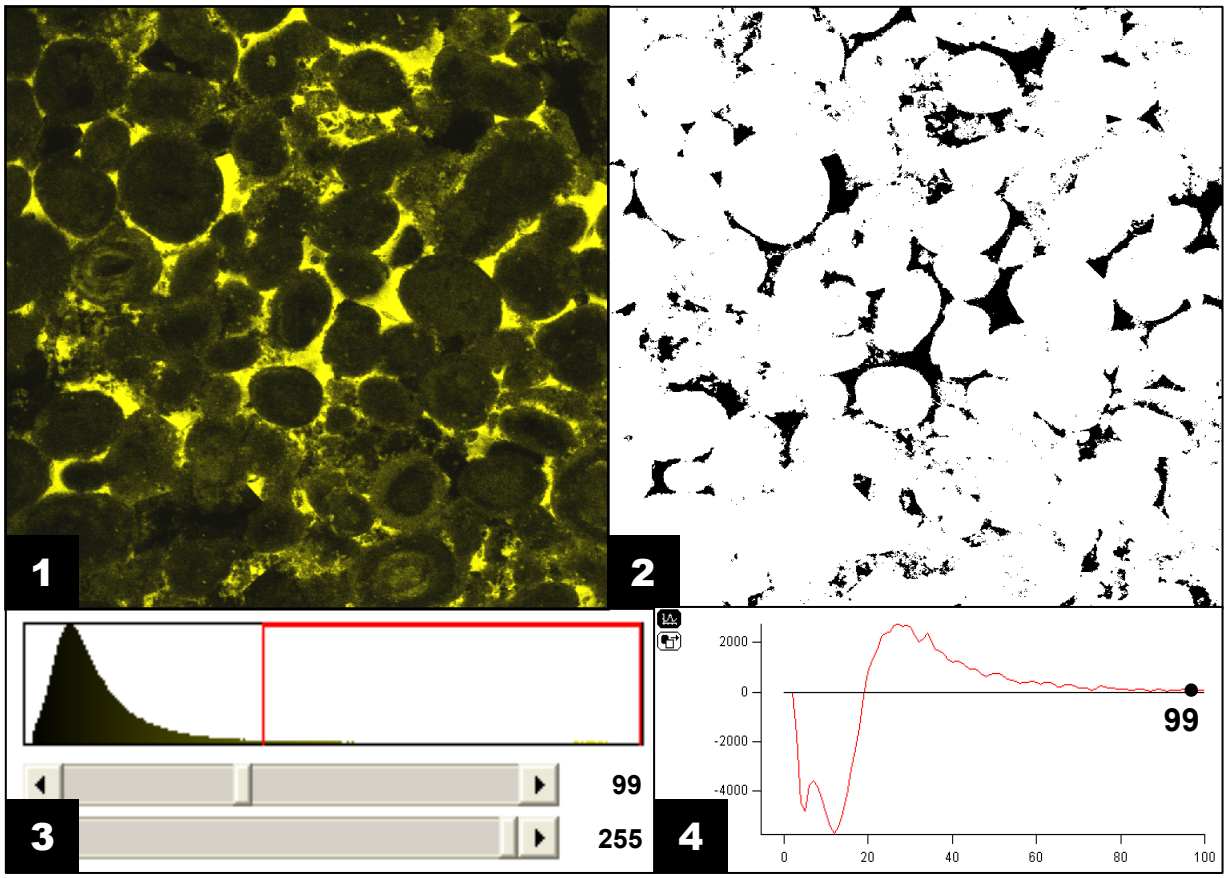

Figure II.5 : Seuillage d'une image brute CSLM, binarisation et détermination de la porosité connectée par dénombrement des pixels. A partir d'une image brute CSLM (1) on obtient une image binaire (2). Le seuillage s'effectue avec le logiciel ImageJ (3) et la valeur seuil est déterminée par la dérivée seconde de l'image calculée sous IgorPro (4).

9.4.2 Typologie des porosités

La deuxième étape consiste à caractériser la typologie et morphologie des pores et nécessite plusieurs traitements successifs. Un traitement statistique via ImageJ va permettre d'individualiser chaque particule (pore) de l'image et de caractériser pour chacune d'entre elles des paramètres morphologiques (Figure II.6). Certains pores, tronqués sur les bords de l'image, sont exclus de l'analyse pour éviter un biais dans l'étude morphologique. De nombreux paramètres géométriques sont obtenus lors de cette analyse morphologique : aire du pore, longueur et largeur du cadre contenant le pore, périmètre, diamètre de Feret (distance entre deux tangentes au contour apparent de la particule menées parallèlement à une direction fixe) et circularité (axes majeurs et mineurs, orientation). Environ 72 000 pores ont été ainsi détectés

sur les soixante images 2D étudiées. Une base de données a été créée de façon à pouvoir traiter statistiquement tous ces paramètres morphologiques (Figure II.6). Chaque pore est caractérisé par une morphologie spécifique et certains d'entre eux montrent de fortes anisotropies avec des allongements importants et sont appelés liens de connexion. Ce sont des canaux qui relient des pores à plus forte circularité appelés chambres.

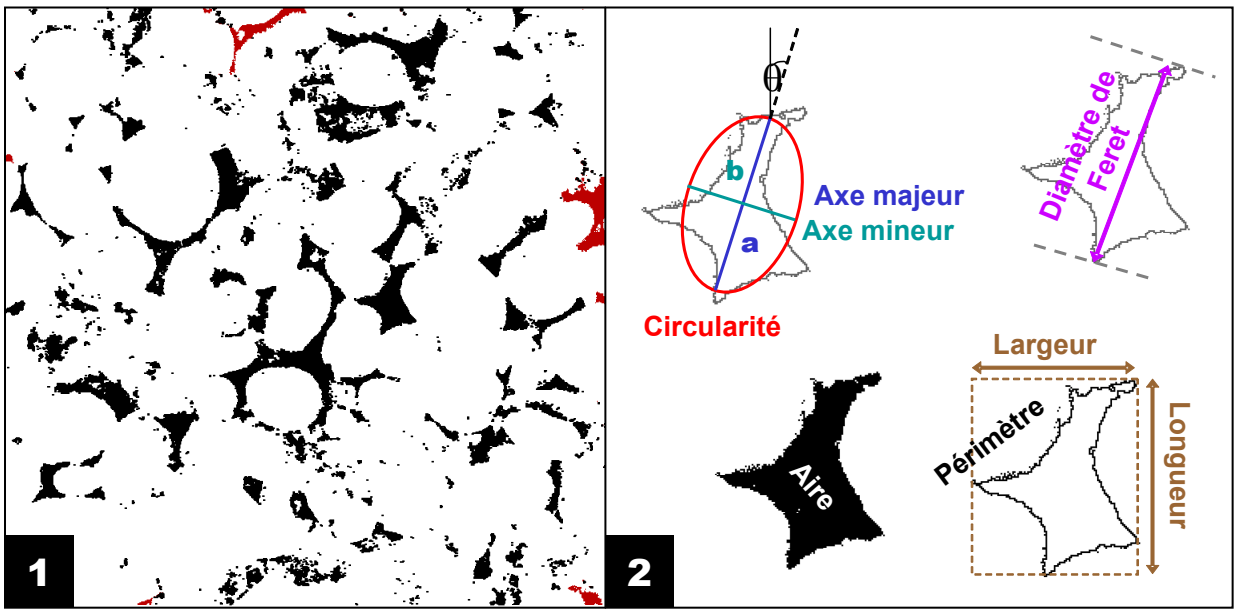

Figure II.6 : Principe du traitement statistique avec les différentes données obtenues via ImageJ. Les pores coupés par l'image (en rouge) ne sont pas pris en compte lors du traitement pour éviter les effets de bords (1). Schématisation des différents paramètres géométriques obtenus lors de l'analyse morphologique (2).

L'étape suivante consiste en l'analyse de la contribution de ces deux types de pores à la porosité totale. Les liens de connexion sont à l'origine de la connectivité entre les chambres et donc leur présence et proportion peut contrôler la perméabilité finale de la roche. Des auteurs ont proposé une technique qui permet d'accéder à cette proportion via deux étapes d'érosion-dilatation de l'image (Ehrlich *et al.*, 1984 ; Van den Berg *et al.*, 2003). La superposition de l'image de départ et de l'image finale permet de faire apparaître les liens de connexion et les chambres (Figure II.7). Plus le nombre et la taille des liens de connexion sont élevés plus la connexion apparente entre les pores est importante.

Le rapport entre les chambres et les liens de connexion donne accès à la connexion apparente de la porosité notée Z^* (Van den Berg *et al.*, 2003) :

$$Z^* = \frac{\text{Nombre de pixels des liens de connexion}}{\text{Nombre de pixels des chambres}} \quad (11)$$

Avec Z^* : connexion apparente.

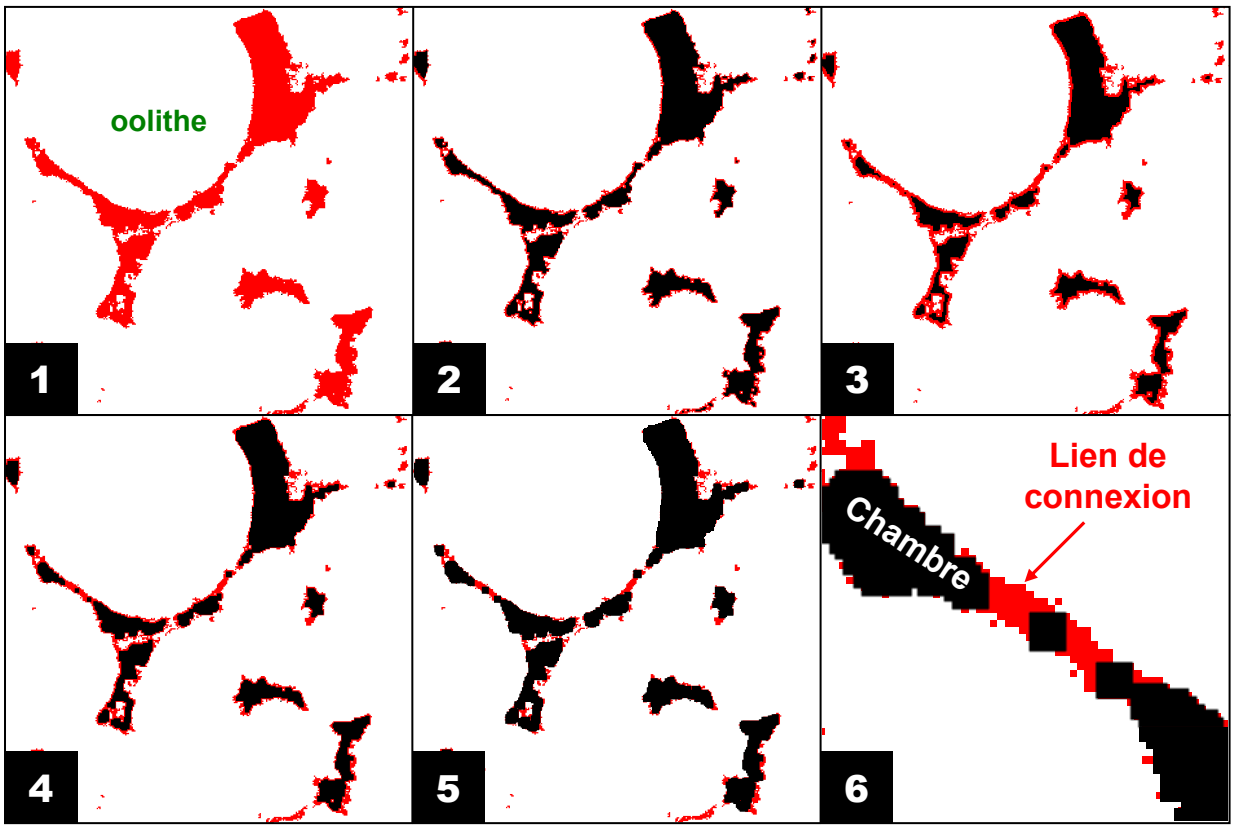

Figure II.7 : Technique d'érosion-dilatation permettant l'étude de la connexion apparente des pores. Image de départ (1), image après une érosion (2), deux érosions (3), une dilatation (4) et deux dilatations (5). Les liens de connexion apparaissent en rouge et les chambres en noir (6) (méthode adaptée d'après Ehrlich *et al.*, 1984 et Van den Berg *et al.*, 2003).

Pour caractériser et quantifier la surface d'échange des pores, il faut avoir accès au paramètre de rugosité de surface des pores. Les analyses fractales permettent de quantifier la rugosité autour des pores (Giménez *et al.*, 1997 ; Gao *et al.*, 2006). La méthode classique du comptage de boîtes (Li *et al.*, 2003) est une technique qui permet d'obtenir la dimension fractale D d'un objet (courbe ou surface). Une particule individuelle (pore) est caractérisée par une enveloppe (périmètre) et une

surface. La taille et l'importance de cette enveloppe va définir un degré de complexité, de rugosité que va définir la dimension fractale (Figure II.8). La méthode du comptage de boîtes permet de reproduire ces enveloppes avec un nombre de boîtes qui va varier en fonction de leur taille (Pruess, 1995). La dimension fractale est obtenue par la relation :

$$N(\delta) \propto \delta^{-D} \tag{12}$$

Avec N : nombre de boîtes ; δ : taille des boîtes ; D : dimension fractale.

Chaque objet qui satisfait l'équation (12) peut être considéré comme étant de nature fractale. La dimension fractale est aussi accessible en définissant une relation aire-périmètre (A-P) pour une large population de pore de même taille (Lovejoy, 1982 ; Kampichler et Hauser, 1993). La relation suivante a été proposée (Mandelbrot, 1983) :

$$P(\varepsilon) \propto A(\varepsilon)^{D/2} \tag{13}$$

Avec P : périmètre du pore ; A : aire du pore ; ε : taille du pixel ; D : dimension fractale.

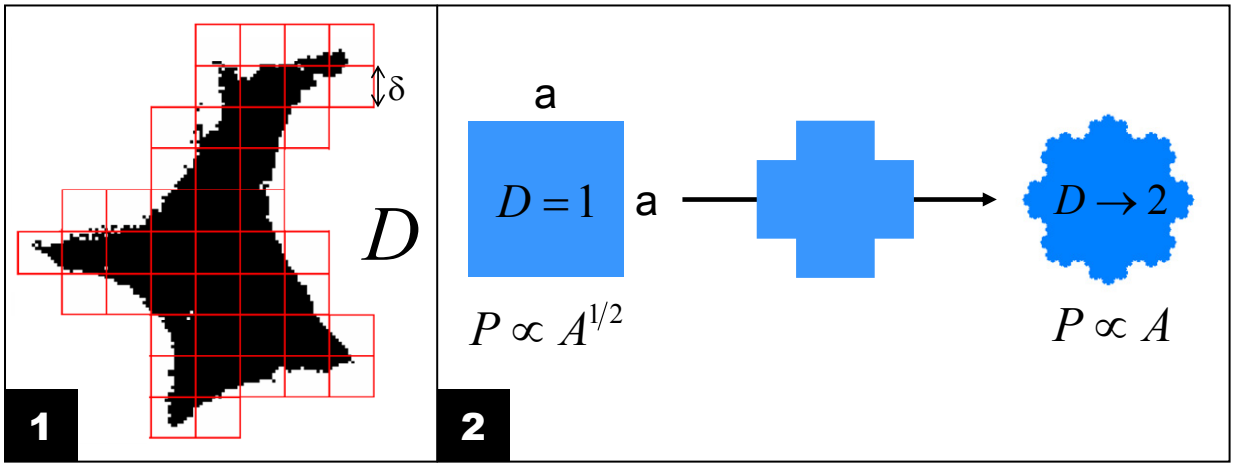

Figure II.8 : Technique du comptage de boîtes (1) qui permet d'accéder à la dimension fractale. Une dimension fractale de 1 correspond aux contours d'un carré parfait (2). Plus la dimension fractale tend vers 2, plus la rugosité de la particule est importante.

La dimension fractale est toujours comprise entre 1 et 2 (Figure II.8). Elle représente la croissance vers l'infini de la longueur mesurée du contour de l'objet. Plus D est grand et plus la rugosité de surface de la particule est importante.

9.5 Méthodologie du traitement des images 3D

L'ensemble des étapes et traitements d'images présentés précédemment est transposable en 3 dimensions. La technologie du microscope confocale à balayage laser permet une acquisition de plans échantillonnés régulièrement avec un pas de Z donné. Une première approche de la modélisation 3D de la porosité du calcaire de Lavoux a donc été tentée lors de ce travail de thèse. Cette étude 3D s'est focalisée sur la porosité intra-oolithe observable à des grossissements plus importants que ceux utilisés pour l'analyse 2D.

9.5.1 Le géomodeleur gOcad

Le programme de recherche gOcad (Paradigm™, Earth Decision™, Mallet, 2002), organisé autour d'un Consortium composé de compagnies pétrolières et de services parapétroliers ainsi que de nombreuses universités réparties dans le monde, a été lancé il y a 12 ans par le Département Informatique de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (ENSG) dirigé initialement par Jean-Laurent Mallet puis actuellement par Guillaume Caumon. Il propose une nouvelle approche informatique de la modélisation des objets géologiques du sous-sol quelle que soit l'échelle d'étude, en particulier à l'échelle du réservoir où de puissants outils géophysiques et géostatiques (JACTA) ont été développés pour compléter le modeleur (Mallet, 2002). La société Earth Decision Sciences (anciennement : T-Surf) assure le développement du logiciel gOcad et a récemment été rachetée par la société Paradigm qui distribue commercialement le logiciel.

Dans cette étude ce sont l'ensemble des fonctionnalités disponibles sous gOcad qui ont été utilisées, non pas à l'échelle du réservoir mais à l'échelle du grain.

9.5.2 Import et construction du modèle 3D

Plus d'une centaine d'images CSLM de taille 1024x1024 pixels ont été réalisées avec un pas suivant l'axe z similaire (0,276 µm) à l'échantillonnage 2D suivant x et y (0,288 µm). Ces images ont été binarisées en utilisant la même approche de seuillage proposée pour l'analyse 2D. Les données 3D correspondent donc à un ensemble de pixels de couleur noire, représentant la porosité, précisément référencés en x, y et z. Les outils disponibles sous ImageJ permettent ensuite de récupérer ces données sous forme de fichier tableur permettant ensuite leur import sous gOcad. La base de données 3D correspond donc à un nuage de points (pointset ou Vset) qui permet une première visualisation des pores en 3D.

Pour obtenir un rendu volumique et permettre les premiers traitements statistiques, il est nécessaire de construire une grille régulière 3D ou Voxet sous gOcad. Cette grille représente le volume d'intérêt, ici l'oolithe, et est définie par 3 axes u, v, w suivant lesquels des cellules unitaires vont être indexées. Pour éviter tout biais lié à un changement de résolution entre les images initiales et les cellules de la grille 3D finale, le volume des cellules a été fixé comme égal à 0,276*0,288*0,288 mm^3 c'est-à-dire la résolution minimale x, y, z des images CSLM. Une propriété "porosité" est créée pour l'ensemble des cellules du voxet.

Si un point initial (pixels noirs des images CSLM) se situe à l'intérieur d'une cellule du Voxet, la propriété "porosité" de la cellule concernée est fixée à 1, les cellules n'interceptant pas de points initiaux sont caractérisées par une propriété "porosité" égale à 0. L'ensemble des points provenant des images binaires est alors transposé dans les cellules de la grille permettant de réaliser une connectivité des domaines de "porosité" égale à 1 et donc de représenter le volume poreux 3D.

Les traitements statistiques réalisés sont ensuite comparables à ceux présentés dans les paragraphes précédents concernant la 2D.

10 Analyse texturale

La microscopie confocale à balayage laser permet de caractériser la porosité et l'état de surface des pores (rugosité, tortuosité…) à l'échelle du micron. La caractérisation des propriétés texturales des échantillons par adsorption de gaz va permettre de déterminer d'une part la surface spécifique et d'autre part d'estimer des porosités voisines du nanomètre. Ces données vont ainsi compléter celles obtenues par microscopie confocale.

10.1 Principe

La technique d'adsorption-désorption d'un gaz constitue un outil de choix pour l'étude des propriétés texturales des solides poreux (Langmuir, 1918 ; Dullien, 1979 ; Sing *et al.*, 1985 ; Sing, 1989). L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules du gaz adsorbé se fixent sur la surface de l'adsorbant grâce aux interactions adsorbat-adsorbant plus ou moins intenses. La quantification du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression d'équilibre qui règne dans la cellule contenant l'échantillon à analyser, à une température donnée, permet de réaliser les isothermes. Des grandeurs telles que la surface spécifique (la surface totale accessible aux atomes ou aux molécules adsorbées par unité de masse) et la porosité sont des données essentielles pouvant être obtenues à partir de ces isothermes. L'obtention de ces isothermes se fait grâce à la technique de manométrie d'adsorption (Figure II.9). L'appareil utilisé a été conçu et mis au point au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM).

Cet appareil de volumétrie d'adsorption point par point automatique permet de réaliser des isothermes complètes (adsorption et désorption). Dans le cadre de cette étude, les gaz utilisés sont l'azote (N_2) et le dioxyde de carbone (CO_2). L'apport du CO_2, par rapport à l'azote, gaz couramment utilisé pour la caractérisation texturale des solides par adsorption, réside dans la bonne accessibilité relative du CO_2 dans les pores de plus faibles dimensions due notamment à sa stéréochimie. L'utilisation de ces deux sondes permet ainsi d'évaluer d'une manière complémentaire des grandeurs telles que les porosités de faibles diamètres d'ouverture.

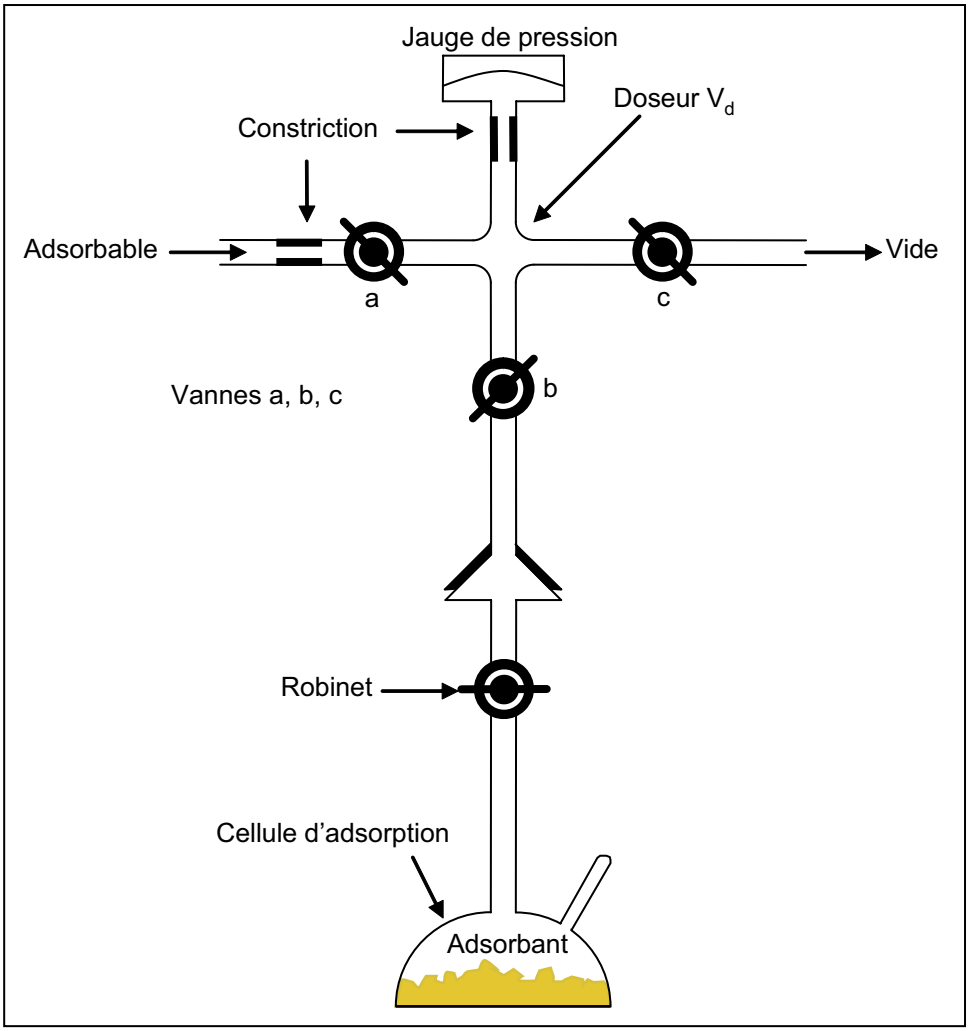

Figure II.9 : Schéma de principe d'un appareil de manométrie d'adsorption.

La technique consiste à mesurer, à une température donnée, la quantité de gaz adsorbé sur la surface en fonction de la pression d'équilibre de la phase gazeuse en contact avec la roche de masse connue à caractériser. Pratiquement, les isothermes d'adsorption sont représentées par les volumes adsorbés exprimés en $cm^3.g^{-1}$ aux conditions normales de température et de pression gaz en fonction de la pression relative P/P_0 où P correspond à la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

L'adsorbant (roche étudiée) est préalablement dégazé à 110°C sous vide de l'ordre de 0,01 Pa. Dans le cas où l'adsorbat utilisé est l'azote, l'échantillon est placé dans un bain d'azote liquide à 77K maintenu à niveau constant tout le long de l'expérience. La mesure de la pression de saturation de l'azote à 77 K est effectuée en continu. L'isotherme d'adsorption-désorption point par point est obtenue par

introductions successives (ou pompage) de gaz. Après mesure des différents volumes, il est possible de remonter aux quantités de gaz adsorbées par le solide. La construction d'une isotherme demande environ 8 heures, et comporte de l'ordre de 100 points de mesure. Des mesures sont également effectuées avec le dioxyde de carbone à 180 et 273 K. Pour cela, à l'appareillage utilisé habituellement est adjoint un cryostat qui permet de réguler les températures d'adsorption.

Les propriétés texturales d'un solide poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution. Traditionnellement, on distingue trois types de pores suivant les différents domaines des pressions relatives et leur diamètre d'ouverture (Tableau II.3).

Classe de pores	Diamètre d'ouverture des pores	Pression relative	Phénomène physique
Micropores	0,8 à 2,0 nm	$P/P_0 < 0,4$	Action du champ de surface des parois des pores
Mésopores	2,0 à 40 nm	$0,4 < P/P_0 < 0,98$	Condensation capillaire
Macropores	> 40 nm	$P/P_0 > 0,98$	Condensation tridimensionnelle

Tableau II.3 : Classes de pores définies par rapport à l'azote.

10.2 Détermination de la surface spécifique

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption-désorption déterminé expérimentalement (Figure II.10). L'allure d'une isotherme est déjà révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. Cette première analyse expérimentale objective peut être effectuée à l'aide de la classification des isothermes de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (Sing *et al.*, 1985). Cette classification vise à distinguer des adsorbants typiques mais en réalité, les isothermes d'adsorption obtenues sont composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.

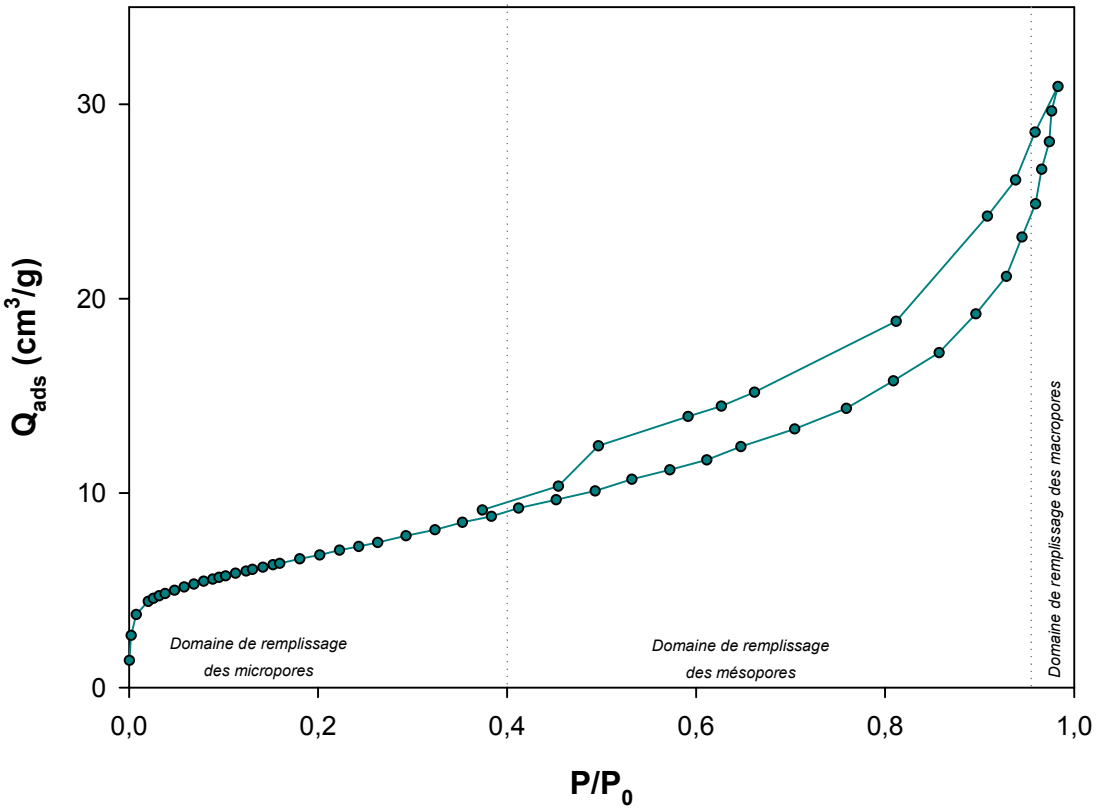

Figure II.10 : Exemple d'isotherme d'adsorption-désorption du type II obtenue à l'azote à 77 K par volumétrie point par point.

L'évaluation de la surface spécifique d'un matériau s'effectue à l'aide de la méthode BET (Brunauer *et al.*, 1938 ; Gregg et Sing, 1967 ; Lowell, 1979). Cette méthode consiste à modéliser la portion de l'isotherme qui correspond à la fin de l'adsorption de la première couche de gaz (0,05 < P/P_0 < 0,20) par une isotherme théorique d'adsorption multicouche proposée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 linéarisée sous la forme de la transformée de BET :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}\cdot\left[1-(P/P_0)\right]} = \frac{C-1}{V_m\cdot C}\cdot P/P_0 + \frac{1}{V_m\cdot C} \qquad (14)$$

Avec V_{ads} : volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ; V_m : volume de gaz nécessaire au remplissage d'une monocouche dans les conditions NTP ; C : constante énergétique.

La relation (14) est une équation du type $y = ax + b$, où $a = (C-1)/V_m \cdot C$ et $b = 1/V_m \cdot C$ d'où l'on déduit le volume adsorbé à la monocouche et la constante énergétique par résolution graphique (Figure II.11).

Une fois que le volume de gaz adsorbé en monocouche est déterminé et connaissant la surface caractéristique d'une molécule d'azote (16,27 Å^2), il est possible de calculer la surface spécifique du solide en m^2.g^{-1} avec l'équation suivante (15) :

$$S = \frac{N_A \cdot V_m \cdot S_m}{22400} \qquad (15)$$

Avec S : surface spécifique en m^2.g^{-1} ; N_A : constante d'Avogadro (6,022x10^{23} mol^{-1}) ; V_m : volume de gaz nécessaire au remplissage d'une monocouche dans les conditions NTP ; S_m : surface caractéristique de la molécule de gaz utilisée en Å^2.

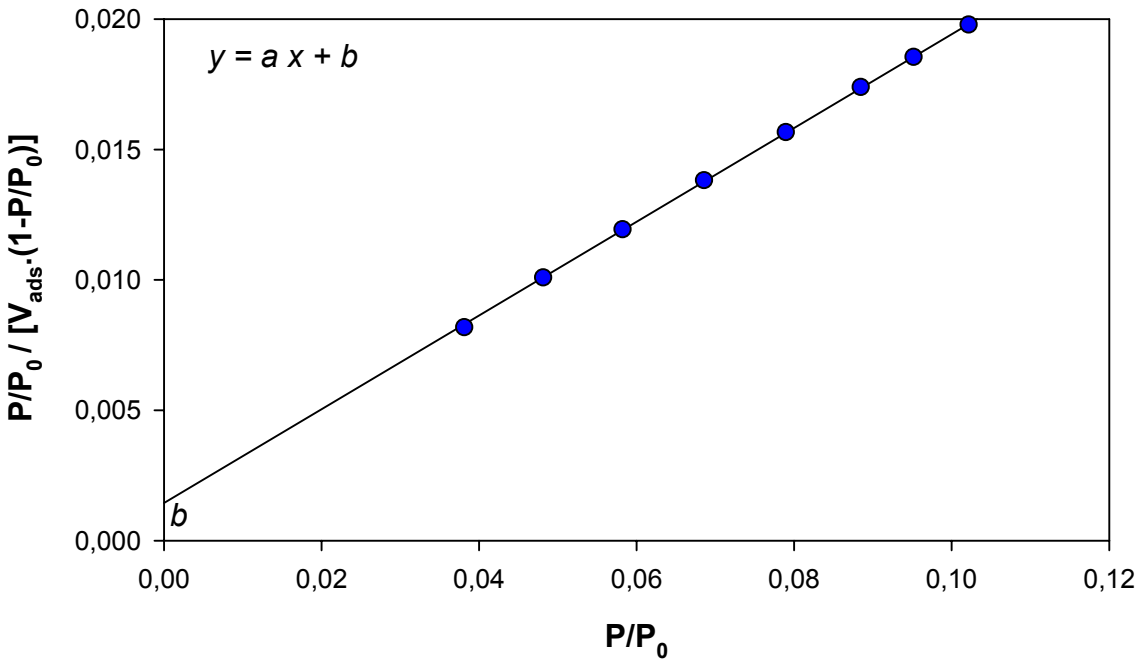

Figure II.11 : Résolution graphique de l'équation BET afin d'obtenir le volume de gaz adsorbé en monocouche. La droite de régression donne les valeurs des constantes a et b permettant de résoudre l'équation BET du type y = ax + b.

10.3 Evaluation de la microporosité à l'azote

La méthode employée pour l'estimation de la présence ou non de micropores à partir des isothermes d'adsorption d'azote consiste à comparer l'isotherme mesurée à une isotherme standard de référence obtenue sur un adsorbat non poreux.

La méthode appelée « méthode t-plot » élaborée par De Boer (De Boer *et al.*, 1965 ; 1966) repose sur ce principe de comparaison. L'isotherme de référence est normalisée par rapport à l'épaisseur statistique t (Å) de la couche adsorbée. Cette épaisseur est évaluée à 3,54 Å pour une couche adsorbée d'azote et pour un empilement hexagonal compact des molécules en surface. La déduction des volumes microporeux s'effectue à partir du tracé du volume adsorbé en fonction de l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée. La représentation schématique (Figure II.12) montre l'allure globale des courbes d'une part pour un solide microporeux ou mésoporeux et d'autre part pour un solide non poreux. La formule (16) relie la pente des droites dans le repère [t , V_{ads}] aux surfaces spécifiques.

$$S = 15,47 \cdot \frac{V_{ads}}{t} \qquad (16)$$

Avec S : surface spécifique du solide en $m^2.g^{-1}$; V_{ads} : volume adsorbé à la pression relative P / P_0 ; t : épaisseur statistique de la couche adsorbée en Å.

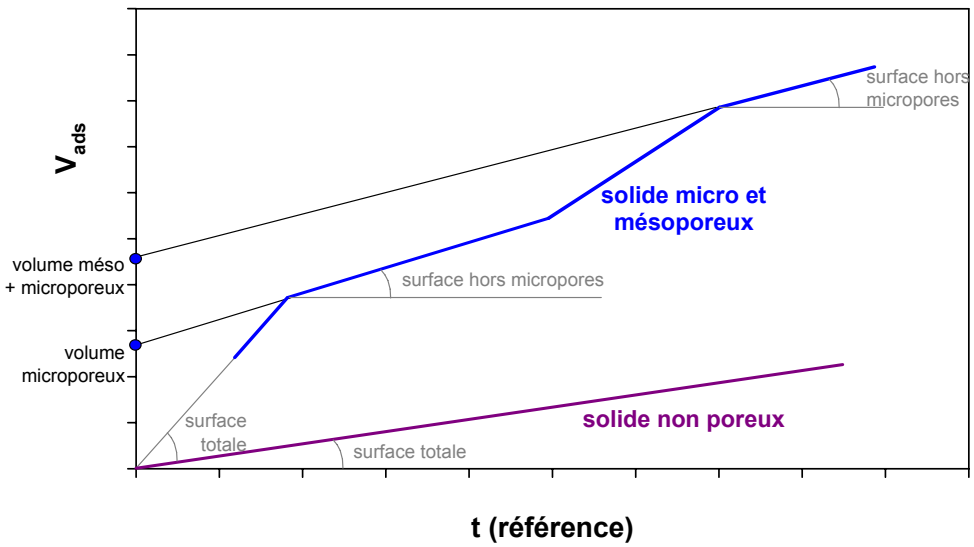

Figure II.12 : Représentation schématique de la méthode du t-plot.

10.4 Microporosité au dioxyde de carbone

La détermination du volume microporeux s'effectue par la méthode de Dubinin (Dubinin, 1965). Cette méthode est préconisée pour les matériaux tels que les charbons actifs

La relation entre les volumes et la pression relative est donnée sous la forme :

$$\ln V_{ads} = \ln V_0 - K \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^2 \qquad (17)$$

Avec V_{ads} : volume adsorbé à la pression relative P/P_0 ; V_0 : volume de gaz dans les micropores ; K : constante pour un système particulier absorbant-adsorbat égale à $(RT/\beta E)^2$, où, R est la constante des gaz parfait, T est la température, β est le coefficient d'affinité de l'adsorbat et E est l'énergie caractéristique du système d'adsorption.

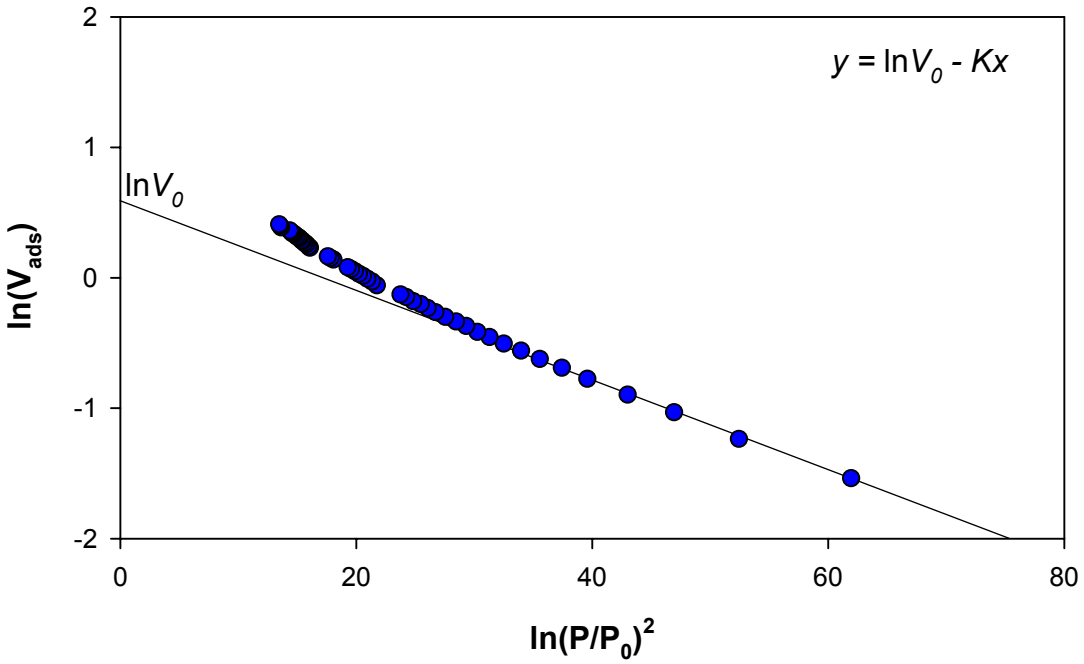

Figure II.13 : Résolution graphique de l'équation Dubinin. L'ordonnée à l'origine de la droite de régression donne accès au volume de gaz dans les micropores V_0.

Afin d'accéder au volume microporeux en équivalent liquide $V_{0(liq)}$ on utilise l'équation (18) qui relie ce volume au volume de gaz V_0 en fonction de la densité ρ_T du CO_2.

$$V_{0(liq)} = \frac{V_0 \cdot M_{CO_2}}{\rho_T \times 22400} \quad (18)$$

Avec V_0 : volume de gaz dans les micropores en $cm^3.g^{-1}$; M_{CO_2} : masse molaire du CO_2 (44,01 $g.mol^{-1}$) ; ρ_T : densité du CO_2 à température T (0,610 $g.cm^{-3}$ à 180K et 1,023 $g.cm^{-3}$ à 273K).

Pour cette étude, les analyses texturales au dioxyde de carbone ont été réalisées à deux températures différentes, 180 et 273K, ce qui doit provoquer de légères variations sur les résultats en termes d'accessibilité au gaz aux volumes microporeux.Ces tests réalisés sur plusieurs températures doivent permettre d'améliorer la technique en sélectionnant les températures qui apportent la meilleure information sur les volumes.

III. Rappels cristallographiques et propriétés du CO_2

1 Généralités sur les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés dont la plupart appartiennent au groupe des phyllosilicates. Elles sont organisées en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques et octaédriques reliées par leurs sommets. Connaître les propriétés cristallographiques des argiles est important dans le cadre de notre étude qui porte principalement sur la réactivité des roches de couvertures argilocarbonatées en présence de CO_2. On pourra ainsi définir correctement un état initial et un état final des argiles et observer la réactivité en présence de CO_2.

1.1 Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont composés d'un empilement de feuillets tétraédriques essentiellement siliceux et de feuillets octaédriques principalement alumineux. Un feuillet est formé par une combinaison de plans développés dans le plan cristallographique a, b qui sont eux-mêmes constitués par des atomes (White, 1999).

Le tétraèdre T constitue l'élément de base des silicates, il est formé par un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure III.1a). Les tétraèdres s'agencent en partageant les oxygènes en mailles hexagonales formant ainsi une couche tétraédrique T (Figure III.1b). Les charges négatives des oxygènes sont compensées par les charges positives des cations Si^{4+}. Cependant il existe de fréquentes substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} et, plus rarement, par Fe^{3+} qui vont provoquer des déficits de charge dans le feuillet tétraédrique.

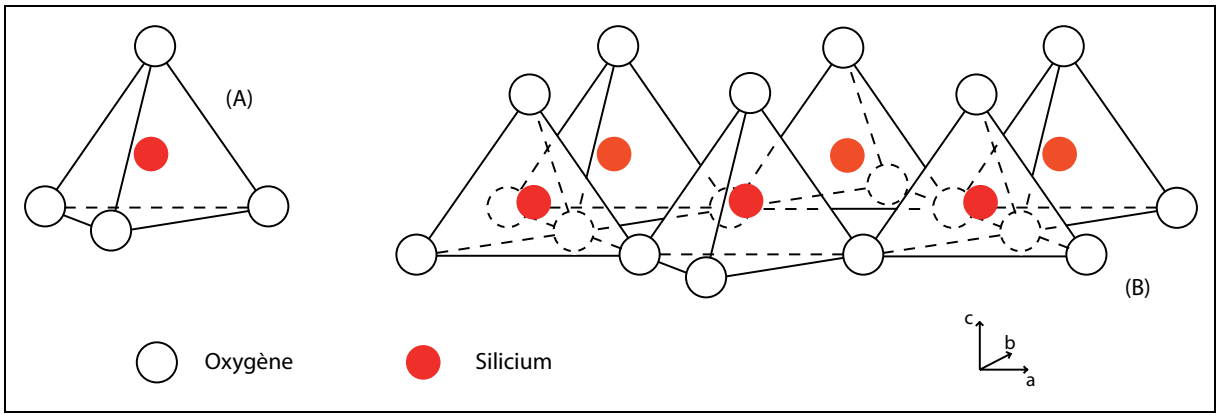

Figure III.1 : Éléments structuraux fondamentaux des argiles : les tétraèdres (Grim, 1968).

L'octaèdre quant à lui est constitué d'un cation central et de six groupements hydroxyles (OH^-) (Figure III.2a). Cette configuration permet d'accommoder des cations plus gros comme Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} ou Fe^{2+}, mais n'est pas assez large pour des cations comme Ca^{2+}, Na^+ ou K^+ (Figure III.2b). Les octaèdres se lient entre eux par les groupements OH formant ainsi une couche octaédrique O.

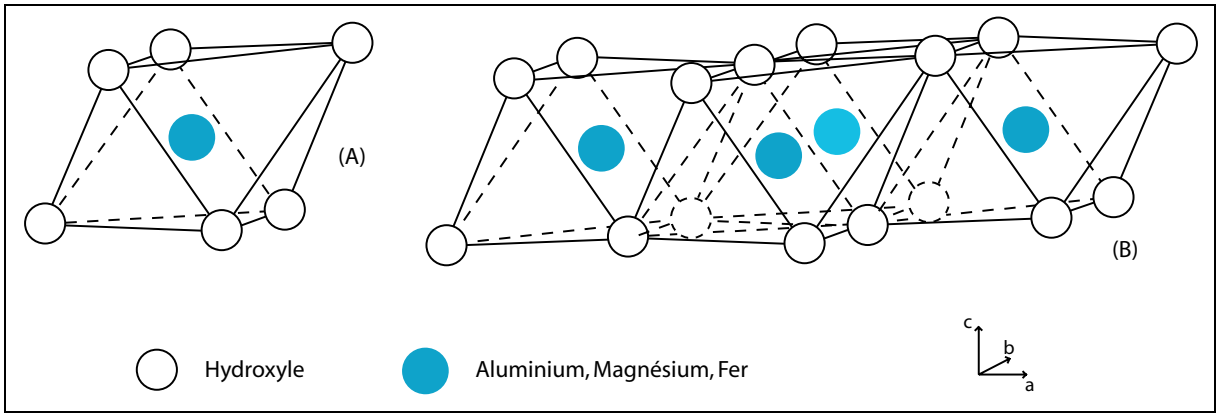

Figure III.2 : Éléments structuraux fondamentaux des argiles : les octaèdres (Grim, 1968).

Les couches tétraédriques T se combinent aux couches octaédriques O par la mise en commun d'oxygènes (Figure III.3). Les tétraèdres partagent leurs trois oxygènes basaux pour former un réseau pseudo-hexagonal ou plan basal de feuillet. Le quatrième oxygène pointe vers l'intérieur du feuillet formant aussi un réseau pseudo-hexagonal où s'insèrent les hydroxyles des octaèdres dans les cavités.

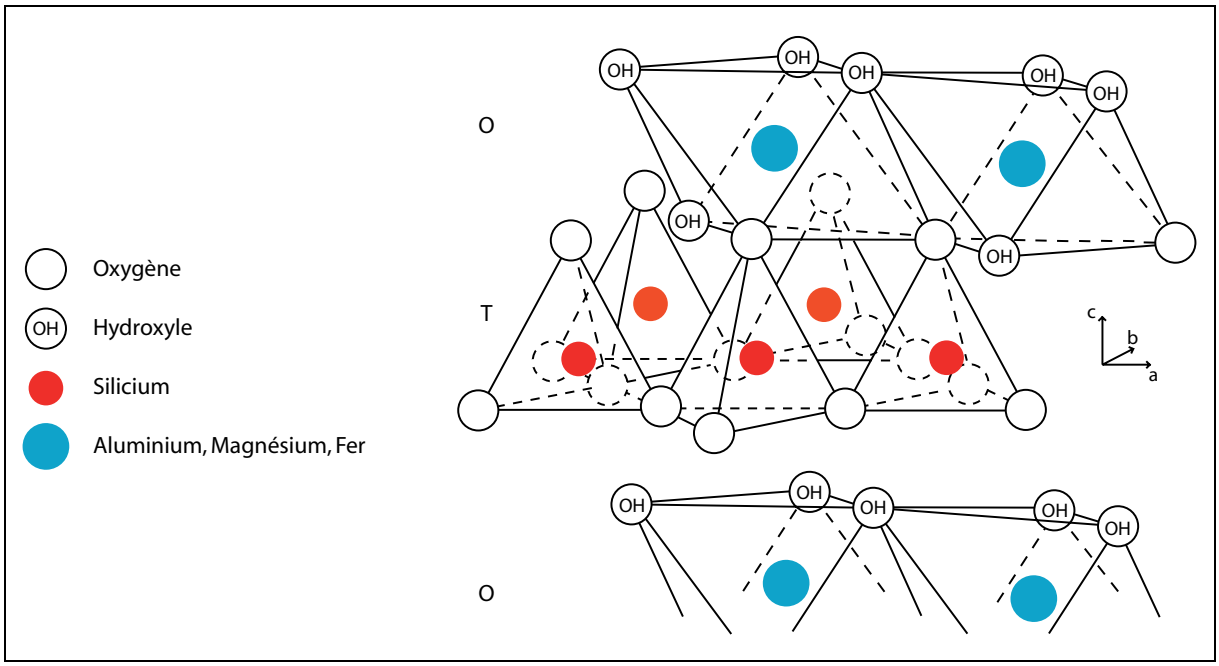

Figure III.3 : Représentation dans l'espace de l'agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet 1:1 (TO) (Grim, 1968 ; Weaver, 1989).

Les arrangements entre ces feuillets T et O forment des minéraux aux propriétés différentes qui peuvent être de trois types (Millot, 1964 ; Velde, 1985) :

- Minéraux de type 1:1 (Motif TO) : la couche octaédrique est associée avec une seule couche tétraédrique. La distance basale (épaisseur caractéristique) de ce motif est de 7,1 Å sans inter feuillet et de 10,1 Å avec de l'eau en position interfoliaire. A ce type correspond le groupe de la kaolinite et de la serpentine.

- Minéraux de type 2:1 (Motif TOT) : la couche octaédrique est associée avec deux couches tétraédriques. L'épaisseur caractéristique de ce motif sans inter feuillet est de 9,2 à 9,3 Å. Avec des cations en position interfoliaire, cette épaisseur est de 10 Å (micas) et avec des cations alcalins ou alcalino-terreux fortement solvatés en position interfoliaire, la distance basale varie de 14 à 15 Å (vermiculites et smectites). A ce type correspondent les groupes du talc, de la pyrophyllite, des smectites, des vermiculites et celui des micas.

- Minéraux de type 2:1:1 (Motif TOT O) : le motif TOT est associé à une couche octaédrique libre de type brucite en position interfoliaire. La distance basale caractéristique de ce motif est de 14 Å (Holtzapffel, 1985). A ce type correspond le groupe des chlorites.

La distance basale est la distance qui sépare la base d'une série TO ou TOT ou TOT O d'une autre (Figure III.4). Elle est fonction de la nature des feuillets qui s'associent entre eux (structure de l'argile) ainsi que de la nature de l'occupation de l'espace interfoliaire (cation, eau, couche octaédrique libre…).

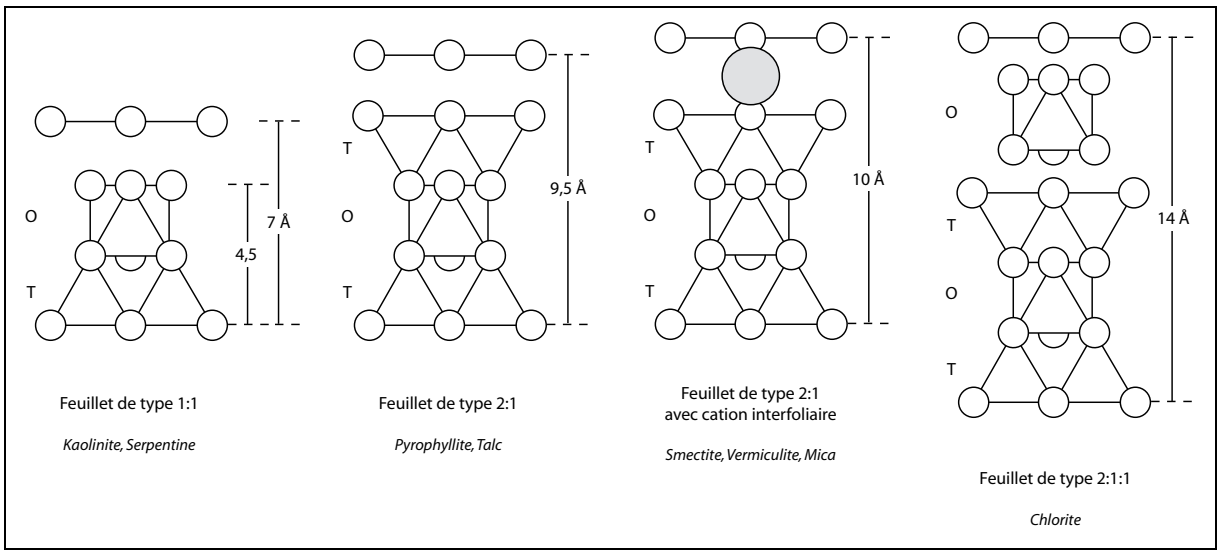

Figure III.4 : Structure des différentes familles argileuses. La distance basale varie de 7 à 14 Å selon la structure de l'argile et la nature du matériel occupant l'espace interfoliaire (Moore et Reynolds, 1989).

1.2 Classification des minéraux argileux

Les critères de classification des argiles sont basés sur quatre principaux paramètres (Eslinger et Peaver, 1988) :

- la combinaison des feuillets de type tétraèdre T et octaèdre O : les motifs TO, TOT et TOT O.

- le type de cations dans l'octaèdre qui peuvent être bivalents ou trivalents permettant de distinguer les phyllosilicates di- et tri- octaédriques.

- la charge interfoliaire.

- le type de matériel dans l'espace interfoliaire (nature des cations, couche octaédrique…).

Les octaèdres peuvent renfermer des cations bivalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) formant une argile de type trioctaédrique (où chaque octaèdre est rempli par un cation) dont la structure s'apparente à celle de la brucite $Mg(OH)_2$. Ils peuvent aussi renfermer des cations trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}) formant une argile de type dioctaédrique (où deux octaèdres sur trois contiennent un cation trivalent) dont la structure s'apparente à celle de la gibbsite $Al(OH)_2$ (Bailey, 1980 ; Brown, 1984). La plupart des groupes de minéraux argileux se divisent ainsi en deux sous-groupes principaux : les minéraux dioctaédriques et les minéraux trioctaédriques (Tableau III.1).

Feuillet	Charge interfoliaire	Groupe	Nature de la couche octaédrique	Espèces
1:1	0	*Kaolinite*	Dioctaédrique	Kaolinite
1:1	0	Serpentine	Trioctaédrique	Antigorite
2:1	0	*Pyrophyllite*	Dioctaédrique	Pyrophyllite
2:1	0	*Talc*	Trioctaédrique	Talc
2:1	0,2 à 0,6	*Smectites*	Dioctaédrique	Montmorillonite Beidellite
2:1	0,2 à 0,6	*Smectites*	Trioctaédrique	Saponite
2:1	0,65 à 0,9	*Vermiculites*	Dioctaédrique	
2:1	0,65 à 0,9	*Vermiculites*	Trioctaédrique	
2:1	1	*Micas*	Dioctaédrique	Muscovite Illite Phengite
2:1	1	*Micas*	Trioctaédrique	Phlogopite Biotite
2:1:1	Variable	*Chlorites*	Dioctaédrique	Donbassite
2:1:1	Variable	*Chlorites*	Di-trioctaédrique	Sudoite
2:1:1	Variable	*Chlorites*	Trioctaédrique	Clinochlore Chamosite

Tableau III.1 : Classification des phyllosilicates (modifié d'après Besson *et al.*, 1990).

Les feuillets obtenus peuvent être neutres ou chargés négativement en fonction des substitutions dans les feuillets T et O. La charge tétraédrique (CHT) est la somme des charges positives apportées par les cations du tétraèdre et des charges négatives apportées par les oxygènes (16 pour un minéral 2:1). La charge octaédrique (CHO) correspond à la somme des charges des cations de l'octaèdre et des anions (6 pour un minéral 2:1). Le déficit de charge (CHT+CHO) correspond à la charge interfoliaire (CHF) qui est un critère important de classification des différentes argiles. Si il y a un déficit de charge, des cations peuvent venir se loger entre les feuillets, en position interfoliaire, afin d'assurer la neutralité du feuillet.

1.2.1 Groupe des kaolinites et serpentines (1:1)

La kaolinite présente une structure de type 1:1 non chargée car il n'y a pas de substitutions tétraédriques ce qui implique un déficit de charge nul et donc pas de remplissage interfoliaire. C'est un minéral de type dioctaédrique ce qui veut dire que les trois sites de la couche octaédrique sont remplis par deux cations d'aluminium et une lacune. La formule structurale de la kaolinite est $[Si_2]$ (Al_2) O_5 $(OH)_4$. La charge tétraédrique est de 8+ et la charge octaédrique est de 6+, soit un total de 14+ (il faut donc 7 oxygènes O^{2-} pour compenser les charges). Les calculs des formules structurales se font sur 7 oxygènes pour tous les minéraux de type 1:1.

La serpentine est une kaolinite trioctaédrique, c'est-à-dire que les trois sites de la couche octaédrique sont remplis par des cations de magnésium. La formule structurale de la serpentine est $[Si_2]$ (Mg_3) O_5 $(OH)_4$.

1.2.2 Groupe des pyrophyllites et du talc (2:1)

La pyrophyllite présente une structure de type 2:1 non chargée (pas de substitutions tétraédriques) dans laquelle les trois sites de la couche octaédrique sont remplis par deux cations d'aluminium et une lacune. La formule structurale de la pyrophyllite est $[Si_4]$ (Al_2) O_{10} $(OH)_2$. La charge tétraédrique est de 16+ et la charge octaédrique est de 8+, soit un total de 22+ (il faut donc 11 oxygènes O^{2-} pour

compenser les charges). Les calculs des formules structurales se font donc sur 11 oxygènes pour tous les minéraux de type 2:1. La pyrophyllite est le motif de base à partir duquel on peut décrire tous les phyllosilicates dioctaédriques de type 2:1.

Le talc est une pyrophyllite trioctaédrique, c'est-à-dire que les trois sites de la couche octaédrique sont remplis par des cations de magnésium. La formule structurale du talc est $[Si_4]$ (Mg_3) O_{10} $(OH)_2$.

Quelques faibles variations de composition chimique peuvent avoir lieu pour ces deux minéraux par remplacement du silicium tétraédrique par de l'aluminium, compensé par un remplacement de l'aluminium (pour la pyrophyllite) ou du magnésium (pour le talc) octaédrique par de l'aluminium, du magnésium, du fer ou du manganèse. Ces substitutions de type Tschermak n'entrainent pas de déficit de charge et par conséquent aucun remplissage interfoliaire n'est possible.

1.2.3 Groupe des smectites (2:1)

Les smectites sont caractérisées par des substitutions tétraédriques et octaédriques entraînant un léger déficit de charge (souvent compris entre 0,3 et 0,7) qui est généralement compensé par des cations en position interfoliaire du type Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} ou encore K^{+} (Besson et al., 1990). Les smectites, comme les autres phyllosilicates, s'organisent en smectites dioctaédriques et trioctaédriques selon le remplissage de la couche octaédrique.

- Les smectites dioctaédriques : ce sont des pyrophyllites qui ont subi une substitution de l'aluminium par du magnésium dans la couche octaédrique. Le déficit de charge engendré est compensé par la présence de cations en position interfoliaire (Millot, 1964). Une telle smectite est appelée montmorillonite et sa formule structurale est $[Si_4]$ $(Al_{2-x}Mg_x)$ $(Na,½Ca)_x$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$ avec x compris entre 0,33 et 0,67. Il existe d'autres smectites dioctaédriques comme les beidellites qui sont des montmorillonites ayant subi une substitution de Tschermak, la formule structurale d'une beidellite est $[Si_{4-x}Al_x]$ (Al_2) $(Na,½Ca)_x$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$. Les nontronites sont des beidellites dont l'aluminium en position octaédrique a été remplacé par du fer Fe^{3+} donnant la formule structurale $[Si_{4-x}Al_x]$ (Fe_2) $(Na,½Ca)_x$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$.

- Les smectites trioctaédriques : elles peuvent être considérées comme étant des talcs avec des remplacements cationiques dans la couche tétraédrique. Le déficit de charge créé est aussi compensé par la présence de cations en position interfoliaire. La saponite est une smectite trioctaédrique dont la formule structurale est $[Si_{4-x}Al_x]$ (Mg_3) $(Na,½Ca)_x$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$ avec x compris entre 0,33 et 0,67.

La particularité des smectites est que le déficit de charge est compensé par des cations en position interfoliaire qui sont plus ou moins hydratés (K^+, Ca^{2+}, Na^+, Li^+, Mg^{2+}, Ba^{2+}…). Ces cations pénètrent avec leur eau d'hydratation dans l'espace interfoliaire augmentant ainsi la distance basale de la particule. La nature des cations en position interfoliaire va déterminer le nombre de couche d'eau dans l'espace interfoliaire d'une smectite. En fonction de la taille, de la charge et de l'énergie d'un cation, on peut distinguer les cations à faible énergie d'hydratation (K^+, Cs^+, Rb^+) et les cations à forte énergie d'hydratation (Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) qui auront un pouvoir gonflant important (Eberl et Hower, 1977). La présence de molécules d'eau dans le site interfoliaire fait écran aux attractions qui existent entre le cation compensateur de charge et le feuillet induisant une augmentation de la distance basale. Ce type d'argile qui peut accueillir des molécules d'eau dans son espace interfoliaire constitue ce que l'on appelle une argile gonflante.

1.2.4 Groupe des vermiculites (2:1)

Les vermiculites sont des minéraux très proches des smectites mais avec une charge interfoliaire plus importante, de 0,65 à 0,9. Comme pour les smectites, le déficit de charge est dû au remplacement du silicium par l'aluminium dans les couches tétraédriques et il est aussi compensé par la présence de cations Ca^{2+} ou Na^+ en position interfoliaire. La couche octaédrique est souvent trioctaédrique, remplie par des cations divalents Mg^{2+} ou Fe^{2+}. La formule structurale moyenne d'une vermiculite est $[Si_{4-x}Al_x]$ $(Mg,Fe)_3$ $(Na,½Ca)_x$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$ avec x compris entre 0,65 et 0,9.

1.2.5 Groupe des micas (2:1:1)

Les micas sont des phyllosilicates de type 2:1 présentant une charge interfoliaire importante compensée par l'ajout généralement de cations alcalins (Na^+, K^+…) ou alcalino-terreux (Ca^{2+}…). Cette charge interfoliaire est principalement due à des substitutions du silicium par de l'aluminium dans les tétraèdres.

Les micas dioctaédriques ont les trois sites de leur couche octaédrique remplis par 2 cations d'aluminium et une lacune. La variabilité des micas se fait donc essentiellement sur les substitutions du silicium par l'aluminium dans le tétraèdre. On distingue dans les micas dioctaédriques trois types de minéraux importants :

- Type muscovite : un silicium dans le tétraèdre est substitué par un cation d'aluminium donnant une charge tétraédrique de 1 (1 Al pour 3 Si). Le déficit de charge tétraédrique créé est compensé par l'arrivée d'un cation en position interfoliaire (K^+). Cette substitution d'un silicium dans le tétraèdre par un aluminium compensée par un potassium en position interfoliaire est appelée substitution pyrophllytique. La formule structurale de la muscovite est $[Si_3Al]\ (Al_2)\ K\ O_{10}\ (OH)_2$.

- Type illite : les illites sont des muscovites ayant subi des substitutions du silicium par de l'aluminium moins importantes (inférieur à 1 Al pour 3 Si). Le déficit de charge est donc moins important que pour la muscovite avec une valeur moyenne comprise entre 0,75 et 0,92 selon les auteurs (Weaver, 1965 ; Hower et Mowatt, 1966 ; Meunier et Velde, 1989 ; Srodon *et al.*, 1992). Le déficit de charge est compensé par des cations K^+ non hydratés qui vont renforcer la structure de l'ensemble. La capacité de gonflement des illites par insertion d'eau est, contrairement aux smectites, quasi inexistante du fait de la faible distance interfoliaire. La formule structurale des illites est $[Si_{3+x}Al_{1-x}]\ (Al_2)\ K_{1-x}\ O_{10}\ (OH)_2$ (avec x = déficit de charge).

- Type phengite : les phengites, comme les illites, ont des substitutions tétraédriques faibles (jusqu'à 1 Al pour 8 Si). Le déficit de charge, compris entre 0 et 0,2, n'est pas compensé par un plus faible remplissage interfoliaire comme pour les illites, mais par le remplacement de cations trivalents avec des cations divalents

(substitution de Tschermak) dans la couche octaédrique. La formule structurale des phengites est $[Si_{3+x}Al_{1-x}]$ $(Al_{2-x}(Mg,Fe^{2+})_x)$ K O_{10} $(OH)_2$.

Les micas trioctaédriques sont des micas dioctaédrique ayant subi un remplacement, dans les sites octaédriques, des cations trivalents (Al^{3+}) par des cations divalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}). En fonction du pourcentage de fer et de magnésium on distingue deux pôles de composition : la phlogopite où le rapport Mg/Fe est supérieur à 1 et la biotite où le rapport Mg/Fe est inférieur à 1. L'annite est un pôle pur constitué exclusivement de fer. La formule structurale générale de la phlogopite est $[Si_3Al_1]$ $(Mg_{3-x}Fe_x)$ K O_{10} $(OH)_2$ et celle de la biotite est $[Si_3Al_1]$ $(Fe_{3-x}Mg_x)$ K O_{10} $(OH)_2$ avec x inférieur ou égal à 1,5. La formule structurale de l'annite est un pôle pur ferreux $[Si_3Al_1]$ (Fe_3) K O_{10} $(OH)_2$.

Il existe enfin des micas durs (ou cassants) qui se différencient des précédents par leur forte charge interfoliaire due à un remplacement de deux siliciums par deux aluminiums dans la couche tétraédrique. Le déficit de charge est égal à 2 et est généralement compensé par la présence de cations divalents en position interfoliaire comme le calcium (Ca^{2+}). Parmi ces micas, on retrouve la margarite, dioctaédrique, dont la formule structurale est $[Si_2Al_2]$ (Al_2) Ca O_{10} $(OH)_2$ et la clintonite, trioctaédrique, dont la formule structurale est $[Si_2Al_2]$ (Mg_3) Ca O_{10} $(OH)_2$.

1.2.6 Groupe des chlorites (2:1:1)

Les chlorites peuvent être considérées comme des micas présentant une charge interfoliaire importante (due aux substitutions entre le silicium et l'aluminium dans la couche tétraédrique), qui n'est pas compensée par des cations (comme dans le cas des micas) mais par une couche octaédrique chargée positivement : les feuillets sont du type 2:1:1. Il existe une grande variabilité de la composition des chlorites définie en partie par la composition du feuillet TOT et du feuillet O en position interfoliaire. Le feuillet TOT peut être un feuillet de type pyrophyllite (dioctaédrique) ou de type talc (trioctaédrique), de même que le feuillet O peut être

de type gibbsite (dioctaédrique) ou de type brucite (trioctaédrique). Ces différentes combinaisons permettent de définir trois types de chlorites :

- Chlorites tri-trioctaédriques : elles correspondent à l'empilement d'un feuillet TOT de type talc $[Si_4]$ (Mg_3) O_{10} $(OH)_2$ et d'un feuillet O de type brucite $Mg_3(OH)_6$. La formule structurale de la chlorite tri-trioctaédrique, appelée aussi clinochrysotile, est $[Si_4]$ (Mg_6) O_{10} $(OH)_8$ et correspond à la composition chimique des serpentines. La différence entre ces chlorites et la serpentine est que les clinochrysotiles sont composés de deux feuillets tétraédriques et de deux feuillets octaédriques soit une épaisseur totale de 14 Å tandis que les serpentines n'ont qu'un seul feuillet de chaque type, soit une épaisseur de 7 Å. Même si la chimie est la même, la structure reste différente.

- Chlorites di-trioctaédriques : elles correspondent à l'empilement d'un feuillet TOT de type pyrophyllite $[Si_4]$ (Al_2) O_{10} $(OH)_2$ et d'un feuillet O de type brucite $Mg_3(OH)_6$. La formule structurale de la chlorite di-trioctaédrique est $[Si_4]$ (Al_2Mg_3) O_{10} $(OH)_8$.

- Chlorites di-dioctaédriques : elles correspondent à l'empilement d'un feuillet TOT de type pyrophyllite $[Si_4]$ (Al_2) O_{10} $(OH)_2$ et d'un feuillet O de type gibbsite $Al_2(OH)_6$. La formule structurale de la chlorite di-dioctaédrique est $[Si_4]$ (Al_4) O_{10} $(OH)_8$.

Les substitutions di/trioctaédriques permettent de passer d'un type de chlorite à un autre. Ces trois types de chlorites peuvent encore subir des substitutions Tschermak qui vont donner des gammes de compositions chimiques extrêmement développées chez les chlorites (Figure III.5). Enfin, une troisième substitution existe, le magnésium peut être remplacé par du fer.

Pour toutes les chlorites, la charge tétraédrique est de 16+ et la charge octaédrique est de 12+, soit un total de 28+ (il faut donc 14 oxygènes O^{2-} pour compenser les charges). Les calculs des formules structurales se font donc sur 14 oxygènes pour tous les minéraux de type 2:1:1.

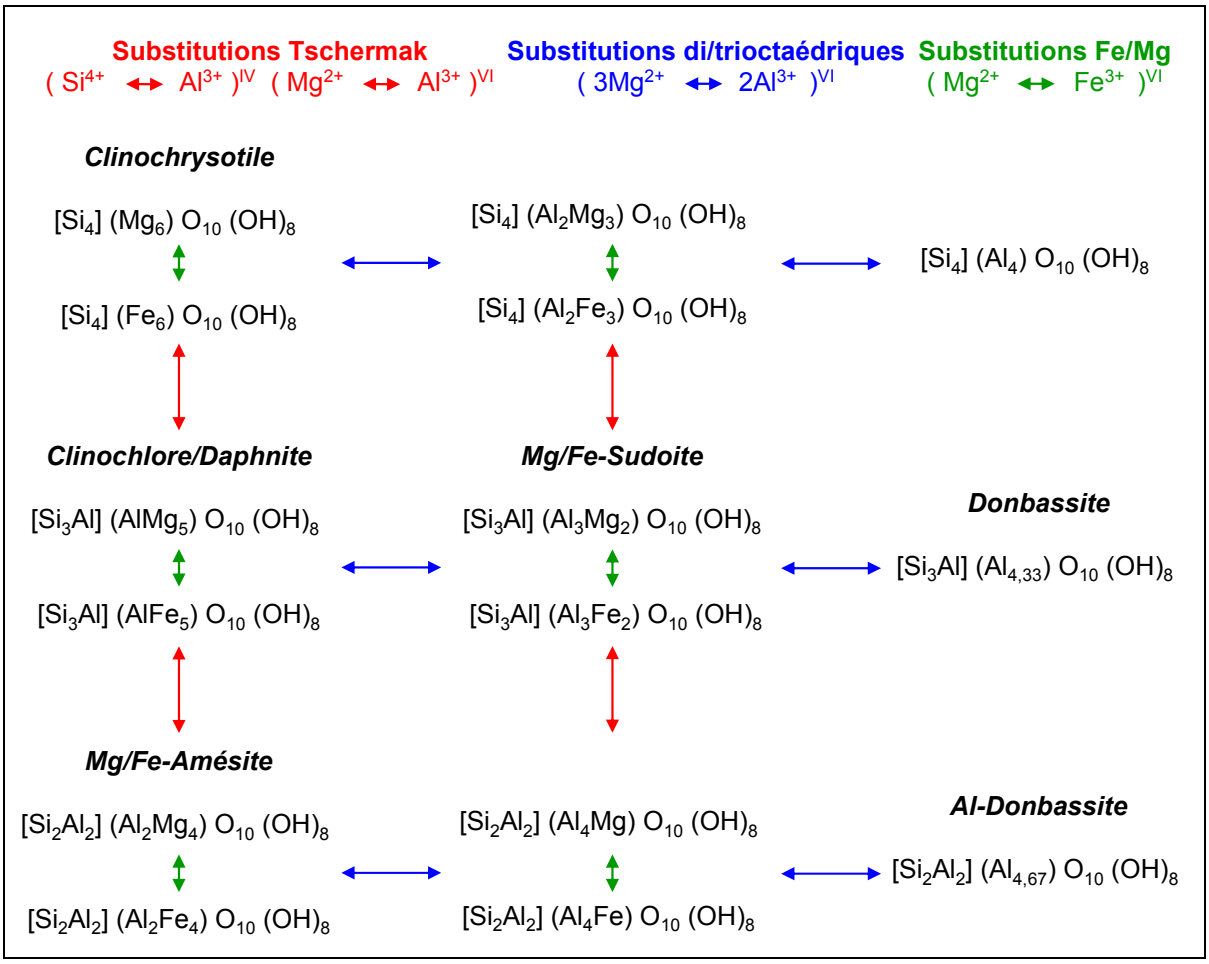

Figure III.5 : Pôles purs et intermédiaires des chlorites (naturels ou théoriques) et les substitutions les reliant entre eux. Sont représentées les substitutions de Tschermak en rouge, les substitutions di/trioctaédriques en bleu ainsi que Fe/Mg en vert.

1.2.7 Les minéraux interstratifiés

L'interstratification est le résultat de l'empilement selon l'axe c de plusieurs espèces minérales. Un minéral interstratifié ordonné est formé de l'empilement régulier de feuillets de minéraux argileux simples différents. Les feuillets A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB… ou AABBBAA…). Un interstratifié est considéré comme désordonné si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est à dire si aucune loi ne régit l'alternance des feuillets (par exemple ABBB… ou BAABABB…) (Holtzapffel, 1985).

Le facteur Reichweite R représente la probabilité qu'un feuillet A ait pour voisin un feuillet B. Si la probabilité de trouver un feuillet A suivi d'un feuillet B est de 1,

l'ordre est régulier et on parlera alors d'interstratifiés d'ordre R_1. Les interstratifiés d'ordre R_0 seront plutôt désordonnés (Reynolds, 1980).

Il existe plusieurs types de minéraux interstratifiés et parmi les plus courants on peut rencontrer des interstratifiés à deux composants comme illite-smectite, illite-chlorite, chlorite-smectite, chlorite-vermiculite, kaolinite-smectite, mica-vermiculite, mica-chlorite et des interstratifiés à trois composantes comme illite-chlorite-smectite et illite-smectite-vermiculite (Elsinger et Peaver, 1988).

1.3 Propriétés des argiles

Les argiles sont traditionnellement utilisées comme matières premières dans la poterie mais leurs propriétés spécifiques leur confèrent un intérêt important pour les industries chimiques et physiques (Velde, 1992). Elles sont utilisées pour amorcer certaines réactions chimiques, clarifier des eaux souillées ou encore dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Les argiles sont aussi utilisés dans les industries pharmaceutiques (pansement stomacal et intestinal), la cosmétique (remplacement de matières grasses), l'industrie du caoutchouc, la papeterie, la géologie (adsorption des radionucléides, du CH_4 et du CO_2, synthèse de l'ADN, …). La connaissance de ces propriétés est nécessaire pour tout travail impliquant les argiles car des changements de ces propriétés peuvent survenir et être à l'origine d'une modification des propriétés de confinement d'une roche de couverture.

1.3.1 Forme et surface spécifique

Les argiles sont des particules de très petite taille (non identifiables au microscope optique) se présentant sous forme de flocons, de lattes ou plus rarement d'aiguillettes (Velde, 1995). La surface des particules argileuse est particulièrement grande ce qui fait qu'elle contrôle en grande partie les propriétés des argiles.

Quel que soit le type d'argile, l'équilibre des charges entre anions et cations n'est pas assuré sur les surfaces latérales. Ainsi il existe des sites réactionnels chargés à la surface des argiles ou en bordure de feuillet qui peuvent réagir avec des

ions présents dans l'eau de formation : c'est le phénomène d'adsorption à l'interface liquide-solide (Sposito, 1984). Plus la surface spécifique est grande plus le pouvoir adsorbant de l'argile est important. La surface spécifique totale est la somme de la surface interne, qui correspond à l'espace interfoliaire, et de la surface externe, qui correspond à la surface entre les particules argileuses. La surface spécifique varie en fonction du type de roche (Karacan et Mitchell, 2003), les smectites ont la plus grande surface spécifique maximale et les kaolinites la plus petite (Tableau III.2).

Argile	Surface interne	Surface externe	Total (m^2/g)
Smectite	*750*	*50-120*	800-870
Vermiculite	*750*	*< 1*	750
Illite	*10*	*60-100*	70-110
Chlorite	*0*	*80*	80
Kaolinite	*0*	*15*	15

Tableau III.2 : Surface spécifique interne, externe et totale de certaines particules argileuses en m^2/g (d'après Van Olphen et Fripiat, 1979 ; Brindley et Brown, 1980).

1.3.2 Capacité de gonflement

Dans une particule argileuse, l'eau est localisée à plusieurs endroits. Elle peut être intracristalline se retrouvant sous forme de groupements hydroxyles (OH), elle peut être adsorbée à la surface de la particule et elle peut être absorbée en position interfoliaire. Les argiles qui ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure sont appelées argiles gonflantes car l'eau va modifier la distance basale de l'argile.

Les smectites et les vermiculites ont des capacités d'absorption très élevées avec la présence de cations très hydratés en position interfoliaire. L'illite, la chlorite et la kaolinite n'ont pas de telles propriétés de gonflement. Les minéraux gonflant dont la structure de base est épaisse de 10 Å peuvent développer une couche d'eau de 2,5 ou 5,2 Å selon le degré d'hydratation (Velde, 1995). Cette hydratation peut conduire à une augmentation du volume de 95%. Ces propriétés permettent de

reconnaitre les espèces d'argiles entre elles par la diffraction des rayons X, où un traitement à l'éthylène-glycol fera gonfler les smectites.

1.3.3 Charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux n'ont pas une surface électrique neutre mais présentent des sites réactionnels chargés en surface et en bordure des argiles (Zhou et Gunter, 1992), on distingue deux types de charges :

- Charge permanente négative : ce sont des charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales et qui auraient pour origine les déficits de charge dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres et Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans l'octaèdre).

- Charge de surface variable selon le pH : les sites en bordure de feuillet son des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution (Tombàcz *et al.*, 2004). A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique, c'est-à-dire que les H^+ se lient d'avantage par rapport aux OH^-, une charge positive se développe. A fort pH, c'est l'inverse et une charge négative se développe. Dans ce cas on parle de capacité d'échange cationique (CEC). A l'équilibre ou point de charge zéro (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange (Figure III.6).

La distribution des charges électriques à la surface des argiles est modélisée par la théorie de la double couche électrique qui est un modèle décrivant la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface (Gouy, 1910 ; Chapman, 1913 ; Stern, 1924). Lorsqu'un liquide est en contact avec une surface celle-ci se charge à cause de la dissociation des molécules de surface. Les argiles peuvent ainsi se charger négativement et attirer les cations de la solution pour atteindre un nouvel équilibre. Une partie des cations va se coller à la surface des argiles dans la couche de Stern et une autre partie des cations va se répartir dans une zone diffuse (zone de Gouy-Chapman) dans laquelle la concentration en cation diminuera avec la distance jusqu'à ce qu'elle soit égale à celle de la solution. La couche négative des argiles est finalement compensée par la totalité des cations présents dans les

couches de Gouy-Chapman et de Stern. L'épaisseur de cette double couche dépend de la charge de la surface argileuse (donc du pH) et de la salinité de la solution.

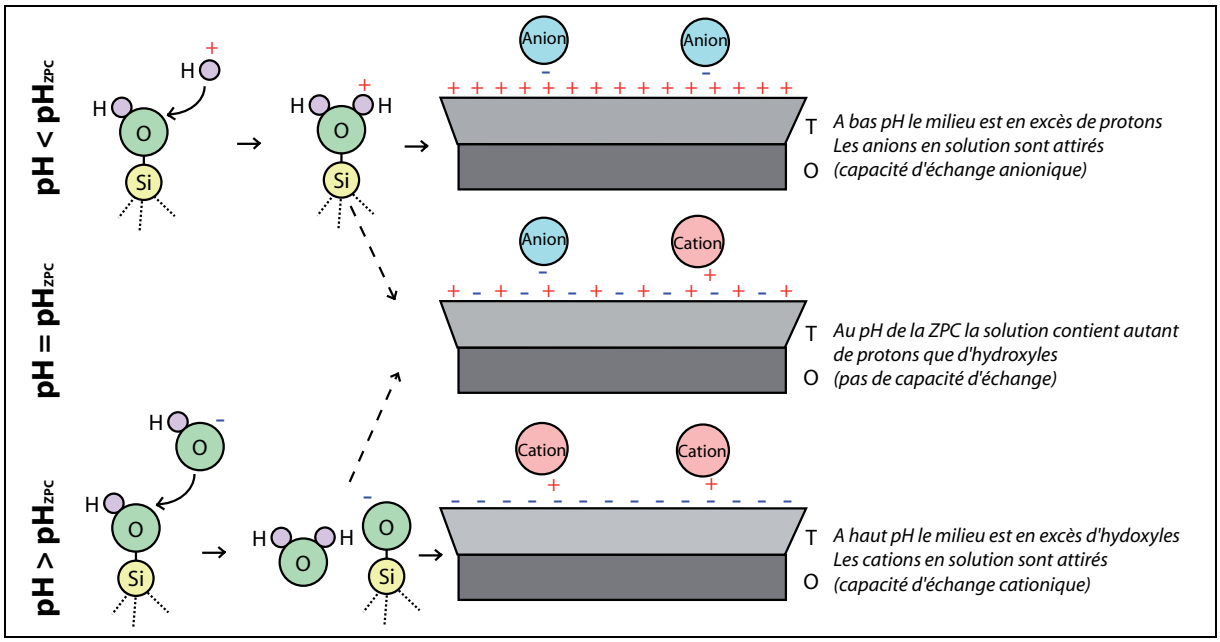

Figure III.6 : Charge de surface des argiles (Schroeder, 2002).

Connaitre les propriétés des argiles est une aide importante pour la compréhension des réactions chimiques ou physiques mettant en jeu des phyllosilicates.

2 Diagrammes d'étude des phyllosilicates

Plusieurs diagrammes permettant de définir la nature d'une argile rencontrée et sa potentielle évolution dans une séquence d'altération ont été tirés de la littérature. Chaque diagramme apporte une information nouvelle, une sélection de cinq diagrammes a été effectuée dans le cadre de notre étude. Chaque diagramme va être présenté avec la position des pôles argileux (les formules structurales choisies sont reportées en Annexe A1) ainsi que la méthode de calcul sur 11 ou sur 14 oxygènes avec un état d'oxydation du fer différent pour chaque cas. Les résultats des analyses MET-EDS seront reportés dans ces diagrammes dans les chapitres suivants.

2.1 Diagramme Silicium vs. Charge interfoliaire (C.I.)

Le diagramme binaire Silicium vs. Charge interfoliaire permet de montrer l'évolution du déficit de charge dans le tétraèdre (avec la quantité de silicium dans l'argile) et de la charge interfoliaire qui correspond à la somme des cations Na^+, K^+ et Ca^{2+} présents dans la particule analysée (Figure III.7).

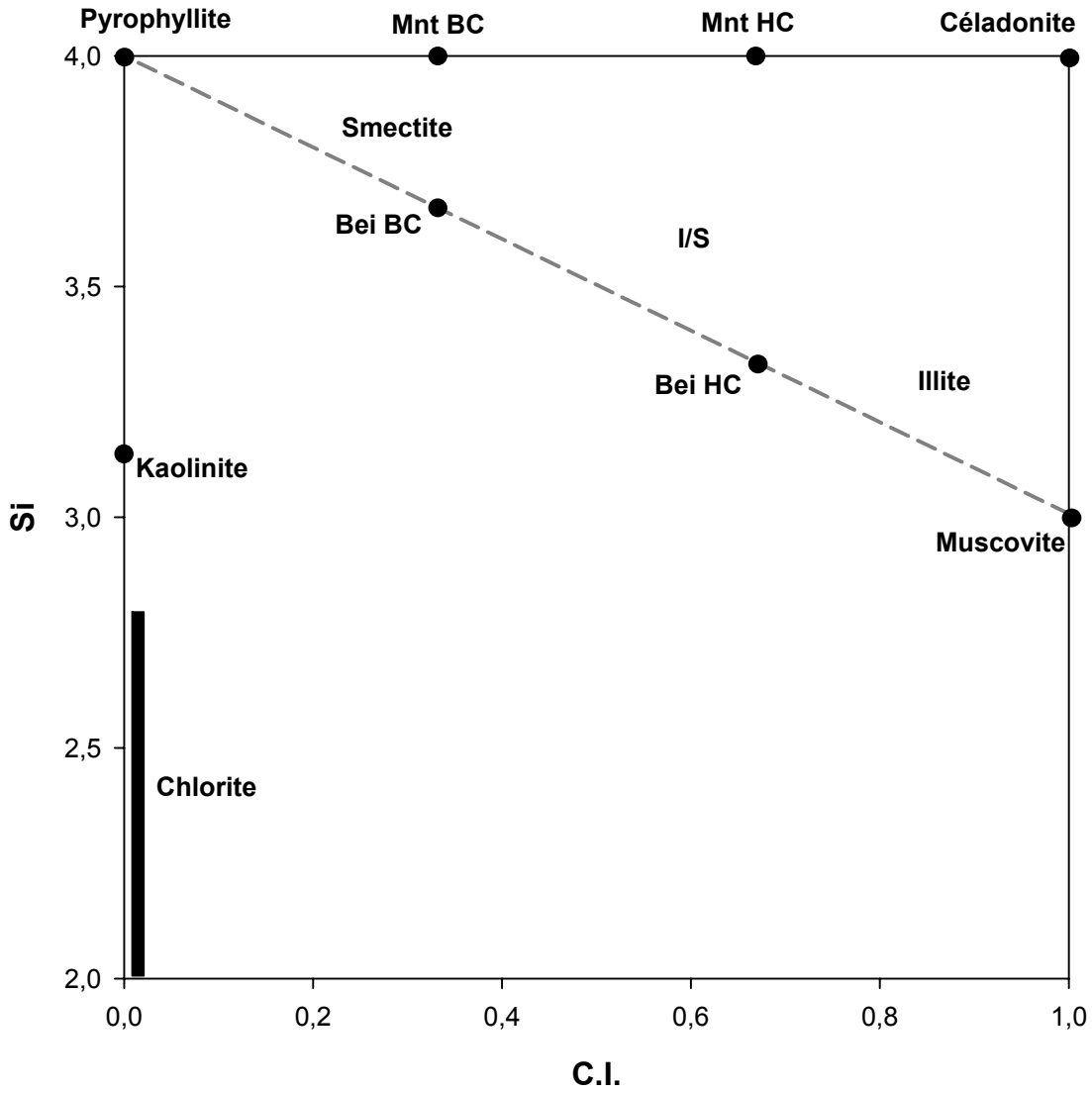

Figure III.7 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) calculé sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

2.2 Diagramme MR^3 vs. $2R^3$ vs. $3R^2$

Le diagramme le plus utilisé pour caractériser les argiles est certainement le diagramme de Velde (Velde, 1985) qui permet de définir la nature des particules étudiées (Figure III.8). Les pôles du diagramme sont les mêmes que l'on se base sur 11 ou 14 oxygènes. Le pôle MR^3 représente la charge interfoliaire ($Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+}$), le pôle $2R^3$ représente les minéraux dioctaédriques avec la présence de fer^{III} ($(Al^{3+} + Fe^{3+} - MR^3)/2$) tandis que le pôle $3R^2$ représente les minéraux trioctaédriques avec la présence de fer^{II} ($(Mg^{2+} + Fe^{2+} + Mn^{2+})/3$).

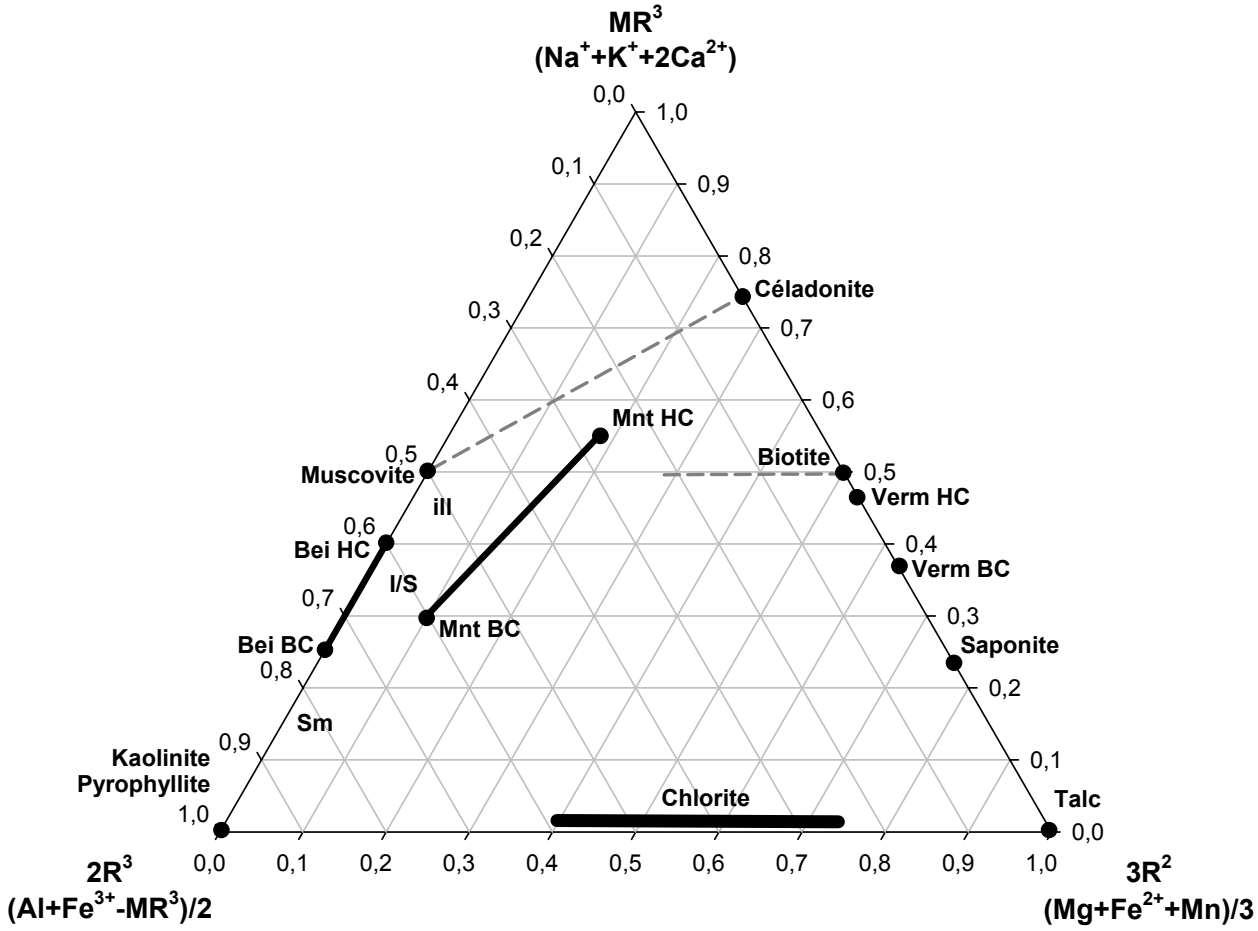

Figure III.8 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite.

2.3 Diagramme M+ vs. R^{2+} vs. 4Si

Le diagramme M+ vs. R^{2+} vs. 4Si permet de différencier les particules de type 2:1, 2:1:1 et 1:1 comme le diagramme de Velde (Figure III.9). La région des argiles est cependant plus étendue et les formules structurales sont calculées sur 11 oxygènes pour toutes les particules. Le pôle M+ correspond à la charge interfoliaire, le pôle R^{2+} correspond au nombre d'atomes de magnésium ou de fer contenus dans le site octaédrique et le pôle 4Si correspond au nombre de siliciums dans le tétraèdre divisé par 4 (Meunier et Velde, 1989 ; Meunier *et al.*, 1991).

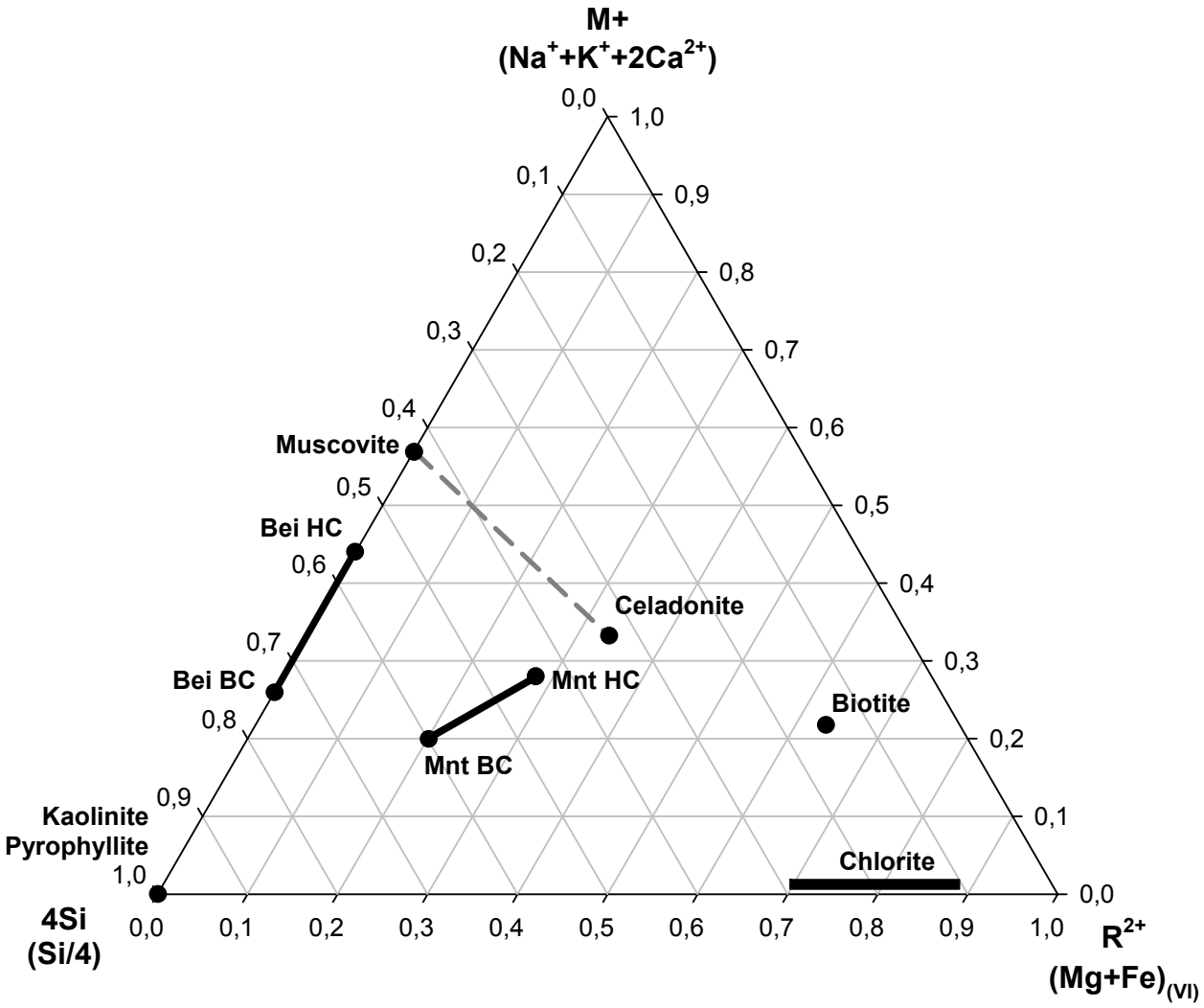

Figure III.9 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si calculé sur 11 oxygènes (Meunier et Velde, 1989). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge.

2.4 Diagramme Si vs. Al vs. Mg

Le diagramme Silicium vs. Aluminium vs. Magnésium permet de caractériser les chlorites (Figure III.10). Le domaine des phyllosilicates du type 2:1 (triangle formé par les pôles muscovite, pyrophyllite et céladonite) est représenté afin d'observer la présence d'interstratifiés illite/chlorite par exemple. Le domaine des chlorites est assez vaste de par la grande variabilité de la composition des chlorites, mais il est séparé par les lignes des substitutions de Tschermak et des substitutions di/trioctaédrique (Bailey, 1988).

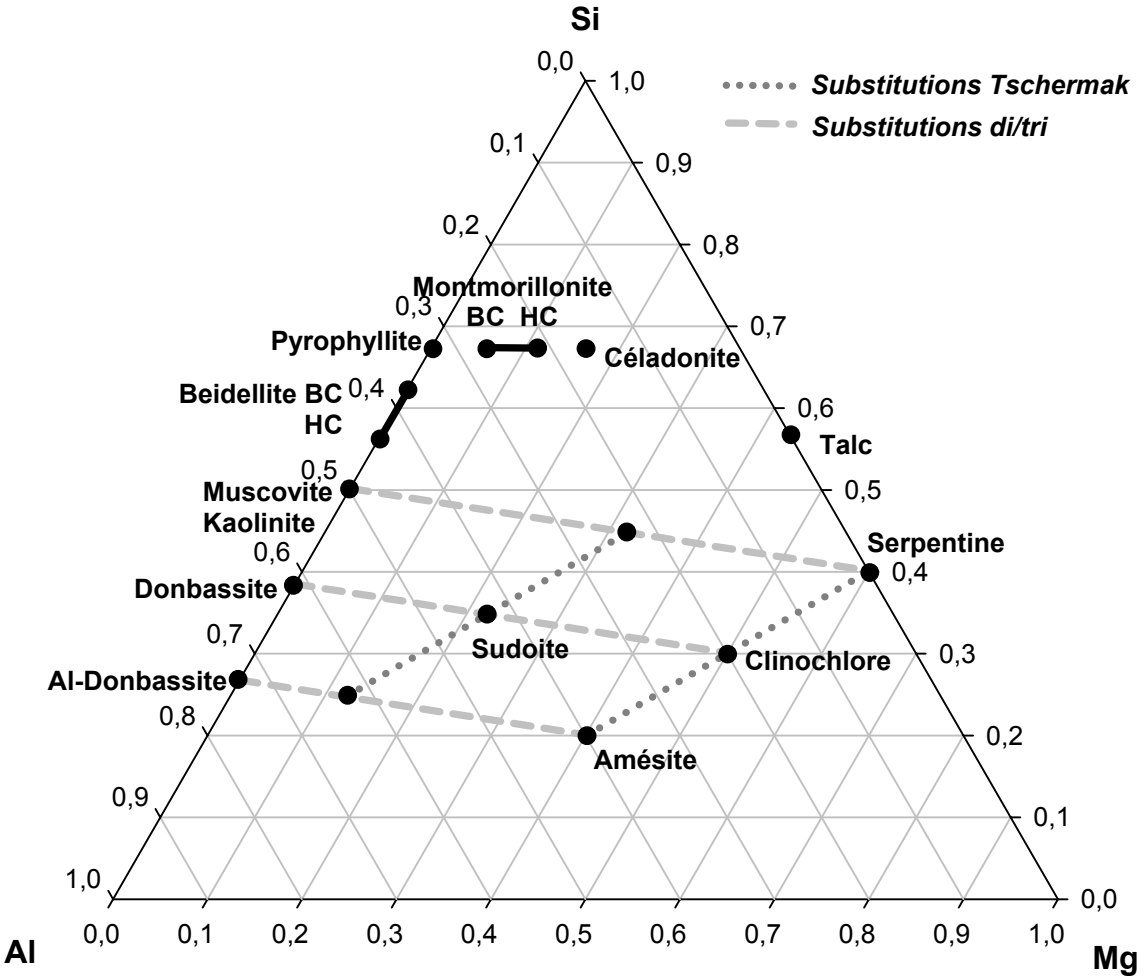

Figure III.10 : Diagramme triangulaire Silicium vs. Aluminium vs. Magnésium. Les pôles chlorites sont représentés ainsi que les substitutions Tschermak et di/tri qui sont à l'origine de la grande variabilité des chlorites.

2.5 Diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite

Le diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) permet d'affiner la nature des particules argileuses (Figure III.11). Le diagramme n'est utilisable que pour les particules de type 2:1 calculées sur 11 oxygènes, sont donc exclues les particules de type kaolinite et de type chlorite. Le pôle Muscovite correspond au nombre d'aluminium dans le site tétraédrique, le pôle Pyrophyllite correspond à 1 moins la charge interfoliaire et le pôle Céladonite correspond à 2 moins le nombre d'aluminium dans le site octaédrique.

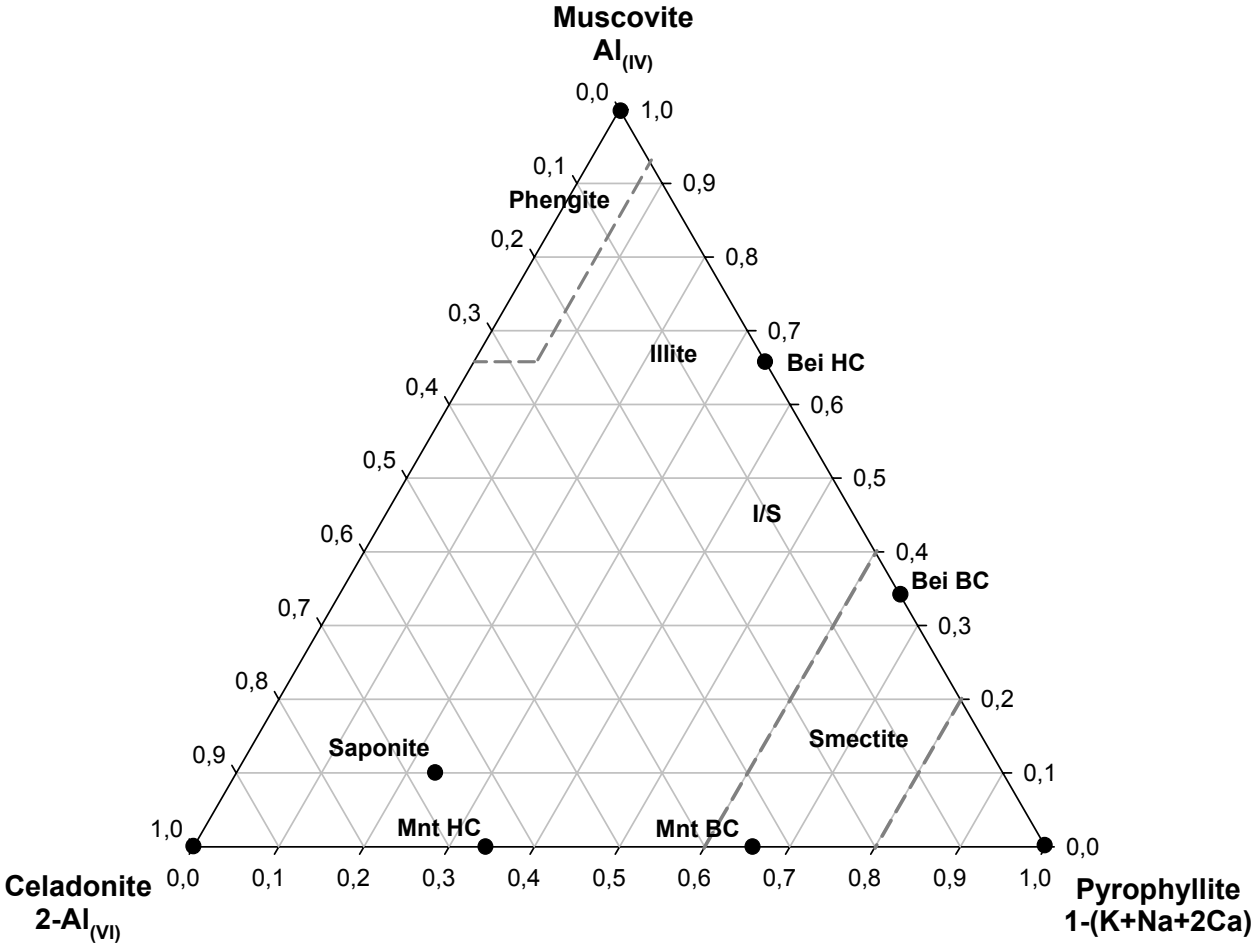

Figure III.11 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite calculé sur 11 oxygènes (Hower et Mowatt, 1966). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

3 Le dioxyde de carbone (CO_2)

Ce chapitre présente certaines des propriétés chimiques et physiques du dioxyde de carbone. Il est important de bien décrire ce gaz qui sera utilisé lors de nos expérimentations afin de simuler le comportement des roches réservoir et de couverture dans le cas d'un stockage de CO_2.

Le dioxyde de carbone est un composé chimique constitué de deux atomes d'oxygène et d'un atome de carbone. Le CO_2 est une molécule linéaire qui a pour formule développée de Lewis O=C=O et pour masse molaire M_{CO2} = 44,01 g.mol^{-1}. Il se retrouve dans l'atmosphère en petites quantités (387 ppm fin 2007) mais joue un rôle vital sur l'environnement de la planète en participant aux cycles de vie des plantes et des animaux. Il est émis lors de la respiration par les êtres vivants et lors de la combustion ou de la fermentation aérobie de la matière organique. Les plantes assimilent du CO_2 lors de la photosynthèse, rejetant de l'oxygène. Dans les conditions atmosphériques de pression et de température, il est sous forme de gaz, incolore et inodore, plus dense que l'air.

3.1 Propriétés physiques du CO_2

L'état physique du CO_2 varie avec la température et la pression (Figure III.12). Le point triple correspond à une pression et une température auxquelles le CO_2 cohabite dans les trois états (gaz, liquide, solide). A basse température, le CO_2 est sous forme solide. Si on le chauffe tout en restant à des pressions inférieures à 4,16 bars ($P_{point\ triple}$), il va se sublimer (passage de l'état solide à l'état de gaz). Si le gaz est comprimé au delà de la température du point triple il peut se liquéfier (passage de l'état gazeux à l'état liquide). A des températures supérieures à 31,1°C et des pressions supérieures à 72,82 bar, on dépasse le point critique, le CO_2 se retrouve sous forme supercritique (Vukalovich et Altunin, 1968 ; Angus *et al.*, 1978). C'est une phase presqu'aussi dense qu'un liquide mais assurant des propriétés de transport (viscosité, diffusion) proche d'un gaz.

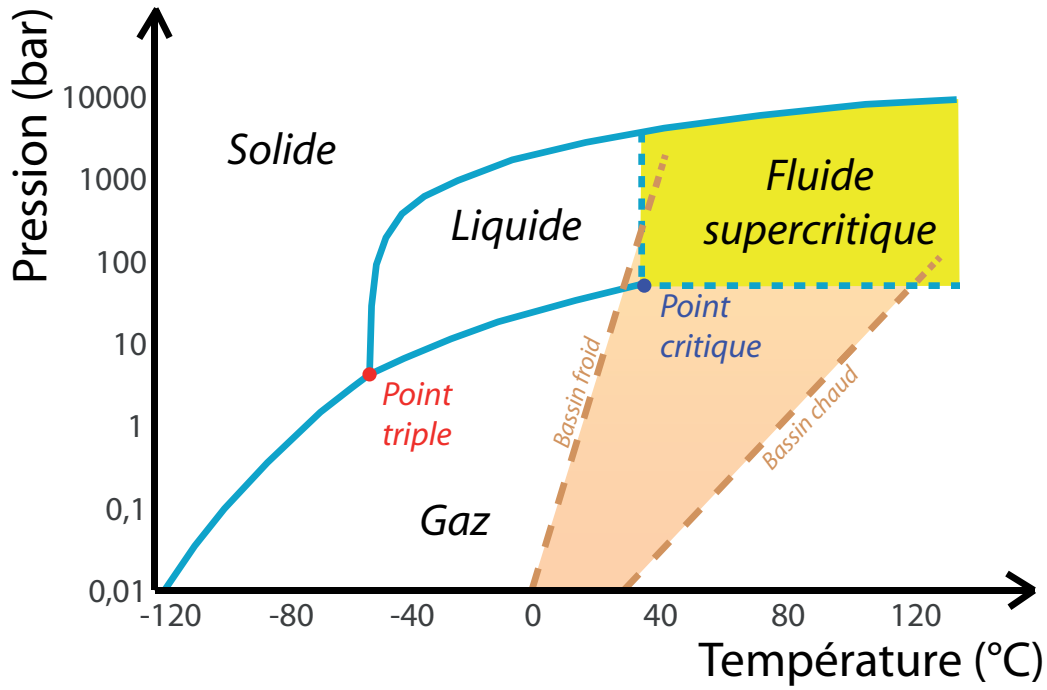

Figure III.12 : Diagramme de phase du dioxyde de carbone. La zone jaune représente les conditions dans lesquelles le CO_2 se trouve sous forme supercritique. La zone marron représente les conditions de pression et de température rencontrées dans les bassins à l'échelle mondiale (d'après Bachu, 2003 ; GIEC, 2005).

Dans les conditions de stockage géologique, c'est-à-dire dans les conditions de pression et température des bassins mondiaux (Figure III.12), le CO_2 peut être sous forme gazeuse pour des pressions inférieures à 72,82 bar et sous forme supercritique pour des pressions supérieures (Bachu, 2003). Cependant, il existe aussi une petite zone pour laquelle le CO_2 est à l'état liquide. Il est donc important de trouver un bassin où les conditions de stockages sont supérieures à 31,1°C pour être sûr de stocker tout le CO_2 à forte densité c'est à dire à l'état supercritique ou liquide.

La densité du CO_2 est fonction de la température et de la pression (Figure III.13). Sa densité en phase gazeuse à 15°C et 1,013 bar est de 1,87 $kg.m^3$. En phase liquide à -20°C et 19,7 bar elle est de 1032 $kg.m^{-3}$. La figure III.13 présente les variations de la densité du CO_2 en fonction de la température et de la pression couvrant le domaine P-T des bassins mondiaux. Elle montre qu'à l'état gazeux la densité du CO_2 ne dépend pas réellement de la température. Autour du point critique, la température joue un rôle important sur la densité car les courbes de pression sont verticales, la moindre variation de température à pression constante va

faire varier la densité du CO_2. A l'état supercritique et au-delà de 60°C, la pression semble jouer un rôle plus important que la température. Ainsi pour obtenir les densités de CO_2 les plus élevées en condition supercritique il faut avoir un bassin avec des températures faibles mais des pressions élevées.

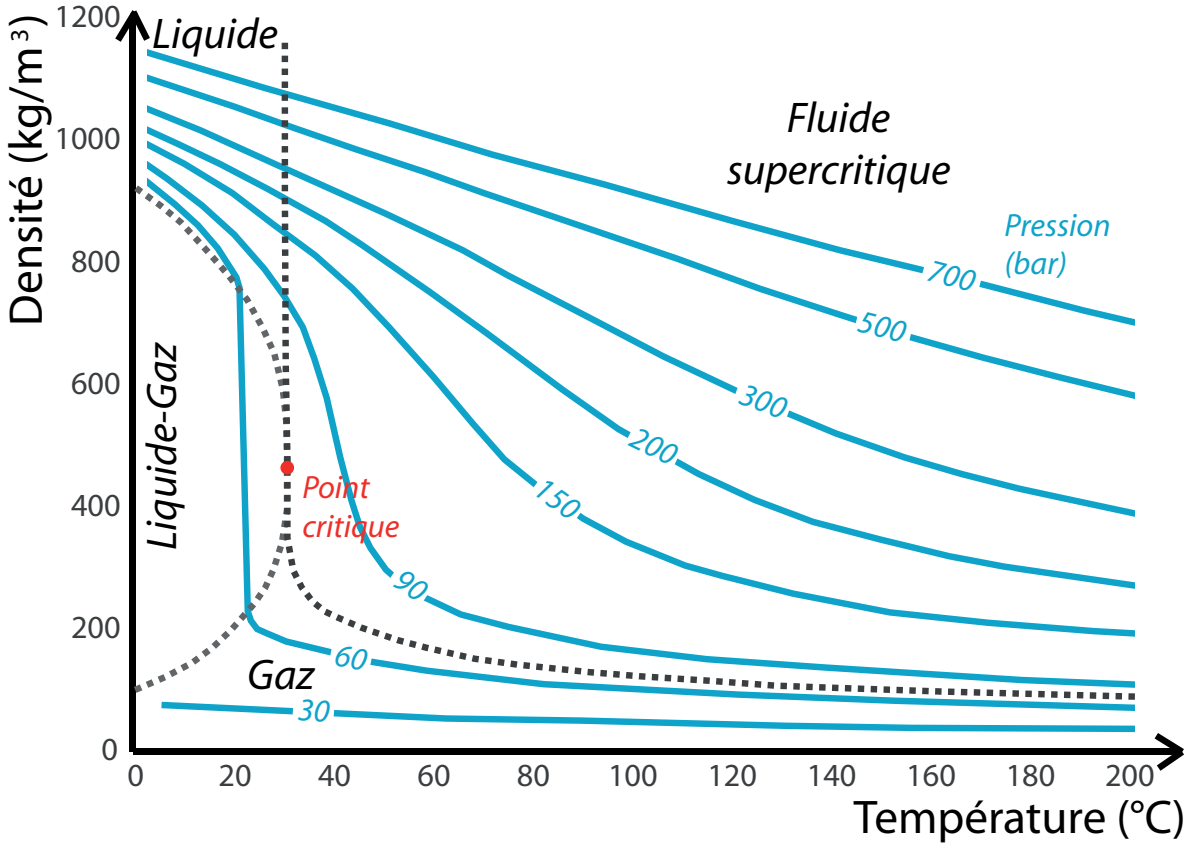

Figure III.13 : Variations de la densité du CO_2 en fonction de la pression et de la température (Bachu, 2003).

La viscosité du CO_2 est aussi dépendante de la température et de la pression (Figure III.14). La viscosité d'un fluide est sa capacité à s'écouler et lorsque la viscosité augmente, sa capacité à s'écouler diminue. Pour le CO_2, la viscosité en phase gazeuse à 0°C et 1,013 bar est de 13,72 µPa.s. La figure III.14 montre le même type de courbes que pour la densité du CO_2. A partir de 50°C la viscosité augmente lorsque la pression augmente, la température n'a pas réellement d'effets, tandis qu'en deçà de 50°C elle diminue lorsque la température augmente, la pression ne jouant plus un rôle primordial. Le CO_2 dans un site de stockage avec des

conditions de température et de pression de 50°C et 90 bar aura une meilleure fluidité (il sera moins visqueux) que dans un site à 50°C et 200 bar.

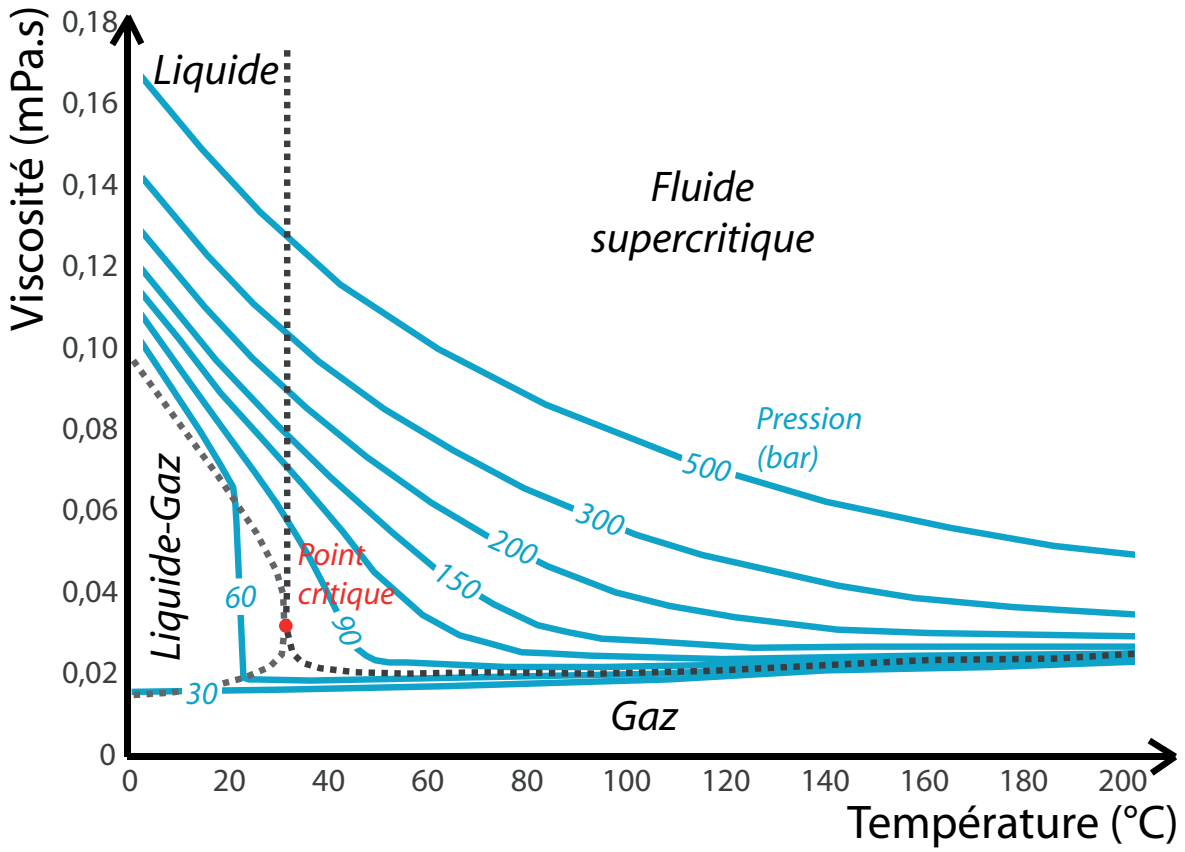

Figure III.14 : Variations de la viscosité du CO_2 en fonction de la température et de la pression (Bachu, 2003).

Un troisième paramètre important est la solubilité du CO_2 dans l'eau et dépend aussi de la température et de la pression (Figure III.15). La solubilité est la quantité maximum de moles d'un composé (dioxyde de carbone) que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant (eau) afin d'obtenir une solution saturée. A 0°C et 1,013 bar, la solubilité du CO_2 dans l'eau est de 1,716 $g.L^{-1}$. La figure III.15 présente les variations de la solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température et de la pression. Elle montre que la solubilité du CO_2 dans l'eau augmente principalement avec la pression car la pente des courbes isobares est presque nulle. A l'état supercritique, la solubilité du CO_2 ne descend pas en dessous de 25 $g.L^{-1}$.

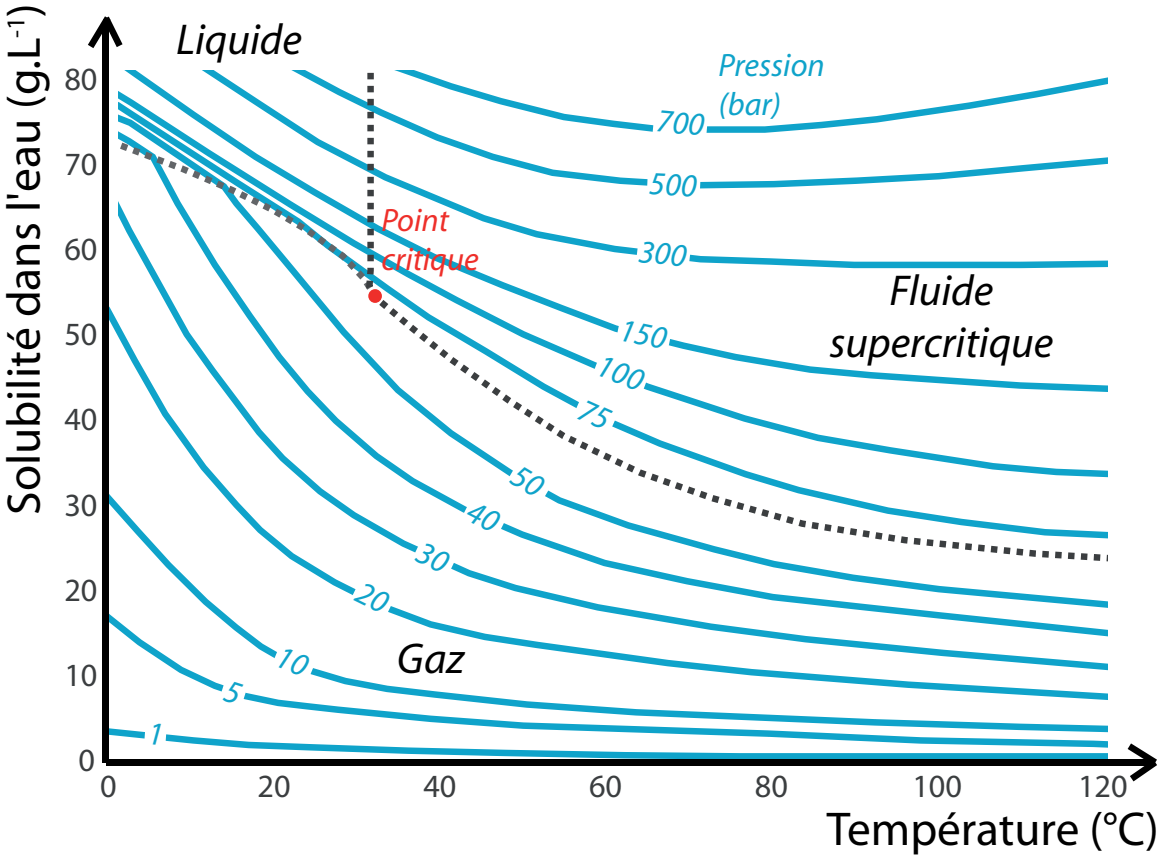

Figure III.15 : Variations de la solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température et de la pression (Kohl et Nielsen, 1997).

3.2 Propriétés chimiques du CO_2

Le CO_2 en solution aqueuse forme de l'acide carbonique. Comme démontré précédemment, la solubilité du CO_2 est fonction de la température et de la pression (Figure III .15) mais elle dépend aussi de la salinité de l'eau. Une relation empirique peut être utilisée pour estimer la solubilité du CO_2 dans une saumure (Enick et Klara, 1990) :

$$w_{CO_2,b} = w_{CO_2,w} \cdot (1 - 4,893.10^{-2} \times S + 0,1302.10^{-2} \times S^2 - 0,1871.10^{-4} \times S^3) \qquad (19)$$

Avec w_{CO_2} : solubilité du CO_2 en $g.L^{-1}$; b : constante pour une saumure ; w : constante pour une eau pure ; S : salinité de l'eau en $g.L^{-1}$.

Des hydrates peuvent se séparer d'une solution aqueuse de CO_2 lorsque celle-ci est refroidie à des pressions élevées et en dessous de 11°C. Un hydrate est un composé formé de l'union d'une molécule d'eau (hôte) et d'une autre molécule, ici le dioxyde de carbone. Les molécules de gaz sont entourées par le réseau de liaisons hydrogènes des molécules d'eau disposées en cage. Le réseau est assez ouvert pour créer des pores (cavités) qui peuvent contenir de plus petites molécules comme le CH_4 ou le CO_2 (Ushida *et al.*, 1999 ; Sloan et Koh, 2008). Ces hydrates sont aussi appelés clathrates, du latin clathratus qui veut dire encapsulé ou enfermé. Les hydrates de CO_2 n'ont pas été autant étudiés que les hydrates de méthane mais leurs propriétés sont similaires (mais pas identiques).

3.2.1 Impact du CO_2 sur le pH de l'eau

La dissolution du CO_2 dans l'eau de mer ou l'eau de formation d'une couche géologique va entrainer des réactions chimiques (Drever, 1988) :

$$CO_{2(g)} \Leftrightarrow CO_{2(aq)} \tag{20}$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_{3(aq)} \tag{21}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \Leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \tag{22}$$

$$HCO^-_{3(aq)} \Leftrightarrow H^+_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \tag{23}$$

L'addition de CO_2 à l'eau augmente la quantité de CO_2 dissous qui va réagir avec l'eau pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3). Cet acide va se dissocier en ions bicarbonates (HCO_3^-) puis en ions carbonates (CO_3^{2-}), produisant à chaque fois un ion H^+. De ces réactions il apparaît clairement que la dissolution du CO_2 dans l'eau va accroitre la concentration en ions H^+ entrainant par conséquence, une acidification des eaux (diminution du pH). Le pH moyen des eaux de mer au début de l'ère industrielle était de 8,15 et il est de 8,05 aujourd'hui (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001). Avec un modèle incluant la circulation générale des océans, la diminution du

pH pourrait atteindre 0,7 unités de pH en 2100 si les émissions de CO_2 par l'homme continuent selon la tendance actuelle (Caldeira et Wickett, 2003).

La figure III.16 montre la dépendance du pH sur la concentration en CO_2 dissous dans l'eau de mer à des températures de 0°C et de 25°C. Ces courbes sont obtenues à partir de calculs théoriques avec des solutions itératives des relations (Horne, 1969) pour l'équilibre « acide carbonique/bicarbonate/ion carbonate » combiné avec les coefficients d'activité du bicarbonate et de l'ion carbonate dans l'eau de mer (GIEC, 2005). La dépendance de la température d'ionisation de l'eau et l'équilibre bicarbonate sont aussi inclus dans le calcul. Les valeurs de pH pour l'eau de mer sont de 7,8 à 8,1 à 25°C et 8,1 à 8,4 à 0°C. Ces valeurs sont en accord avec les données typiques des eaux de mer (la figure montre deux points expérimentaux (Nishikawa *et al.*, 1992)).

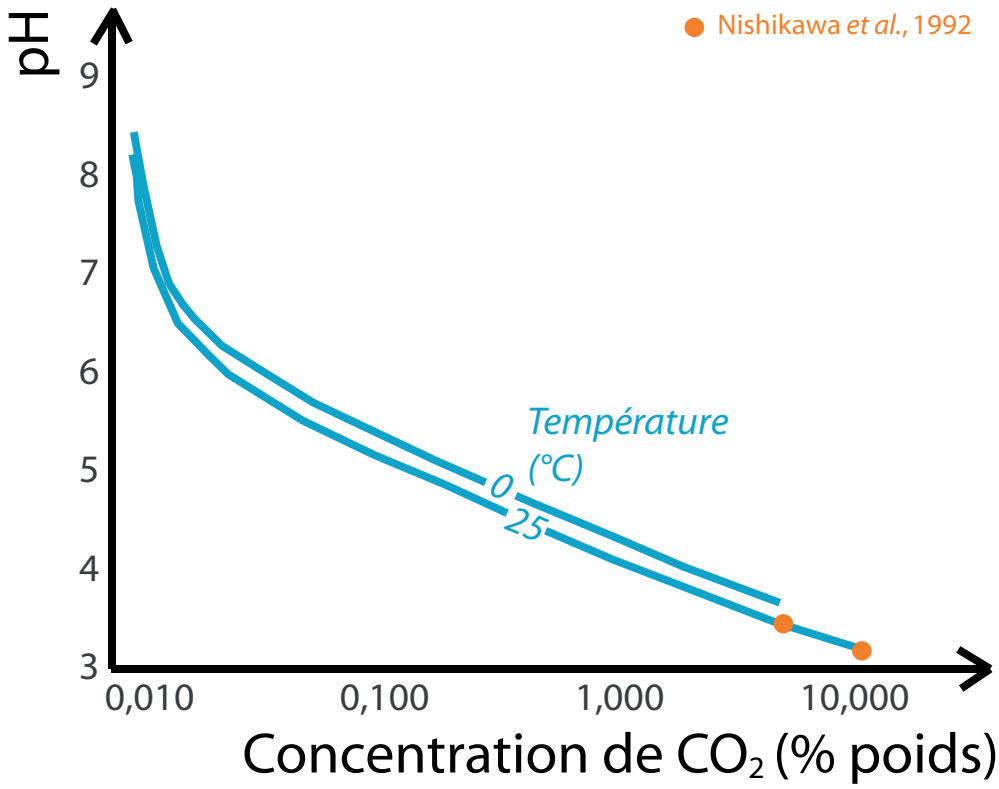

Figure III.16 : Dépendance du pH sur la concentration en CO_2 dans l'eau de mer. Les points orange sont des données expérimentales (Nishikawa *et al.*, 1992).

On remarque aussi que la température à un effet sur le pH à concentration en CO_2 égales. Pour une concentration de CO_2 donnée, le pH peut ainsi diminuer de 0,2

à 0,3 unité lorsque la température augmente de 0 à 25°C (Figure III.16). Il existe aussi une dépendance très minime de la pression. Une augmentation de la pression de 250 bar (soit environ 2500 m de profondeur) aura un effet mineur équivalent à une augmentation de 2°C de la température (GIEC, 2005).

3.2.2 Relation dioxyde de carbone/carbonates

L'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone dissous dans les océans va faire décroître la concentration des ions carbonate (CO_3^{2-}) au profit des ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) par la réaction (24). On observe, sur la figure III.17, qu'à des pH autour de 8,2 au début de l'ère industrielle la proportion de CO_2 sous forme d'ions hydrogénocarbonates est moins importante qu'aujourd'hui lorsque le pH avoisine 8,05 et conjointement la proportion d'ions carbonate diminue. En période glaciaire c'est le phénomène inverse qui se produit avec la diminution de la proportion en CO_2 atmosphérique. Cependant, on remarque que le pH et la pression de CO_2 atmosphérique ne sont pas liés par une relation linéaire. Une diminution du pH de 8,5 à 8 est provoquée par une augmentation de la concentration atmosphérique de CO_2 de 300 ppmv tandis que pour passer le pH de 8 à 7,5 il faut une augmentation de plus de 600 ppmv (Figure III.17).

$$CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow 2HCO_3^- \quad (24)$$

Les organismes calcaires combinent un ion Ca^{2+} et un ion CO_3^{2-} pour former leur squelette par la réaction de calcification (25).

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3 \quad (25)$$

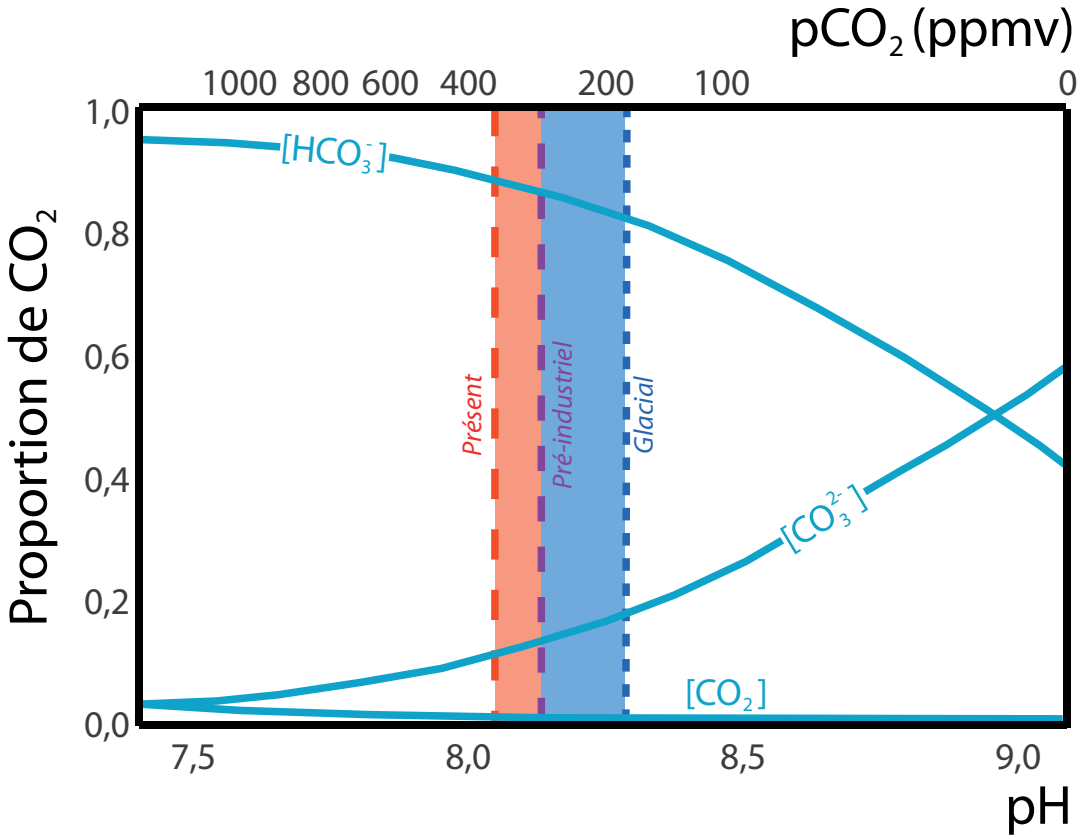

Figure III.17 : Proportions relatives des différentes formes du carbone inorganique dans l'eau de mer en fonction de l'acidité (pH et concentration en CO_2 atmosphérique). Si la concentration en CO_2 atmosphérique augmente, la proportion en ions carbonate va diminuer dans les océans et il sera plus difficile de former des carbonates de calcium (Buddemeier *et al.*, 2004).

La diminution des ions carbonates dans l'eau de mer va donc entraîner un ralentissement du processus de calcification par les organismes (Gairuso *et al.*, 1999 ; Langdon, 2003). Les changements observés de la chimie des eaux ne sont pas seulement à l'origine de la diminution de la vitesse de calcification mais ils sont aussi à l'origine de l'augmentation de la dissolution des carbonates. Les taux de dissolutions des carbonates pourraient atteindre les taux de calcification si la concentration en CO_2 dans l'atmosphère doublait par rapport au niveau de l'ère préindustrielle (Halley et Yates, 2000).

IV. Exemple de site référent en milieu carbonaté

En France, il existe trois grands bassins sédimentaires présentant des capacités de stockage du CO_2 : le bassin Aquitain, le bassin du Sud-est et le bassin de Paris. Les capacités de stockage de CO_2 dans le bassin de Paris sont estimées à 26 milliards de tonnes dans les aquifères salins et 100 millions de tonnes dans les gisements d'hydrocarbures. Dans le cadre du projet PICOREF (Pilote pour l'Injection de CO_2 dans les Réservoirs géologiques En France) un site à été sélectionné pour l'implantation d'un futur site pilote d'injection de CO_2 dans le bassin de Paris, il s'agit du gisement d'hydrocarbures de Saint-Martin de Bossenay exploité par la SMP. Ce chapitre est consacré à la description et à la caractérisation des formations de ce site.

1 Le site de Saint-Martin de Bossenay

1.1 Présentation et situation géographique

Saint-Martin de Bossenay (SMB) est une petite ville de la région Champagne-Ardennes située à environ 100 km au sud-est de Paris (Figure IV.1). La Société de Maintenance Pétrolière (SMP) y exploite, depuis fin 2005, une dizaine de puits de pétrole pour une production annuelle de plus de 15 000 tonnes d'hydrocarbures en 2007 (http://www.industrie.gouv.fr/energie). Une étude comparative des échantillons de couverture de SMB a été effectuée avec des échantillons provenant du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne de l'Andra situé sur le territoire de la commune de Bure à 80 km à l'ouest de Nancy. Pour le réservoir carbonaté et les niveaux intermédiaires entre la couverture et le réservoir, les échantillons proviennent de sites équivalents à SMB, respectivement les sites de Lavoux et de Charmotte.



Figure IV.1 : Carte satellite de l'est du Bassin de Paris présentant la situation géographique de Saint-Martin de Bossenay, Bure et Charmotte (© 2008 Google). En rouge est représenté le secteur d'étude sélectionné par le projet PICOREF et en bleu l'aire régionale d'étude.

D'un point de vue général, le bassin de Paris est une succession de roches riches en argiles peu perméables, pouvant jouer un rôle de barrière géologique au CO_2, et de roches carbonatées ou gréseuses plus ou moins perméables, pouvant jouer un rôle de réservoir dans le cadre du stockage géologique de CO_2. On recense plusieurs réservoirs dans le bassin de Paris, mais seuls deux grands réservoirs (situés à des profondeurs permettant de séquestrer le CO_2 sous forme supercritique) sont étudiés dans le cadre de l'injection de CO_2. Il s'agit des grès du Keuper (Bundsandstein à l'Est) d'âge Triassique et des carbonates du Dogger d'âge Jurassique moyen (Figure IV.2) où se situe le réservoir de SMB.

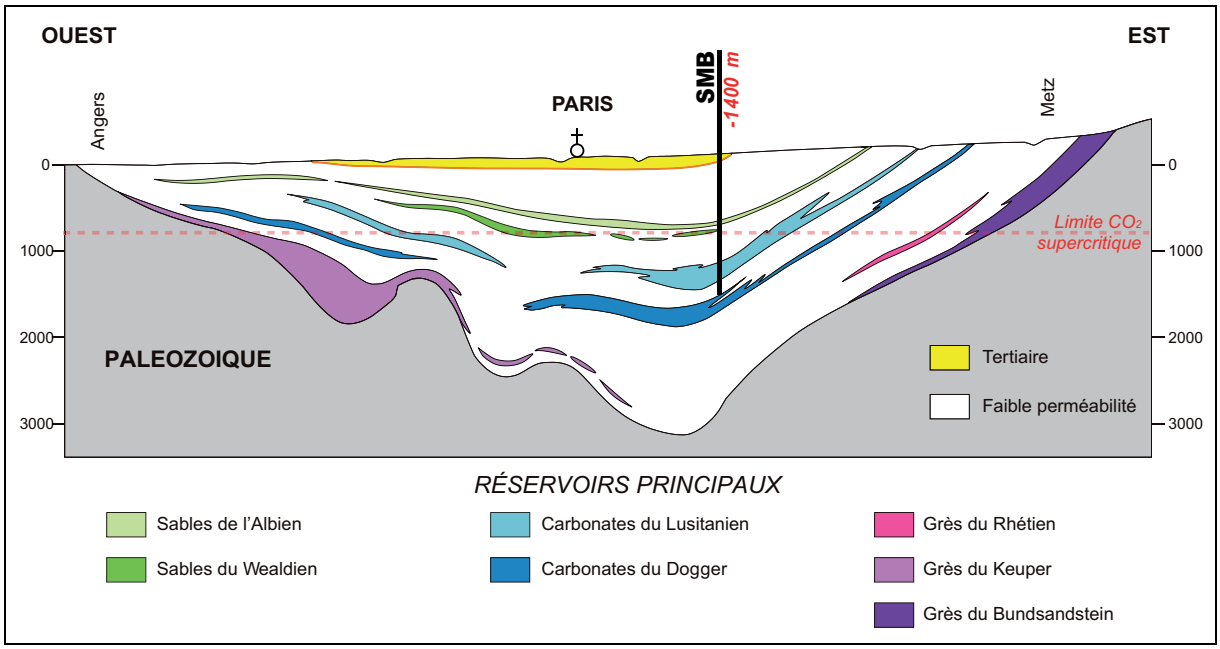

Figure IV.2 : Coupe géologique simplifiée du bassin de Paris avec la position des réservoirs principaux recensés. Le réservoir cible du site de SMB se situe dans les carbonates du Dogger (Jurassique moyen).

1.2 Description géologique des sites échantillonnés

Les échantillons utilisés pour la caractérisation du site et pour les expérimentations proviennent de trois sites différents situé dans la partie est du bassin de Paris (Figure IV.3). De par l'éloignement géographique de ces sites, les profondeurs auxquelles ont été prélevés les échantillons ne sont pas les mêmes. Le bassin de Paris est classiquement considéré comme un bassin intracratonique dans un régime de subsidence thermique, mis en place pendant la période d'extension Permo-Triassique (Brunet et Le Pichon, 1982 ; Guillocheau *et al.*, 2000). La délamination du manteau lithosphérique associée à un effondrement gravitaire pur de la chaîne hercynienne serait à l'origine de cette subsidence thermique du Bassin de Paris (Amir *et al.*, 2005 ; Allemand *et al.*, 2004). La structure générale du bassin est donc comparable à un empilement d'assiettes, ainsi, la formation de couverture d'âge Callovo-Oxfordien se situe à 2 000 m de profondeur à Charmotte, au centre du bassin, 1 500 m de profondeur à SMB, plus à l'est, et à 500 m de profondeur à Bure, sur la bordure est du bassin (Figure IV.3).

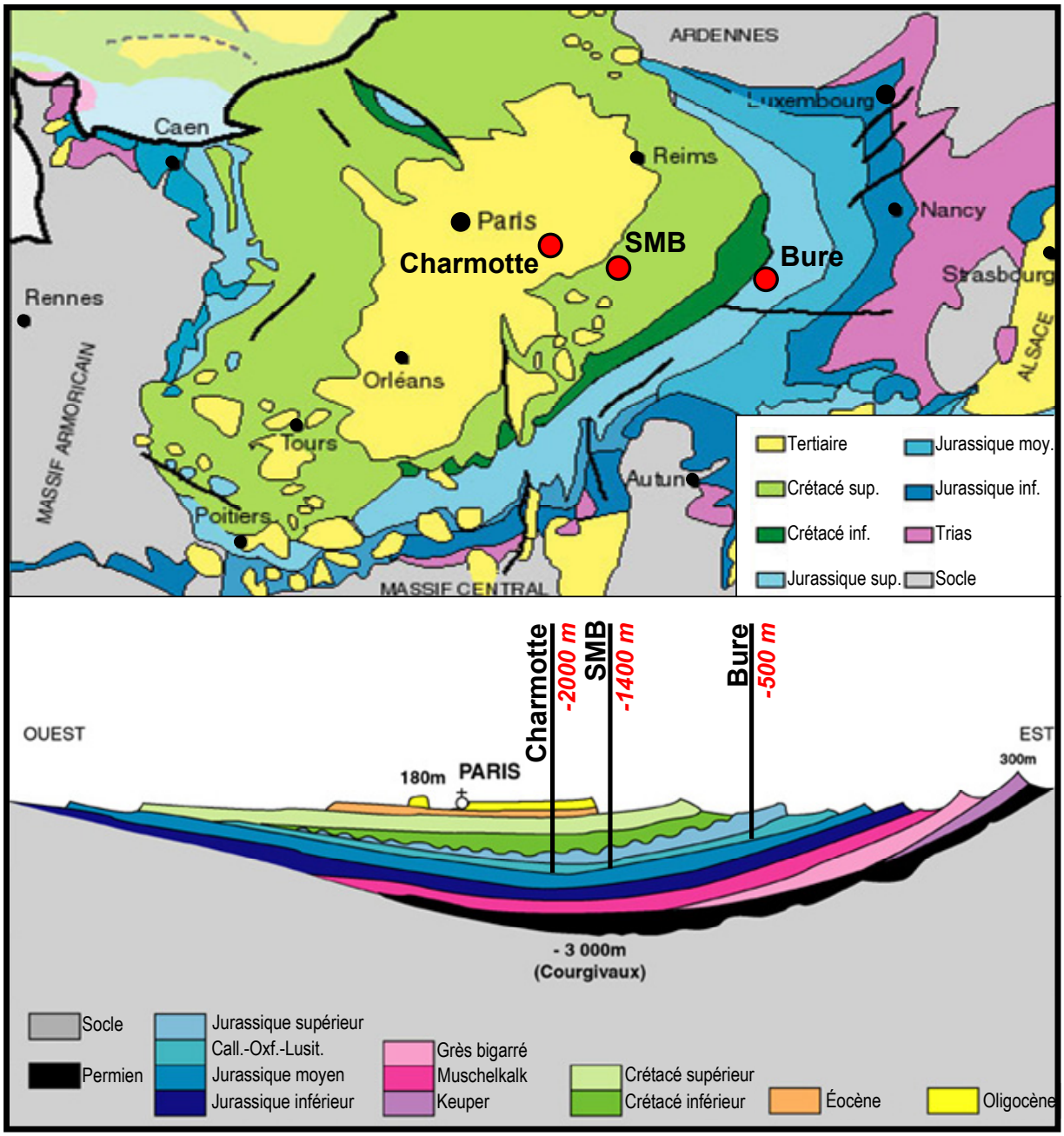

Figure IV.3 : Carte et coupe géologique simplifiée du Bassin de Paris avec la position du site de stockage potentiel de CO_2 à SMB, du site de l'Andra à Bure et du site de Charmotte.

D'un point de vue géologique, le site de Saint-Martin de Bossenay (SMB) est constitué de trois réservoirs d'hydrocarbures et d'une épaisse couverture marneuse (Figure IV.4). Les réservoirs sont issus d'un vaste système de plateformes carbonatées d'âge Bathonien (-167 à -164 Ma, Jurassique moyen). La dalle nacrée est située directement sous la couverture et est constituée de calcarénites oolithiques et bioclastiques. L'oolithe blanche est une calcarénite oolithique positionnée sous la dalle nacrée. Le comblanchien est un réservoir en faciès latéral

de l'oolithe blanche, constitué de calcaires mudstones et wackstones caractéristiques d'un milieu de dépôt de lagon. Ces réservoirs qui contiennent localement des hydrocarbures sont des cibles potentielles pour le stockage de CO_2. Les roches de couvertures sont les marnes de Massingy d'âge Callovo-oxfordien (-164 à -155 Ma, Jurassique moyen à supérieur).

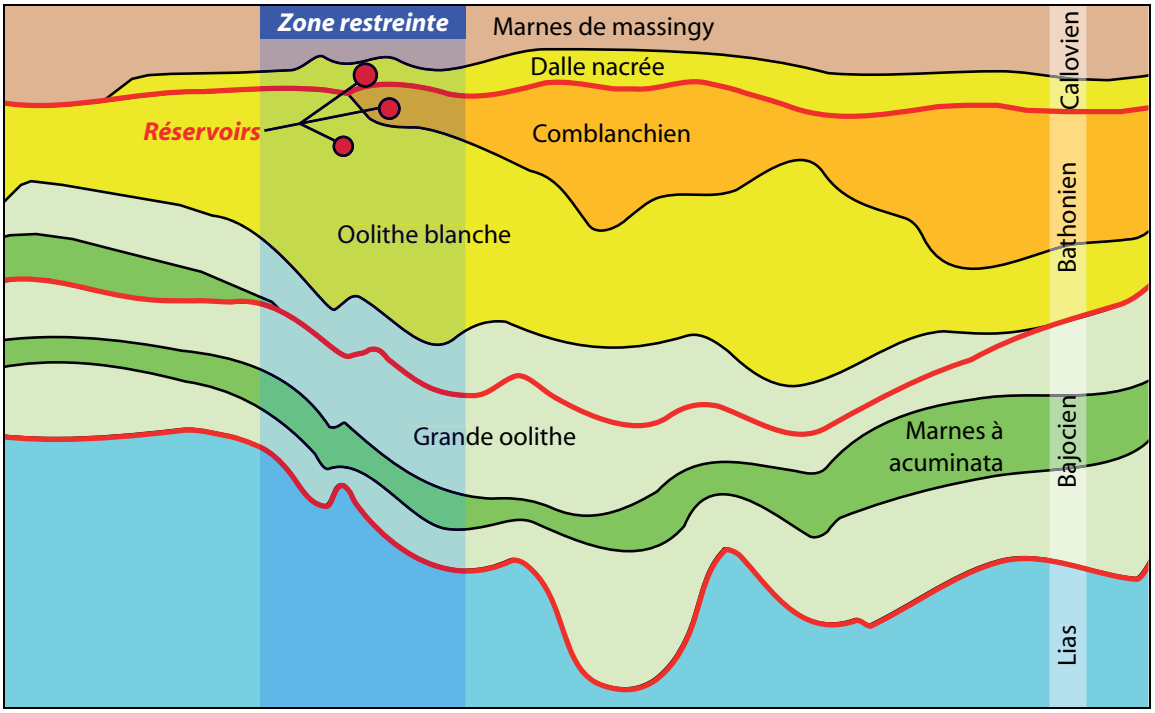

Figure IV.4 : Coupe géologique du réservoir d'hydrocarbures de SMB. La zone restreinte correspond au périmètre envisagé pour l'installation d'un pilote d'injection de CO_2 dans le bassin de Paris dans le cadre du projet PICOREF.

Les cartes paléogéographiques de l'est du bassin de Paris (Figure IV.5) permettent d'associer chaque formation à un environnement de dépôt. Au Bathonien moyen, le site de SMB est dans un environnement de dépôt de type shoreface caractérisé par la présence de sables bioclastiques comme l'oolithe blanche. Des barrières oolithiques se forment délimitant alors un vaste lagon où vont se déposer les calcaires du Comblanchien. A la transition Bathonien supérieur-Callovien inférieur, Charmotte se situe dans un environnement de dépôt de type offshore supérieur caractérisé par des dépôts argilo-carbonatés et gréseux qui peuvent être remaniés lors des tempêtes (ce seront les niveaux intermédiaires entre le réservoir carbonaté Bathonien et la couverture argilocarbonatée Callovienne). Au Callovien,

un approfondissement eustatique survient et les plateformes subrécifales laissent place à une sédimentation terrigène fine : c'est le dépôt de la couverture argileuse dans un environnement de type offshore inférieur que ce soit à SMB, Charmotte ou Bure (Figure IV.5).

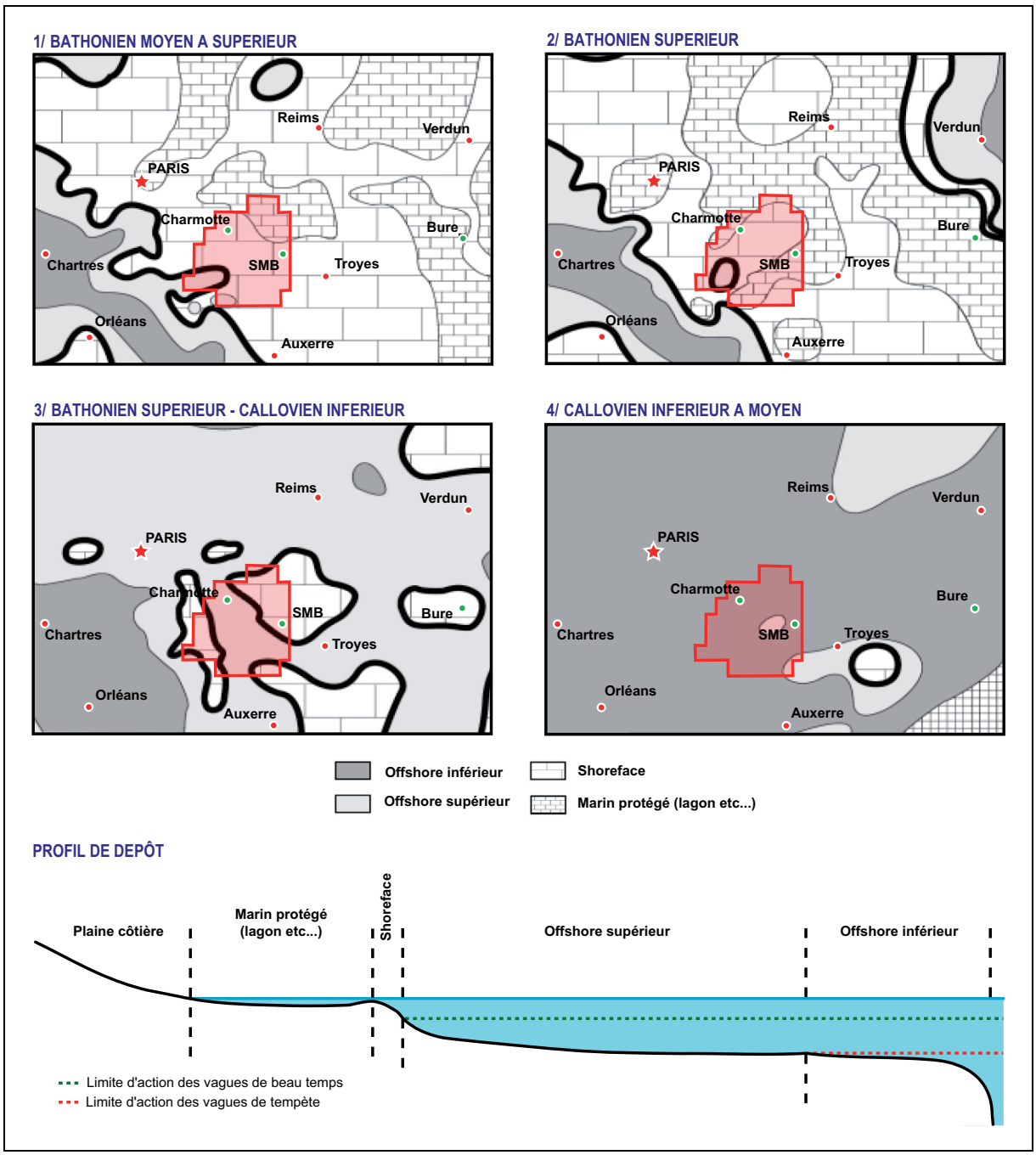

Figure IV.5 : Cartes paléogéographiques de la partie est du bassin de Paris, du Bathonien moyen au Callovien moyen (d'après Guillocheau *et al.*, 2000) et profil de dépôt sédimentaire.

2 Echantillonnage et caractérisation des roches

2.1 La couverture

2.1.1 Présentation des échantillons

Les trois échantillons de couverture de Saint-Martin de Bossenay ont été récupérés sur des vieux carottages à différentes profondeurs dans les marnes de Massingy (Figure IV.6).

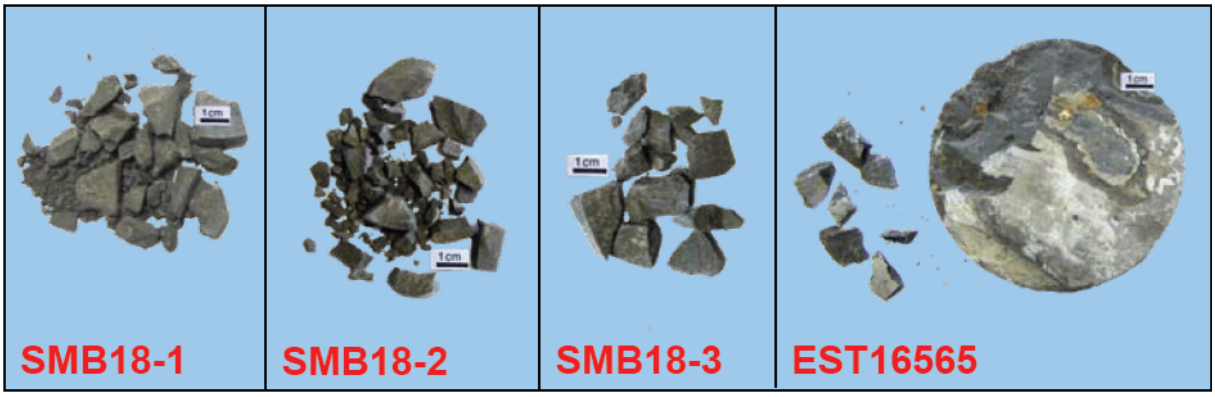

Figure IV.6 : Macrophotographies des échantillons de SMB et de Bure étudiés lors de ce travail.

Les échantillons de SMB ont été récupérés dans la carothèque de GDF dans l'Oise à 1360,95 m pour SMB18-1, 1358,70 m pour SMB18-2 et 1355,50 m pour SMB18-3 (Figure IV.7). Ces échantillons ont été stockés à l'air libre pendant de nombreuses années, le forage datant des années 80, sans véritables mesures de conservation ce qui ne permet pas de faire d'études mécaniques et pétrophysiques. Ils proviennent du même puits de forage SMB 18D (Figure IV.8). L'échantillon de Bure provient d'un forage plus récent et a été prélevé dans des conditions exceptionnelles par l'Andra (conservation sous azote). Les conditions de stockage sont responsables d'altérations qui affectent l'assemblage minéralogique (oxydation des sulfures, précipitation de sulfates et d'oxyhydroxydes). Elles peuvent aussi altérer le contenu en matière organique.



Figure IV.7 : Photographie des carottes d'où sont issus les échantillons SMB18-1, SMB18-2 et SMB18-3 (1). L'état de conservation des carottes est médiocre (2), on peut observer la déstructuration des échantillons suite à une longue exposition aux intempéries.

Les marnes de Massingy sont l'équivalent stratigraphique du Callovo-oxfordien de Bure d'où est tiré l'échantillon EST16565 à 516 m de profondeur (Figure IV.9). Cet échantillon se situe en-dessous de la limite marquée par la transition entre interstratifiés I/S $R_0 \rightarrow$ I/S R_1 (I/S pour Illite/Smectite). Les interstratifiés I/S R_0 sont riches en smectite et sont désordonnés tandis que les interstratifiés I/S R_1 sont ordonnés et riches en illite et sont plus profonds. La transition entre interstratifiés I/S $R_0 \rightarrow$ I/S R_1 se situe sur le site de Bure à environ 490 m (Sammartino et Bouchet, 2001). Le remplacement de ces interstratifiés d'ordre R_1 dans la moitié inférieure du Callovo-Oxfordien par des interstratifiés d'ordre R_0 dans la moitié supérieure n'est pas d'origine diagénétique mais est le résultat d'évolutions climatiques et de modifications des courants marins en liaison avec des transformations géomorphologiques (Pellenard *et al.*, 1999 ; Trouiller, 2006). Sur le site de Bure, la proportion en minéraux carbonatés et argileux dépend directement de l'évolution séquentielle (Pellenard et Deconinck, 2006).

Sur les logs stratigraphiques, des valeurs de porosité et de perméabilité sont reportées. Les porosités obtenues dans les Oolithes blanches, considérées comme le réservoir, sont de l'ordre de 18 à 25% contre 14 à 18% pour les argilites de Bure, roches de couverture. Les mesures de perméabilité dans l'Oolithe blanche sont de l'ordre de 1 mD contre 10^{-6} mD pour les argilites de Bure (Delay *et al.*, 2006).

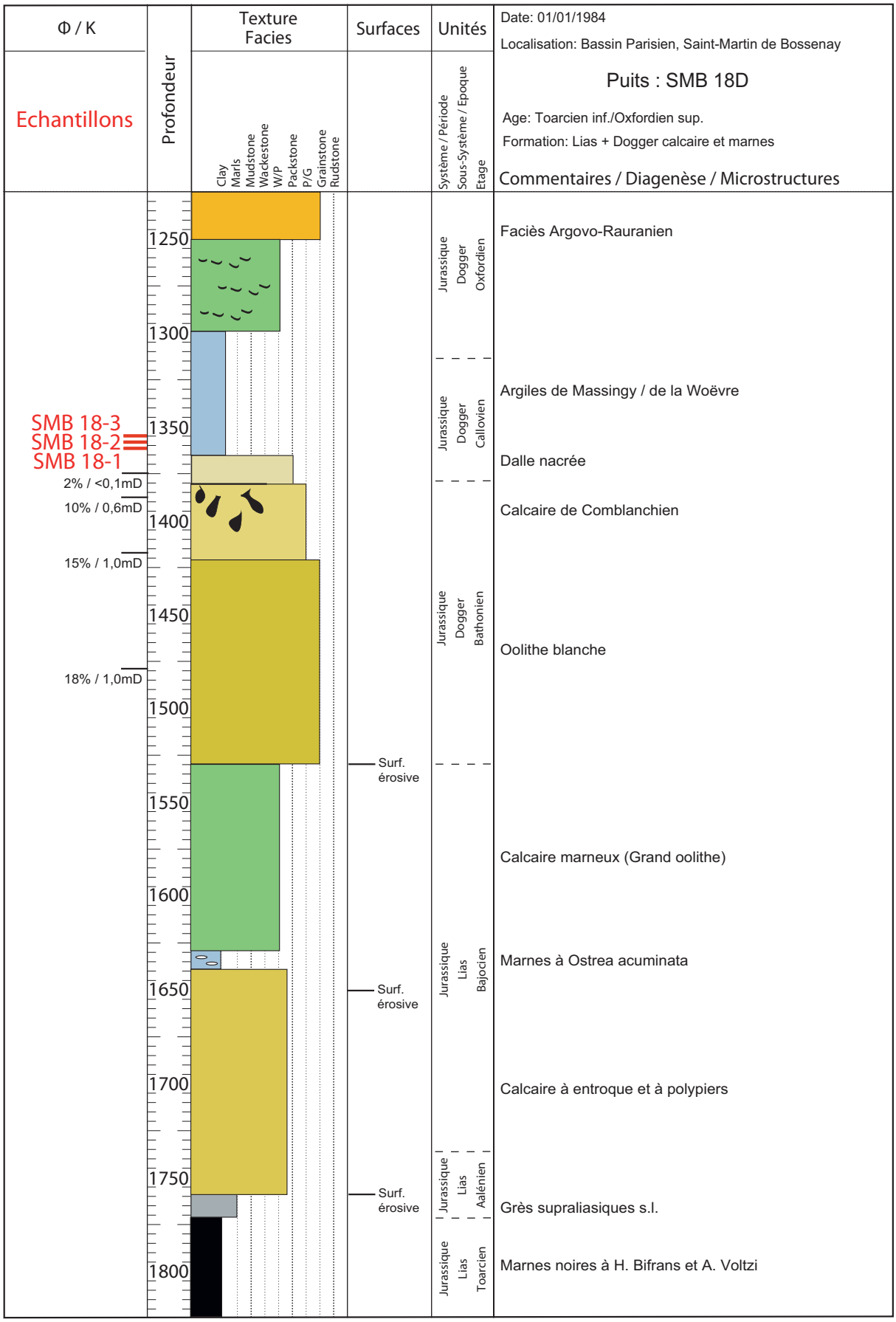

Figure IV.8 : Log stratigraphique du puits de forage de Saint-Martin de Bossenay SMB 18D.

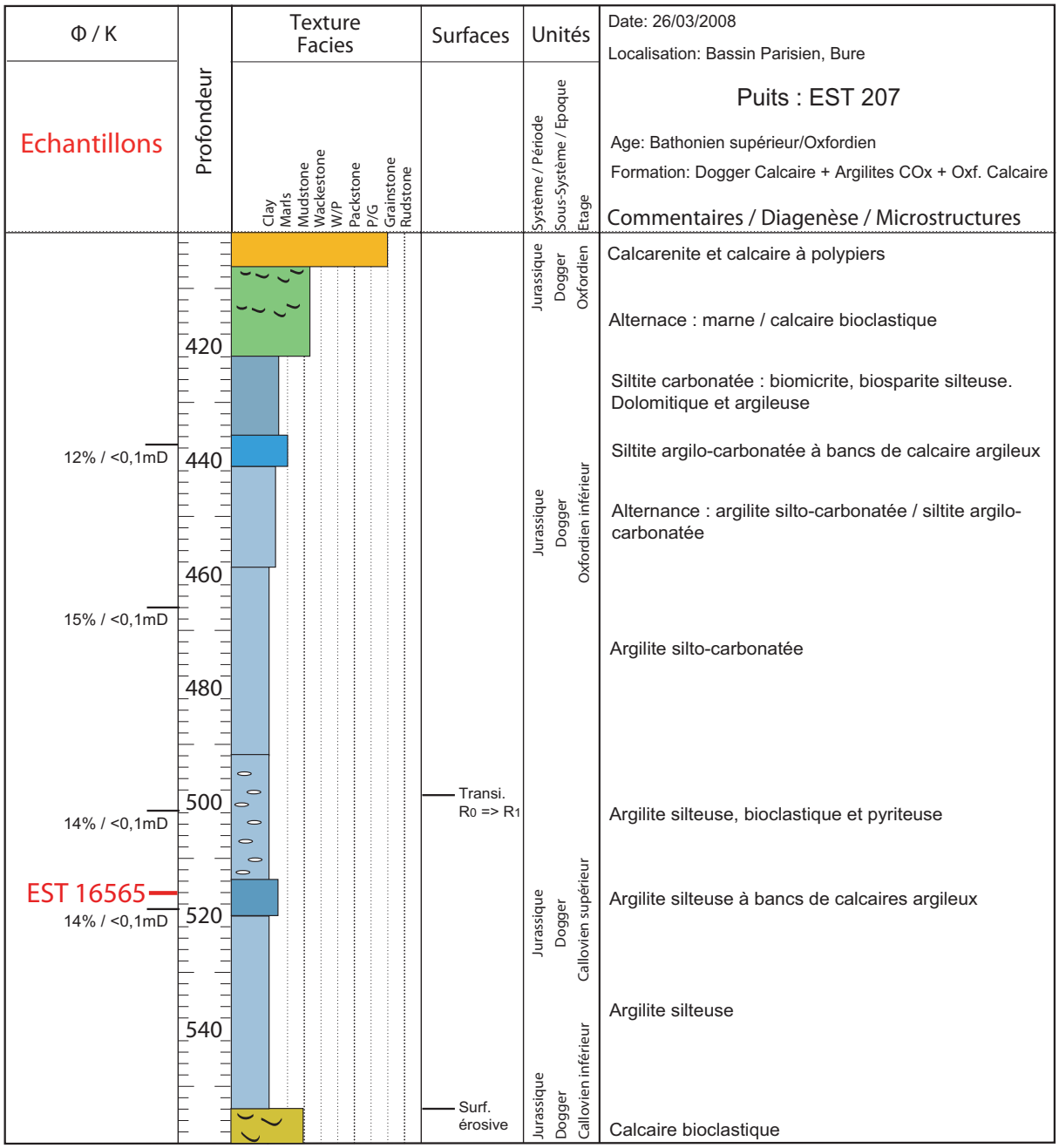

Figure IV.9 : Log stratigraphique du forage de Bure EST 207 (d'après Rebours *et al.*, 2004).

Afin de dater les échantillons de Saint-Martin de Bossenay, une analyse palynologique a été effectuée pour accéder aux palynofaciès (faciès organique) de ces roches. L'analyse palynologique quantitative (Figure IV.10) révèle une prédominance des sporomorphes (~ 40%) et des acritarches sphaeromorphes et acanthomorphes (~ 25%) mais l'échantillon SMB18-3 est nettement enrichi en dinoflagellés par rapport aux deux autres.

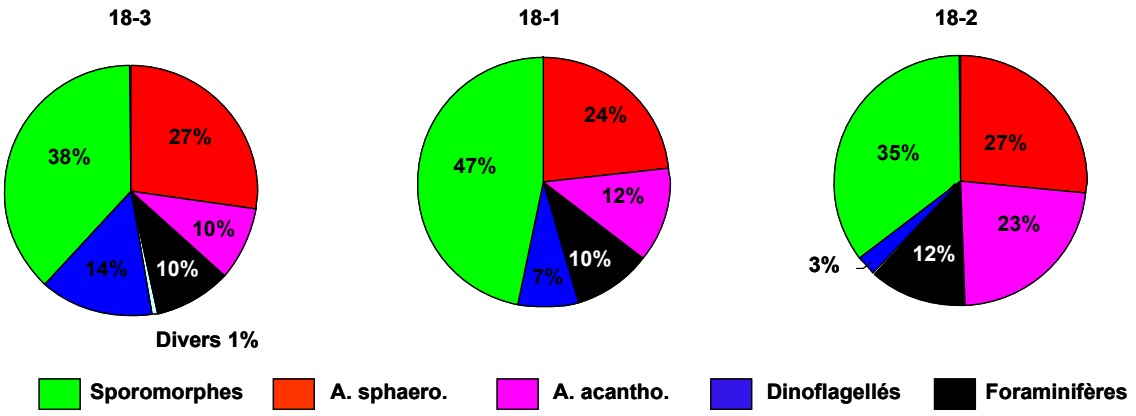

Figure IV.10 : Analyse quantitative des espèces observées dans les échantillons de SMB.

Plusieurs autres objets sont observables comme de la matière organique amorphe largement prédominante, des pyrites fréquentes et gênantes (elles prennent place dans les cavités des microfossiles), des fragments de bois assez fréquents, et d'autres espèces de sporomorphes (spores et pollens) et microfossiles (Figure IV.11).

Le palynofaciès observé est commun aux trois échantillons et les fractions organiques permettent de le dater du Callovien. Le contenu en dinoflagellés de l'échantillon SMB18-3 se distingue nettement par une plus grande diversité (une douzaine de dinoflagellés différents contre trois ou quatre pour les échantillons SMB18-1 et 2) et par la mise en place d'une association à cachet Callovien supérieur annonçant la grande diversité du Jurassique supérieur (Huault, 1998 ; Huault et al., 2003).

La caractérisation des roches de couverture de SMB s'attachera à valider une équivalence potentielle avec les marnes argileuses callovo-oxfordiennes du site de Bure (Meuse/Haute-Marne). Les argiles de Bure sont idéales pour réaliser des modélisations expérimentales car l'échantillonnage est exceptionnel (forage de galerie) et ces roches sont déjà bien caractérisées par les études menées par l'Andra.

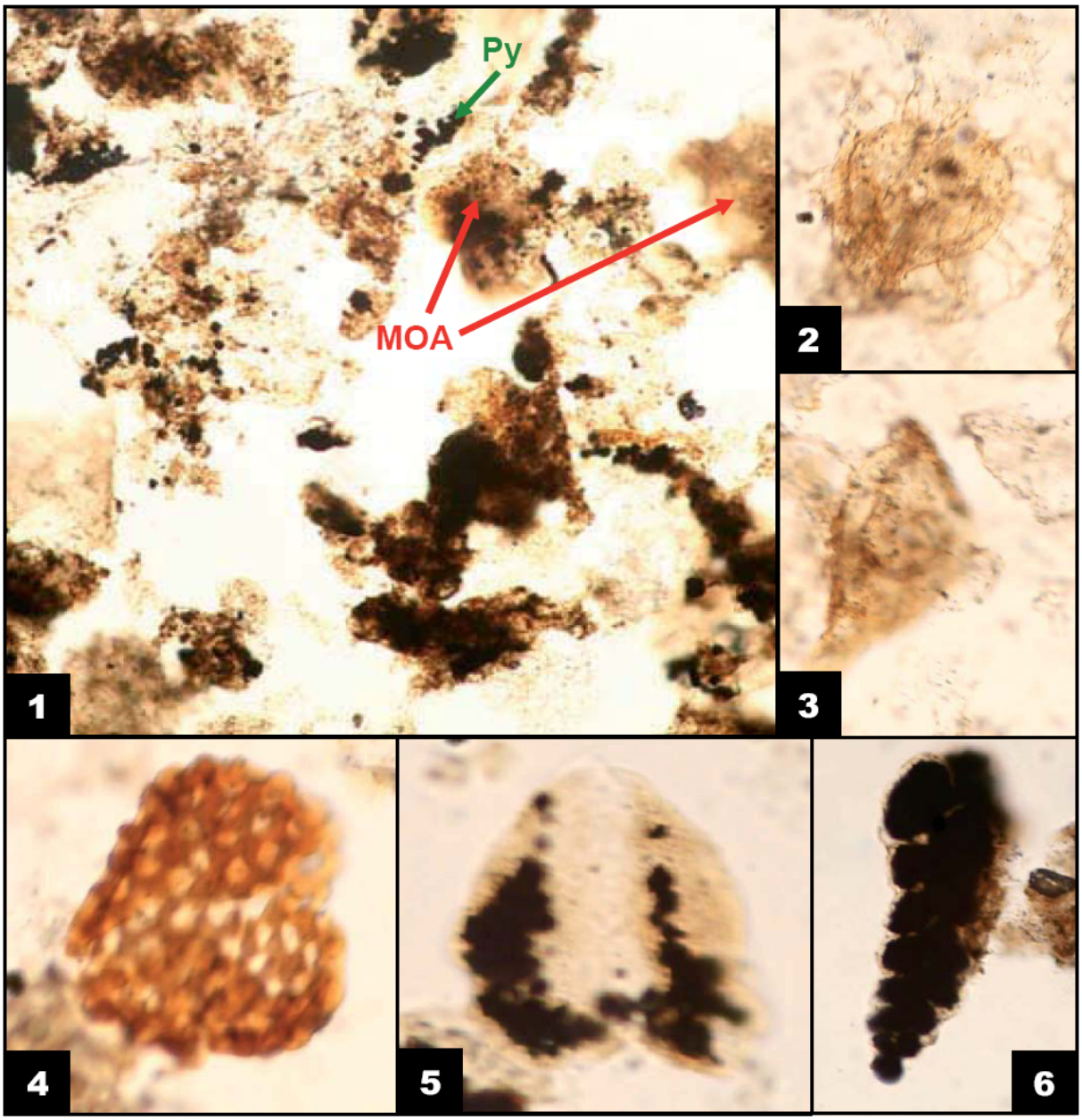

Figure IV.11 : Photomicrographies des palynofaciès observés sur les échantillons de SMB (1). Plusieurs objets sont observables comme des Adnatosphaeridium caulleryi (2), Tubotuberella cf. vozzbennikovae (3), Ischyosporites variegatus (Couper, 1958) Schulz, 1967 (4), pollen bisaccate (5) et foraminifère pyritisé (6). MOA = matière organique amorphe ; Py = pyrite.

2.1.2 Caractérisation de la couverture

Les échantillons de la couverture sont des argilites présentant une composition chimique peu variable (Tableau IV.1). La teneur en SiO_2 varie entre 35 et 40% et la

teneur en CaO entre 15 et 20%. La perte au feu correspond aux éléments volatiles dont le CO_2 principalement qui constitue les carbonates.

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P.F.
SMB18-1	*42.78*	*12.85*	*5.18*	*0.02*	*1.88*	*14.62*	*0.18*	*2.58*	*0.70*	*19.36*
SMB18-2	*34.66*	*11.12*	*3.63*	*0.02*	*2.14*	*21.54*	*0.16*	*2.28*	*0.57*	*24.80*
SMB18-3	*38.39*	*12.41*	*3.74*	*0.02*	*2.10*	*17.93*	*0.18*	*2.55*	*0.62*	*21.33*
EST16565	*35,67*	*8,86*	*3,92*	*0,03*	*2,43*	*21,98*	*0,10*	*1,97*	*0,57*	*24,24*

Tableau IV.1 : Analyses chimiques sur roche totale des roches de couverture. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique. P.F. = perte au feu.

Les éléments traces ne laissent pas apparaître de différence significative entre les quatre échantillons. Cependant As et Zn sont plus abondants à Bure et Cr, Cs, Ga, La, Mo, Rb, Sn et V sont moins abondants d'environ un tiers (Tableau IV.2).

Elément	SMB18-1	SMB18-2	SMB18-3	EST16565
^{75}As	*12,0*	*8,4*	*8,3*	*22,7*
^{53}Cr	*116,0*	*104,0*	*107,0*	*75,2*
^{133}Cs	*10,3*	*9,4*	*10,5*	*5,9*
^{71}Ga	*18,0*	*16,0*	*17,4*	*11,7*
^{139}La	*36,1*	*35,9*	*34,9*	*29,8*
^{98}Mo	*2,9*	*1,4*	*1,1*	*0,5*
^{85}Rb	*123,0*	*112,0*	*128,0*	*78,3*
^{118}Sn	*2,6*	*2,2*	*2,4*	*1,7*
^{51}V	*111,0*	*89,5*	*99,6*	*79,7*
^{66}Zn	*48,9*	*74,5*	*50,9*	*3 312,0*

Tableau IV.2 : Analyses chimiques sur roche totale des roches de couverture. Dosage des éléments traces exprimé en ppm. Seuls 10 éléments sur 43 ont été reportés.

Ces éléments sont peut-être associés aux interstratifiés I/S moins nombreux à Bure qu'à SMB. Cependant, la teneur très élevée en Zn observée pour l'échantillon de Bure (3 312 ppm contre 45 à 78 ppm pour SMB) est peut-être due à une contamination ou à une erreur lors de l'analyse chimique.

2.1.2.1 Composition minéralogique des échantillons

A partir des analyses chimiques sur roche totale, une composition minéralogique a été calculée pour chaque échantillon via une méthode matricielle. La figure IV.12 présente les différentes compositions minéralogiques recalculées pour les échantillons de SMB et de Bure. Cette quantification minéralogique montre qu'il existe une bonne analogie entre ces deux ensembles. L'échantillon de Bure est cependant un peu plus riche en quartz et moins riche en interstratifiés I/S.

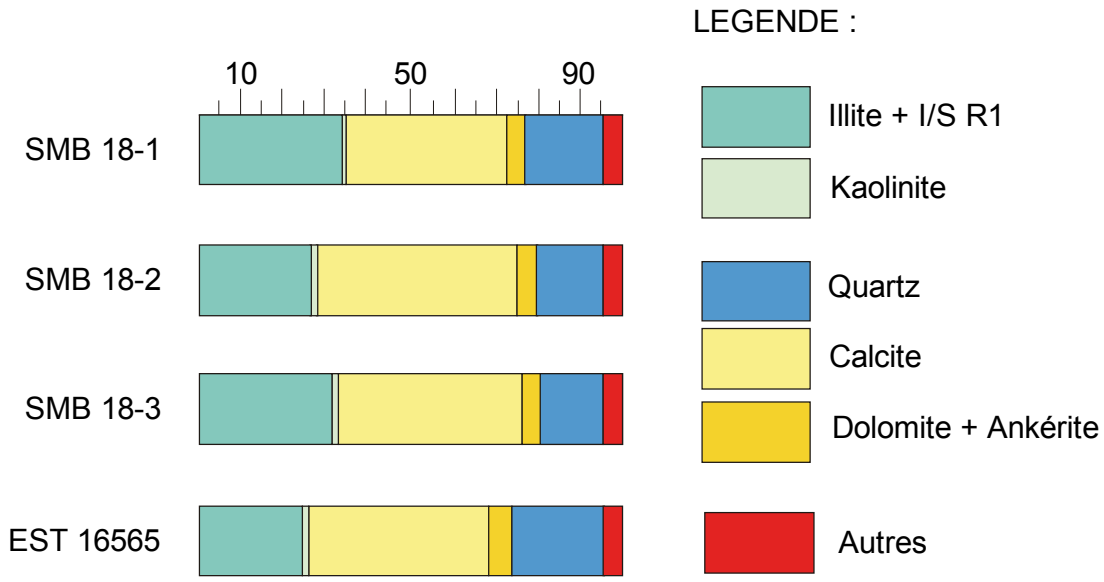

Figure IV.12 : Composition minéralogique recalculée à partir des analyses chimiques sur roche totale des échantillons de SMB et de Bure. Les résultats sont exprimés en %.

Pour effectuer le calcul de la composition minéralogique de la roche, il a été nécessaire de connaître au préalable les minéraux présents dans la roche grâce à deux outils analytiques : la diffraction des rayons X et la spectrométrie infrarouge.

2.1.2.2 Analyse des poudres par DRX et IR

Les diffractogrammes obtenus par DRX et réalisés sur les poudres désorientées indiquent la présence de quartz, calcite, pyrite, ankérite, hématite, chlorite, kaolinite, illite et d'autres phyllosilicates. Les analyses effectuées sur les quatre échantillons sont très comparables au niveau des espèces détectées (Figure IV.13). En première approximation, il semble que les abondances relatives soient peu variables.

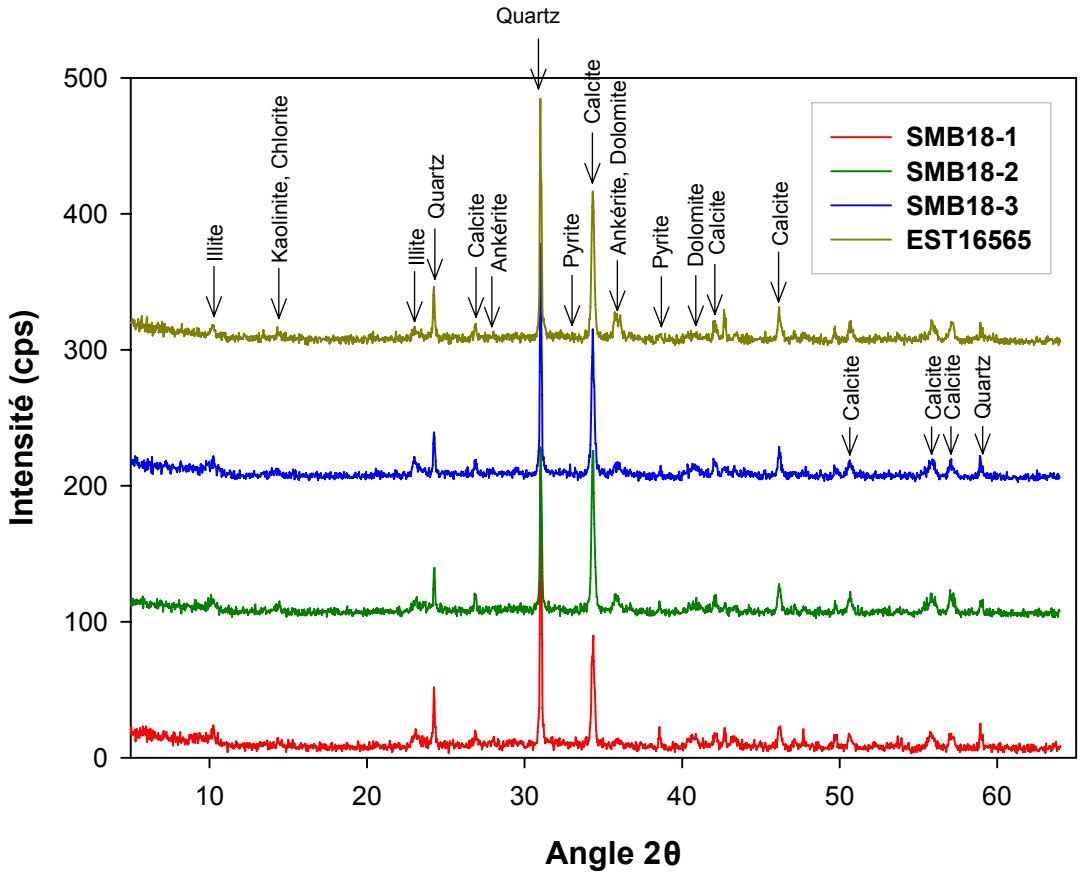

Figure IV.13 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de SMB et de Bure. Qz = Quartz ; Ca = Calcite ; Dol = Dolomite ; Chl = Chlorite ; K = Kaolinite ; Py = Pyrite ; Ank = Ankérite.

La figure IV.14 est un diffractogramme de rayons X obtenu sur la fraction fine des échantillons de SMB et de Bure. La présence de l'illite et de la kaolinite est confirmée par l'analyse DRX sur la fraction fine. La présence de kaolinite est confirmée aussi par la disparition du pic quand on chauffe la fraction fine à 550°C.

Les interstratifiés ne gonflent pas de façon significative ce qui est certainement dû à la présence d'interstratifiés pauvres en smectites donc certainement plus riches en illite. Une nouvelle phase ressort de ce diffractogramme, la chlorite, qui ne disparait pas à 550°C. Il existe une bonne homogénéité entre les quatre échantillons qui présentent les mêmes pics de diffraction avec toutefois, des intensités relatives variables.

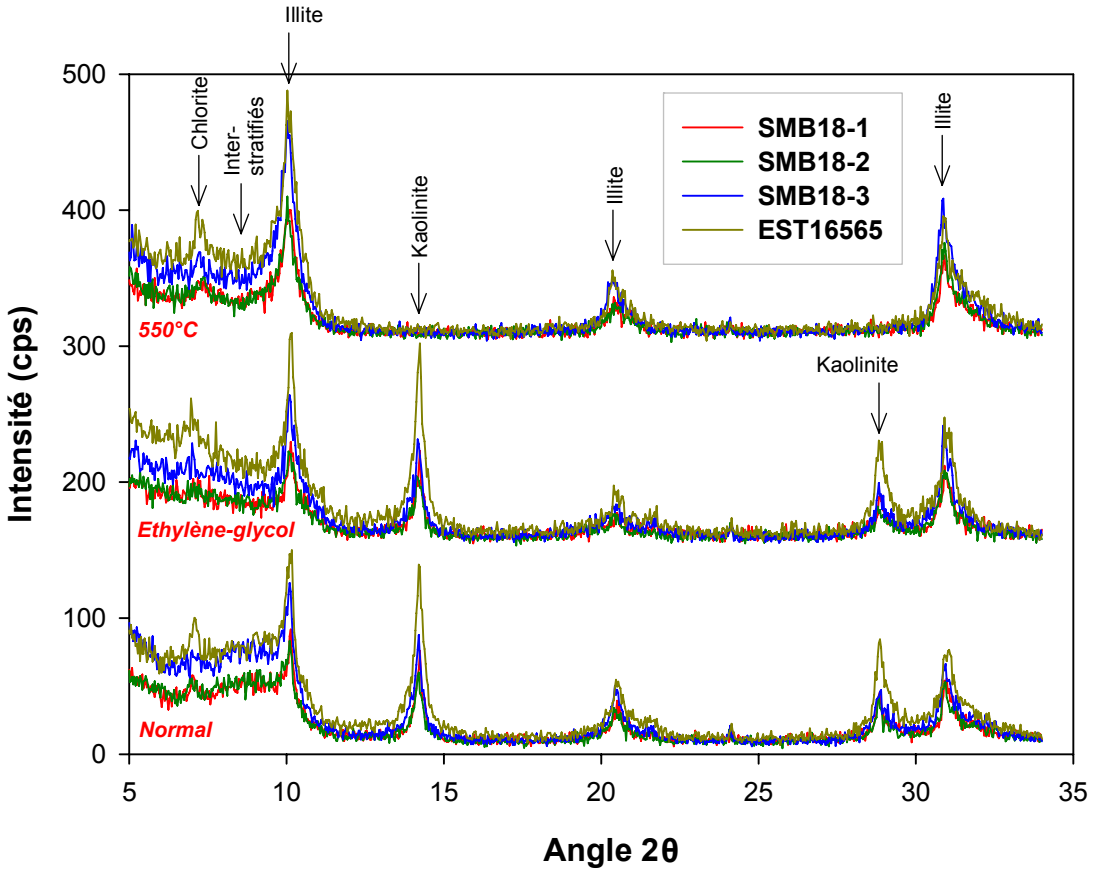

Figure IV.14 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de SMB et Bure. Il y a 3 séries de courbes : une série sur lame normale, une série à l'éthylène-glycol pour faire gonfler les argiles gonflantes et une série chauffée à 550°C pour discriminer la chlorite de la kaolinite qui disparait.

Les spectres infrarouges obtenus par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, présentés figure IV.15, ont été réalisés dans le moyen infrarouge (4000 – 500 cm^{-1}) en réflexion diffuse. Ils indiquent la présence de groupements spécifiques de la kaolinite, du quartz et de l'illite. Les quatre spectres se superposent quasi parfaitement indiquant une grande similarité compositionnelle. Quelques points

restent à étudier comme la présence potentielle de NH_4^+ en site interfoliaire des illites et smectites, ainsi que la présence d'hydrocarbures. La présence d'ammonium ne peut être certifiée car une décarbonatation imparfaite pourrait être la cause d'une bande résiduelle de carbonates superposée à celle de l'ammonium.

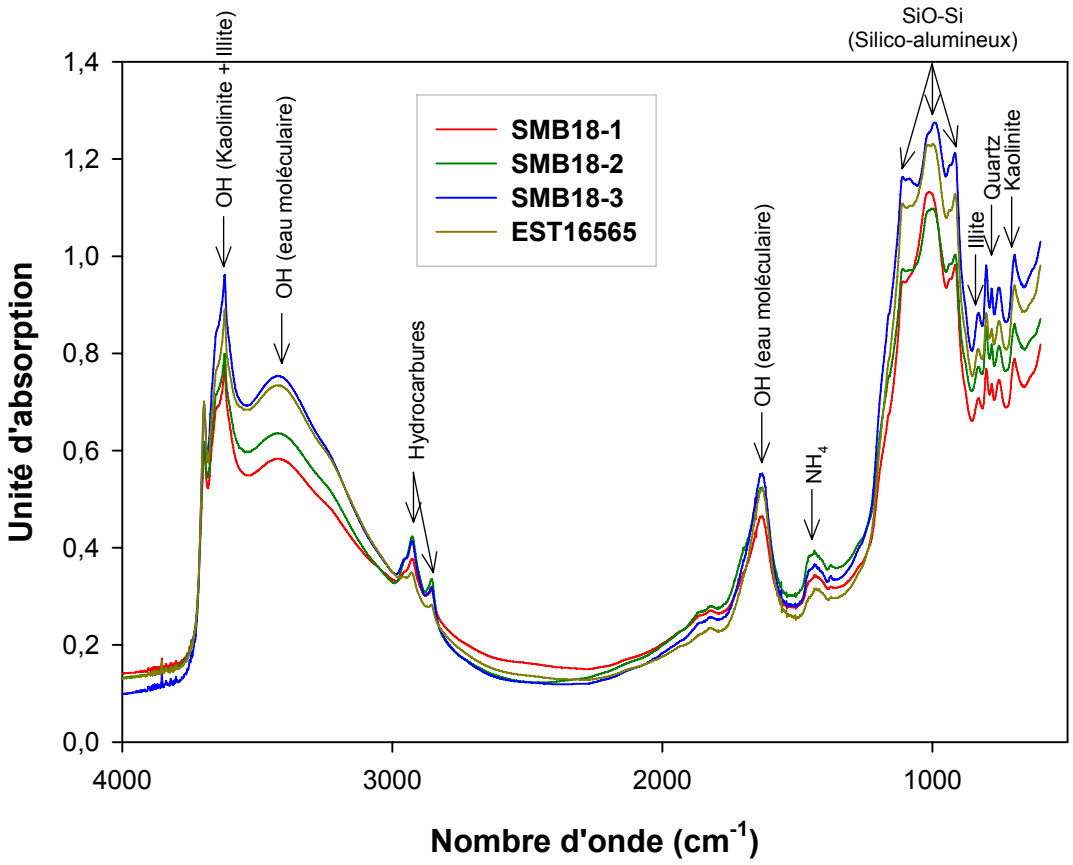

Figure IV.15 : Spectres IR des argiles de SMB et de Bure obtenus par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse dans le moyen infrarouge (4000 à 500 cm^{-1}).

2.1.2.3 Analyse de la surface au MEB

D'autres minéraux ont été observés grâce à la microscopie électronique à balayage. L'observation des phases présentes associée à l'analyse des spectres X a permis de déceler de nouvelles phases et de mieux comprendre les relations texturales entre certains minéraux. Parmi les nouvelles phases observées, on peut citer la présence de gypse (Figure IV.16(1)) qui traduit probablement l'oxydation tardive de sulfures due aux conditions de stockage des échantillons. D'autres phases

mineures ont été observées comme de la célestite, des oxydes de titane ou encore des coccolithes. L'observation MEB montre que la pyrite est présente sous deux formes dans l'échantillon : sous forme de pyrite isolée de taille supérieure à 10 µm, souvent associée à des carbonates (Figure IV.16(2)) ou sous forme de pyrite framboïde (amas de pyrite en forme de framboise) où les pyrites ont une taille inférieure à 2 µm (Figure IV.16(4)). La figure IV.16(3) montre une muscovite enrobée par la matrice argilocarbonatée compacte.

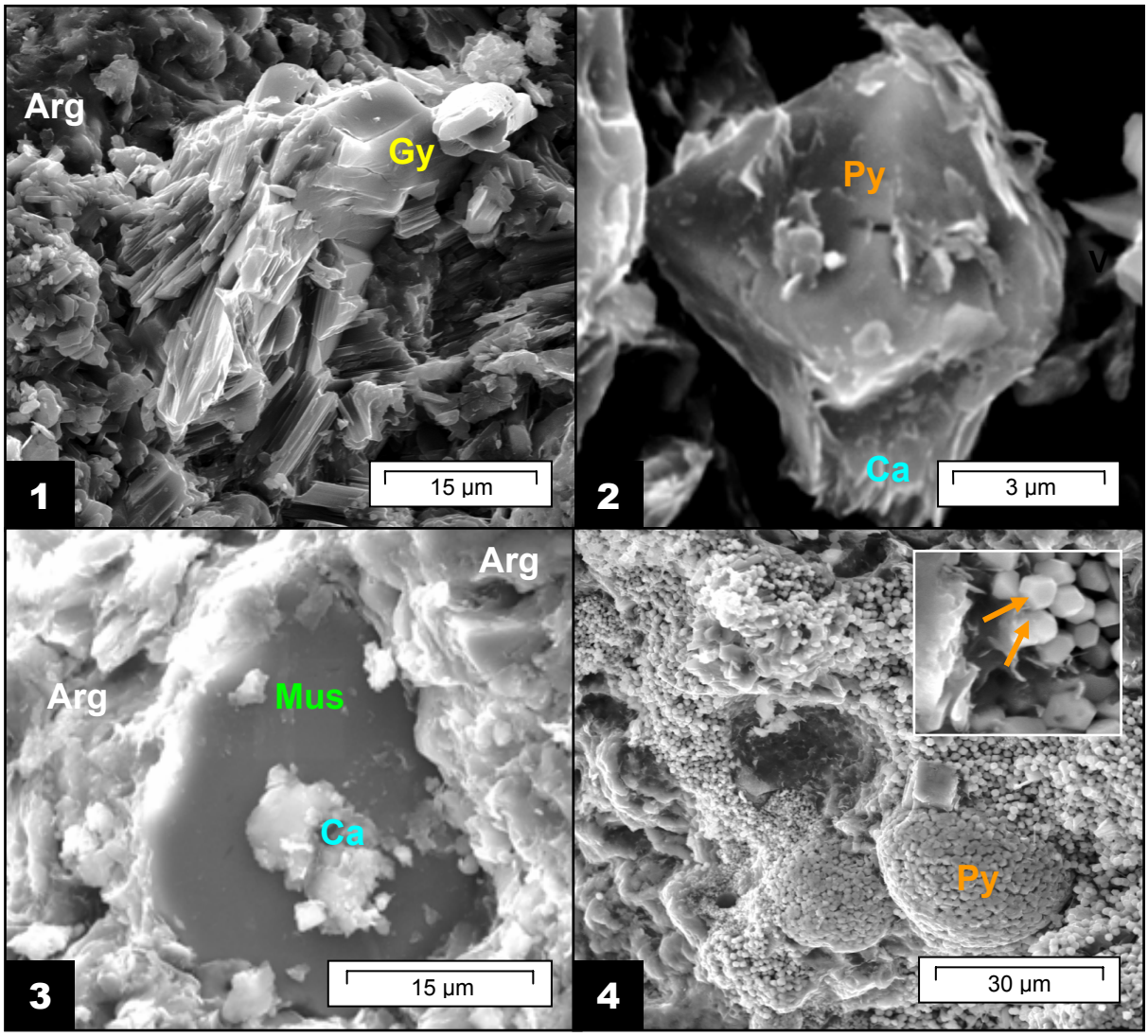

Figure IV.16 : Photomicrographies obtenues au MEB à 20KeV en mode secondaire. (1) Gypse probablement dû au passage d'un fluide sur l'échantillon SMB18-2 ; (2) Pyrite recouverte de carbonates ; (3) Muscovite avec un peu de calcite ; (4) Pyrite framboïde sur l'échantillon EST16565. Ca = calcite ; Arg = argile ; Gy = gypse ; Mus = Muscovite ; Py = Pyrite.

2.1.2.4 Analyse des poudres au MET

Une analyse précise des minéraux a été effectuée avec le microscope électronique en transmission (MET). L'imagerie MET élémentaire permet de décomposer une zone étudiée en plusieurs images représentant chacune la répartition d'un élément chimique dans cette zone. Ainsi, pour chaque particule observée sur une image MET on a directement accès à sa composition chimique, donc à la nature du minéral (Figure IV.17). Les imageries MET effectuées sur les échantillons de SMB et de Bure donnent des résultats identiques en terme de composition minéralogique et en terme de proportion des minéraux dans la roche (il y a statistiquement beaucoup moins de dolomites que de calcites sur chacun des échantillons étudiés).

A partir des analyses X ponctuelles qui donnent les compositions en pourcentage atomique de chaque élément présent, plusieurs types de particules argileuses ont été mis en évidence. Pour chaque type de particule observé, une formule structurale moyenne a été calculée selon la méthode de Harvey (Harvey, 1943) : calcul effectué sur une demi-maille à partir de la formule structurale d'une smectite dioctaèdrique $[Si_{4-x}Al_x]$ $(Al_{2-(y+t)}Fe_yMg_t)$ $(Na,½Ca)_x$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$, sur la base de 11 oxygènes pour les particules de type (2:1) avec l'ensemble du fer considéré sous la forme Fe^{3+} et sur la base de 14 oxygènes pour les particules de type (2:1:1) avec l'ensemble du fer considéré sous la forme Fe^{2+} (Millot, 1964 ; Velde, 1985). Les formules structurales moyennes des minéraux observés sont :

- Chlorite (O^{14}) : $[Si_{3,02}\ Al_{0,98}]$ $(Mg_{1,98}\ Fe_{3,04}\ Al_{0,98})$ O_{10} $(OH)_8$
- Kaolinite (O^{14}) : $[Si_4]$ (Al_4) O_{10} $(OH)_8$
- Muscovite (O^{11}) : $[Si_{3,09}\ Al_{0,91}]$ $(Al_{1,84})$ $K_{1,02}$ O_{10} $(OH)_2$
- Smectite (O^{11}) : $[Si_{3,82}, Al_{0,18}]$ $(Al_{1,8}\ Fe_{0,12}\ Mg_{0,08})$ $K_{0,2}$ $Ca_{0,09}$ O_{10} $(OH)_2$ $n(H_2O)$
- Illite (O^{11}) : $[Si_{3,24}, Al_{0,76}]$ $(Al_{1,6}\ Fe_{0,3}\ Mg_{0,1})$ $K_{0,86}$ O_{10} $(OH)_2$
- Quartz : SiO_2
- Pyrite : FeS_2
- Calcite : $(Ca_{0,97}\ Mg_{0,02}\ Fe_{0,01})$ CO_3
- Dolomite : $(Ca_{1,06}\ Mg_{0,92}\ Fe_{0,02})$ $(CO_3)_2$
- Dolomite ferrifère/Ankérite : $(Ca_{1,2}\ Mg_{0,44}\ Fe_{0,32})$ $(CO_3)_2$
- Célestine $SrSO_4$, Oxyde de titane TiO_2, Zircon…

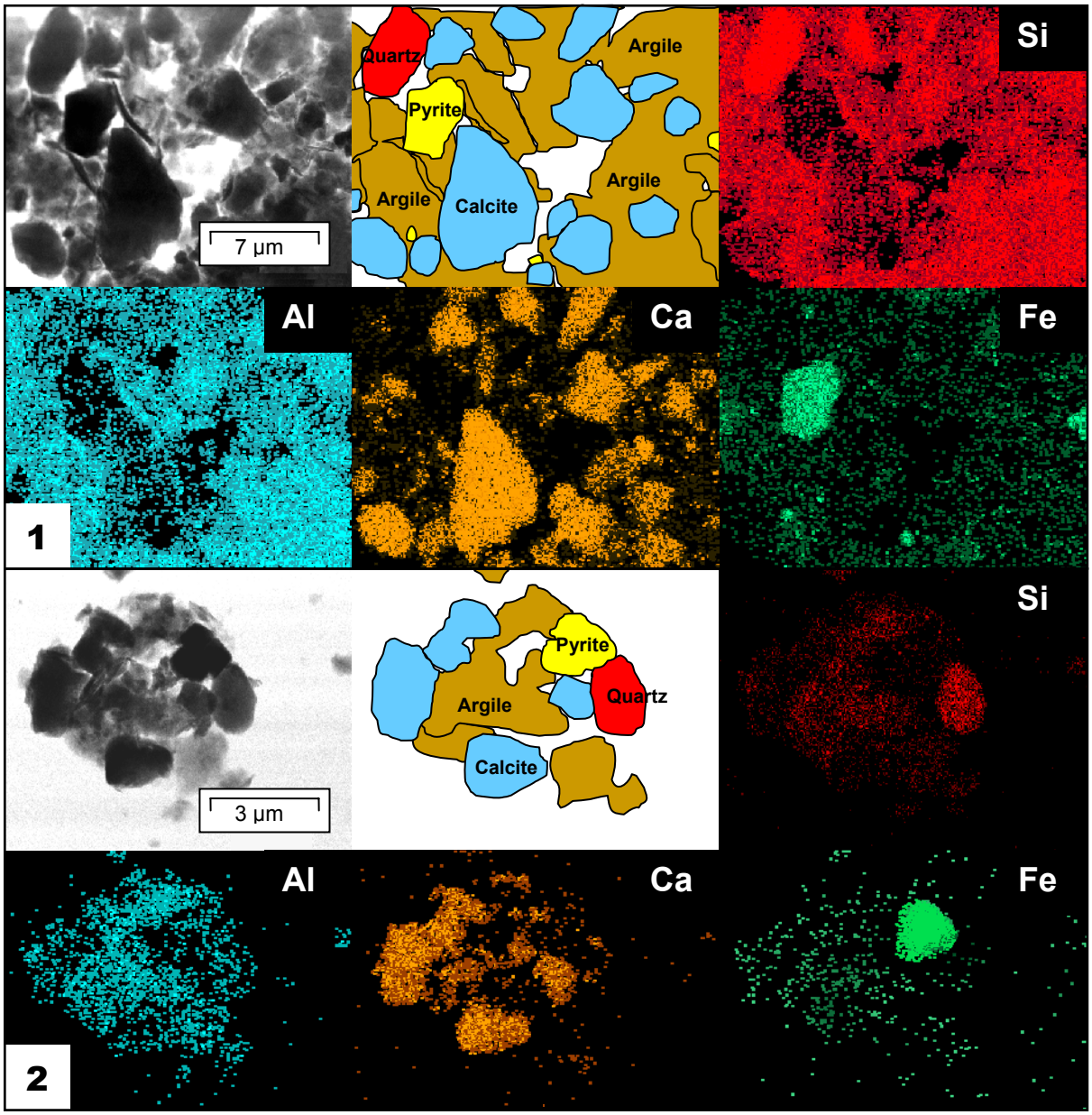

Figure IV.17 : Imagerie MET sur l'échantillon SMB18-1 (1) et l'échantillon EST16565 (2). L'imagerie MET permet d'obtenir une cartographie des éléments présents sur la zone étudiée. L'association des éléments permet de déterminer la nature des minéraux présents dans la zone étudiée (par exemple la superposition du fer et du soufre indique la présence de pyrite).

L'ensemble des résultats relatifs aux phyllosilicates est reporté dans les différents diagrammes d'étude des argiles. L'échantillon SMB18-2 n'a pas été analysé au MET. Les formules structurales des phyllosilicates analysés au MET ont été reportées dans un diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.) (Figure IV.18). La figure IV.19 présente les aires approximatives de répartition (zone) des différents minéraux argileux présents dans les échantillons étudiés. Les résultats montrent

l'existence d'interstratifiés illite-smectite (Zone III) qui représentent la phase argileuse majoritaire. D'autres phases majeures sont identifiables comme les illites (Zone II) et les interstratifiés illite-chlorite-smectite (Zone VI). Enfin, quelques points dénotent la présence de smectites (Zone IV), de kaolinites (Zone V) et de muscovites (Zone I). Toutes les analyses se trouvant dans le domaine des interstratifiés illite-smectite (Zone III) sont assez dispersées ce qui indique que les minéraux interstratifiés ont des proportions de feuillets illitiques et smectitiques variables.

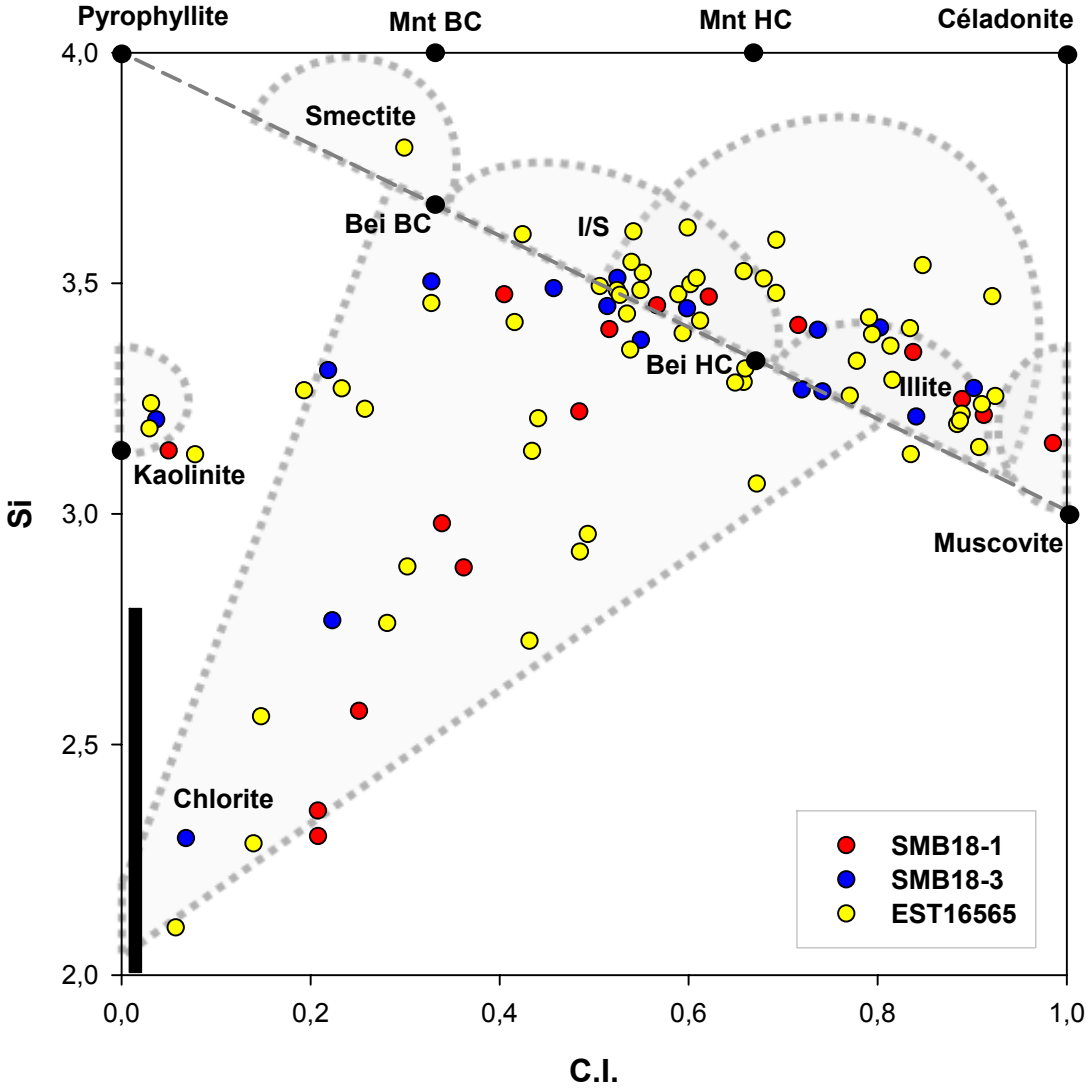

Figure IV.18 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

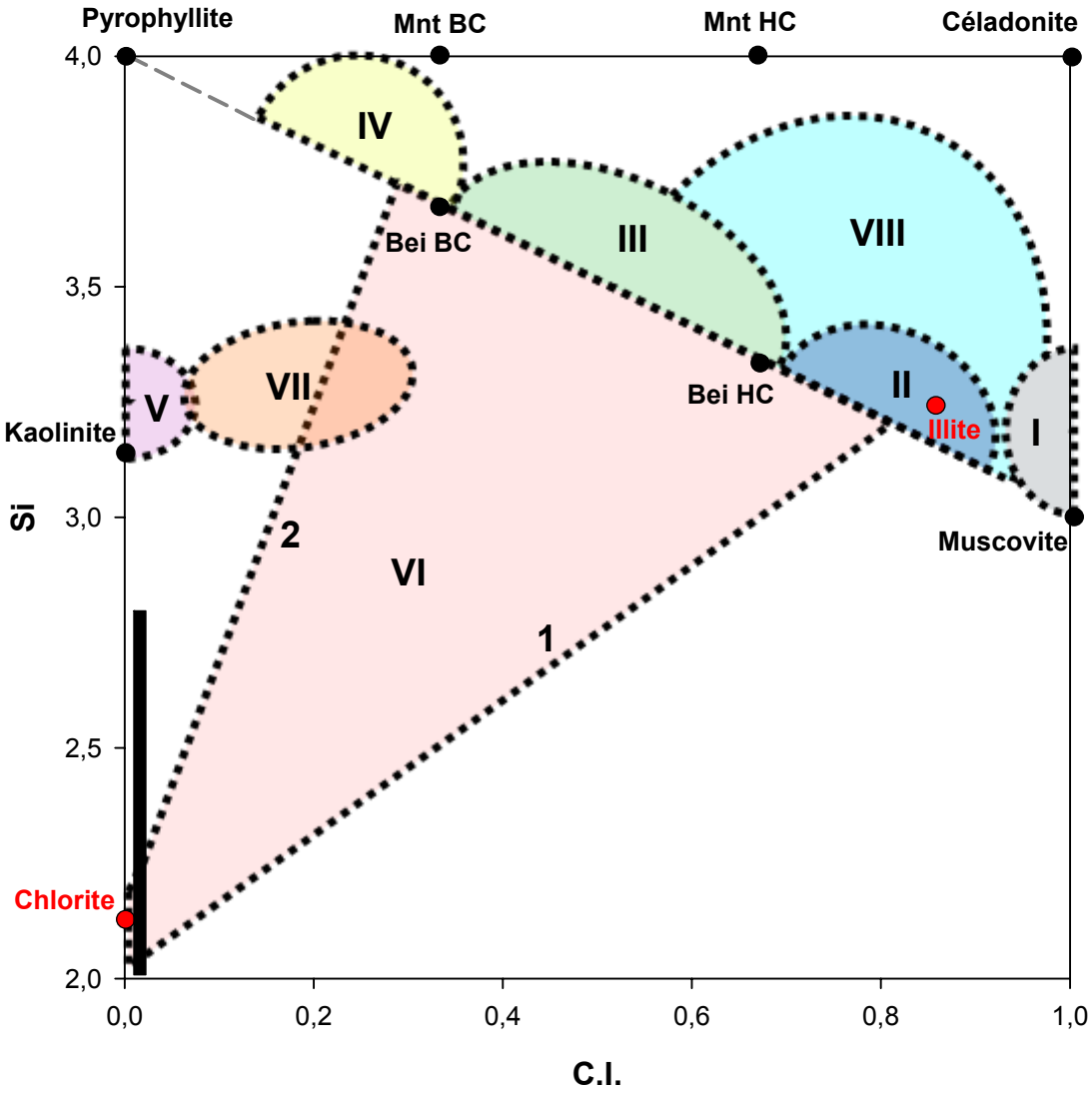

Figure IV.19 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca). Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Les points rouges représentent les compositions moyennes des illites et des chlorites calculées à partir des données MET de l'échantillon EST16565. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; I = zone des muscovites ; II = zone des illites ; III = zone des interstratifiés illite-smectite ; IV = zone des smectites ; V = zone des kaolinites ; VI = zone des interstratifiés illite-chlorite-smectite ; VII = zone des illites et des interstratifiés illite-smectite avec un déficit de charge octaédrique ; 1 = axe de composition des interstratifiés illite-chlorite ; 2 = axe de composition des interstratifiés smectite-chlorite.

La dispersion des interstratifiés à trois composants, illite-chlorite-smectite, est certainement dû à une grande variation de la proportion en feuillets de chlorite, d'illite et de smectite dans l'interstratifié : plus la proportion en chlorite augmente dans

l'interstratifié et plus la particule analysée aura une composition proche d'une chlorite pure (Figure IV.18). Ces interstratifiés ont déjà été observés dans les argilites à Bure sur d'autres forages (Gaucher *et al.*, 2004).

Enfin, certaines particules semblent avoir des compositions intermédiaires entre le pôle interstratifié illite-smectite et le pôle kaolinite (Zone VII). Cependant, il est plus que probable qu'il s'agisse d'un biais dans les analyses. En effet, les kaolinites sont des particules très fines et petites souvent regroupées en amas ou collées à d'autres particules argileuses. Il peut aussi s'agir d'interstratifiés smectite-chlorite (Ligne 2) mais les observations au MET sur les échantillons de SMB et de Bure confirment la première hypothèse et nous permettent de conclure que ces analyses sont le résultat de la superposition d'une kaolinite collée à un interstratifié illite-smectite, d'autant plus que ces phases n'ont jamais été décrites dans la littérature au niveau du site de Bure. Ces points biaisés ne seront pas représentés dans les diagrammes présentés dans le Chapitre V.

On retrouve les interstratifiés illite-chlorite-smectite dans le diagramme de Velde (Velde, 1985) où l'on observe aussi la présence majoritaire des phases illitiques et des interstratifiés illite-smectite (Figure IV.20). Les points observés autour du pôle smectite correspondent aux analyses biaisées issues de la superposition de kaolinites et d'interstratifiés illite-smectite. Ce diagramme classique de représentation des phyllosilicates prend en compte l'état d'oxydation du fer dans le calcul des pôles $3R^2$ et $2R^3$. Ne connaissant pas l'état d'oxydation du fer contenu dans nos argiles, nous avons choisi de calculer la formule structurale des phyllosilicates du types 2:1 sur 11 oxygènes en considérant tout le fer sous la forme Fe^{3+} et les phyllosilicates de type 2:1:1 sur 14 oxygènes en considérant tout le fer sous la forme Fe^{2+}. Les interstratifiés illite-chlorite-smectite étant un mélange de feuillets du type 2:1 et 2:1:1, une méthode de calcul à été mise au point afin de les représenter dans le diagramme. Il s'agit de moyenner les résultats obtenus sur 11 et 14 oxygènes en fonction de la proportion en chaque élément. La position des interstratifiés illite-chlorite-smectite dans ce diagramme est donc approximative et ne sera pas prise en compte pour la discussion.

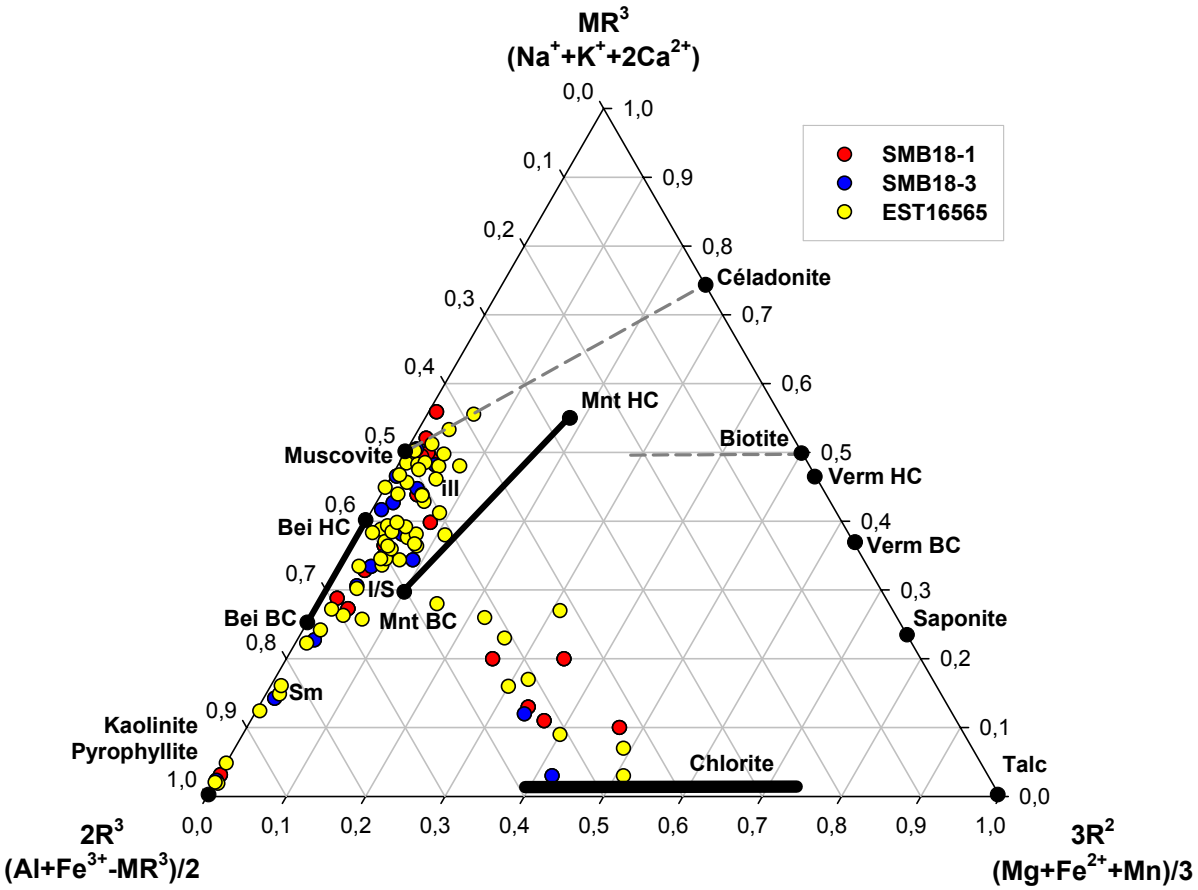

Figure IV.20 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite.

Les interstratifiés illite-chlorite-smectite sont nettement plus visibles lorsqu'on les met dans un diagramme M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Figure IV.21) (Meunier et Velde, 1989 ; Meunier *et al.*, 1991) qui ne prend pas en compte l'état d'oxydation du fer. Les phases détectées et leurs dispersions dans le diagramme sont identiques pour tous les échantillons. L'étalement des points illitiques parallèlement à l'axe Muscovite-Céladonite traduit la présence de substitutions d'Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} en position octaédrique, tandis que la dispersion des illites parallèlement à l'axe M+-4Si traduit la présence de substitutions du Si^{4+} par Al^{3+} dans le tétraèdre.

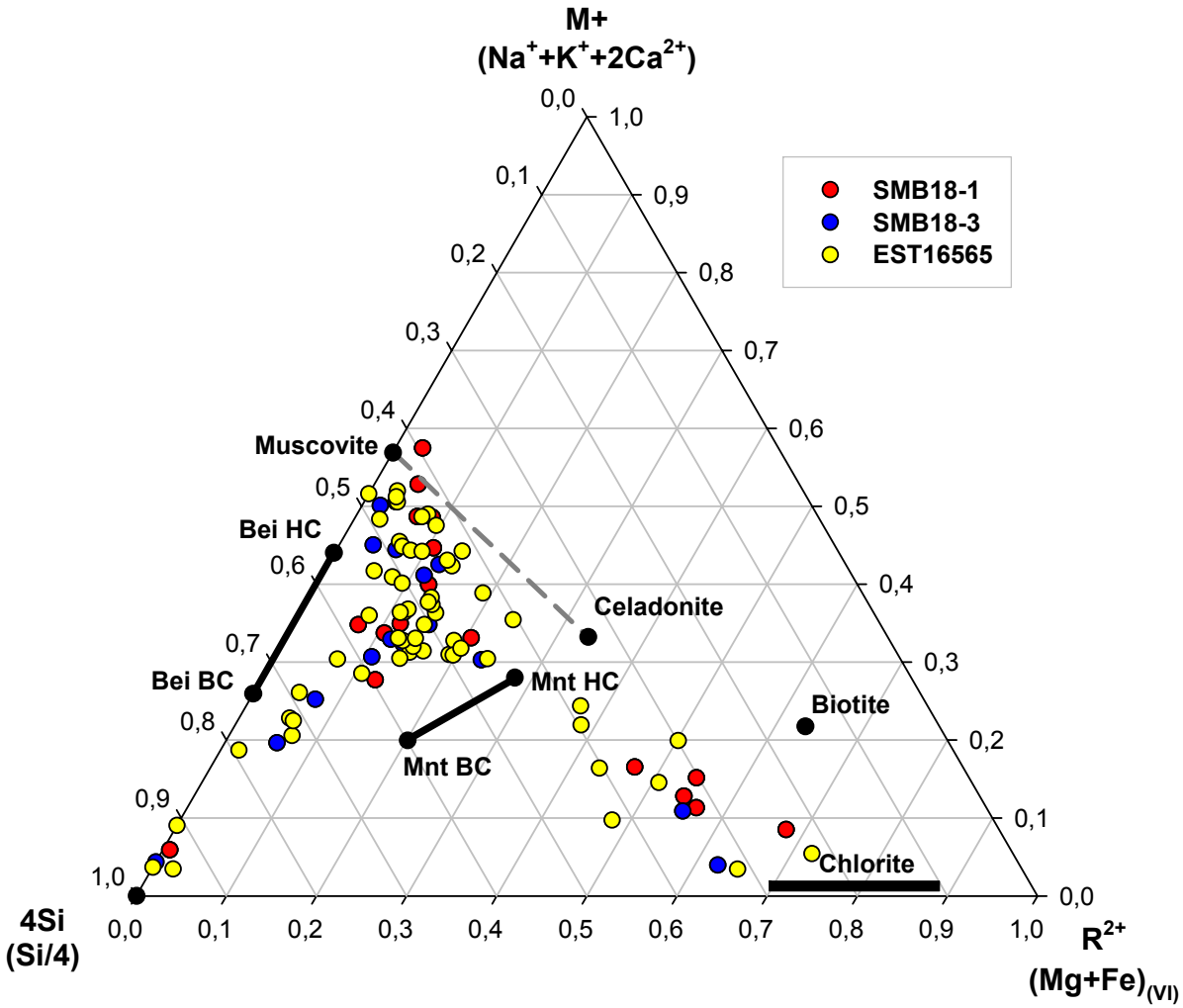

Figure IV.21 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge.

Le diagramme Céladonite vs. Muscovite vs. Pyrophyllite (Hower et Mowatt, 1966) (Figure IV.22) permet de caractériser les particules du type 2:1. Les chlorites et les interstratifiés n'apparaissent donc pas dans ce diagramme. On observe une grande dispersion des interstratifiés illite-smectite qui traduit la grande variabilité de la proportion des feuillets illitiques et smectitiques dans les échantillons. On note la présence d'une seule particule de composition de smectite qui reste une phase mineure dans la fraction argileuse. De même, ce diagramme permet de déceler la présence de quelques phases illitiques à forte charge interfoliaire (type phengite).

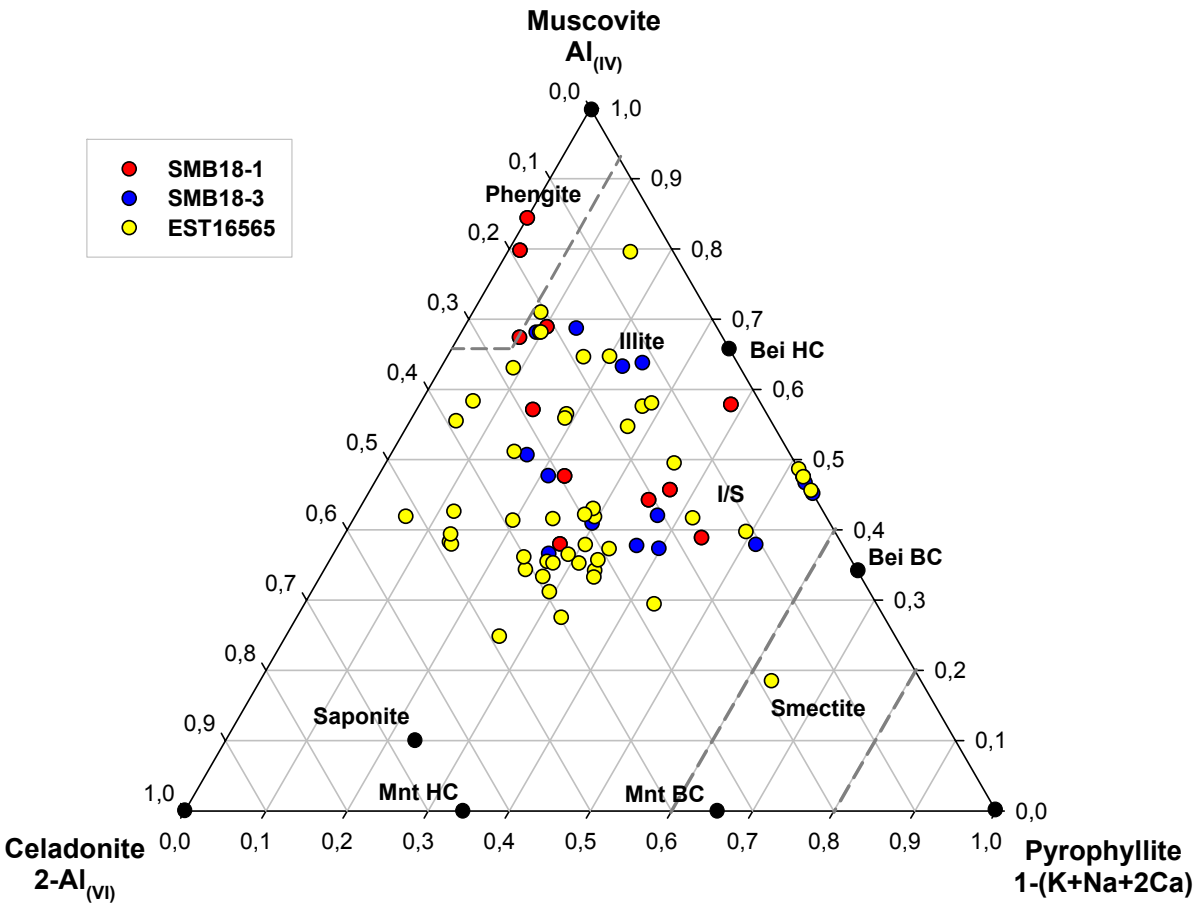

Figure IV.22 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons de SMB et de Bure. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Les analyses MET ponctuelles sur les phyllosilicates semblent indiquer qu'il existe une bonne analogie entre les marnes argileuses de SMB et celles de Bure. Les minéraux se situent principalement dans les domaines des illites et des interstratifiés illite-smectite avec une bonne dispersion témoignant de la complexité de l'analyse et de l'interprétation des argiles. Pour tous les échantillons, des minéraux de compositions intermédiaires entre les pôles interstratifiés illite-smectite et le pôle chlorite montrent qu'il existe toute une gamme de minéraux dont les feuillets d'illite et de smectite sont intercalés avec des feuillets de chlorite formant ainsi des interstratifiés à trois composants, illite-chlorite-smectite.

Enfin, sur toutes les analyses effectuées sur l'échantillon de Bure, seule une analyse révèle la présence d'une smectite "senso stricto" ce qui confirme son

appartenance à la zone des interstratifiés I/S R_1, qui sont ordonnés et riches en illite. Au vu de ces résultats, on peut dire que les échantillons de SMB sont analogues d'un point de vue minéralogique aux marnes argileuses de Bure se situant dans la zone des interstratifiés I/S R_1 et ce malgré un niveau d'enfouissement actuel différent d'au moins 1000 m.

Au niveau des carbonates, les analyses MET ponctuelles sur roche totale ont été reportées dans un diagramme Ca vs. Fe+Mn vs. Mg (Figure IV.23).

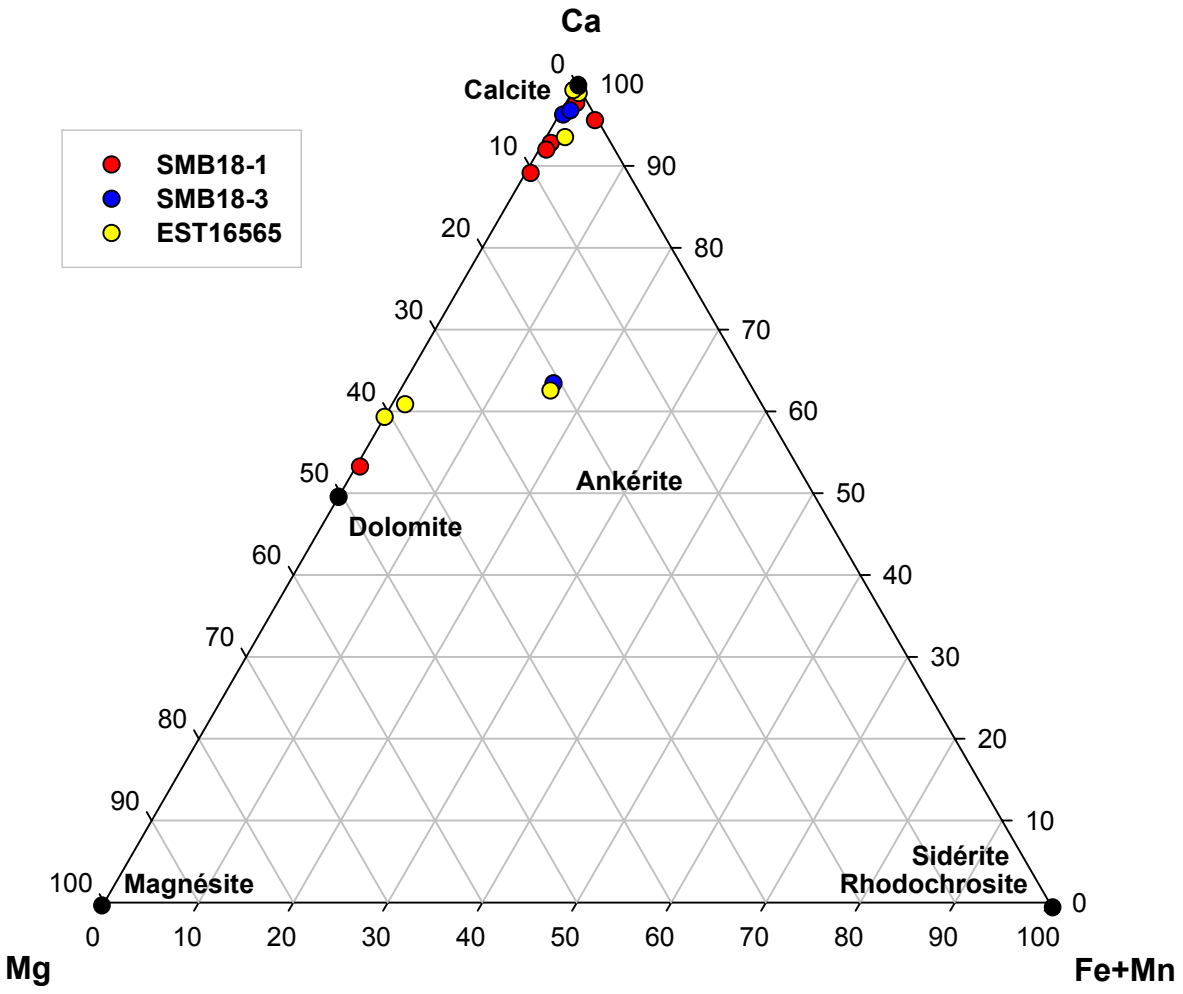

Figure IV.23 : Diagramme triangulaire Calcium vs. Fer+Manganèse vs. Magnésium des analyses MET des carbonates observés dans les échantillons SMB18-1, SMB18-3 et EST16565.

Les résultats montrent la présence de carbonates de calcium (>90% Ca) qui semblent constituer la majorité de la phase carbonatée dans la roche. Quelques

dolomites riche en calcium (50 à 60%) et magnésium (40 à 50%) ont été détectées ainsi que des dolomites ferrifères (ou ankérites) ayant une proportion en fer plus importante (environ 15%). Le domaine des ankérites étant assez vaste sur ce type de diagramme, le terme de dolomite ferrifère semble être mieux approprié à ce type de minéral. La faible quantité d'analyses effectuées sur les carbonates pour ces échantillons ne permet pas de comparer quantitativement les échantillons entre eux.

2.1.2.5 Analyse des propriétés texturales

Les analyses des propriétés texturales des roches par adsorption à l'azote et au dioxyde de carbone ont été effectuées sur les quatre échantillons de SMB et de Bure. Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues sont présentées figure IV.24.

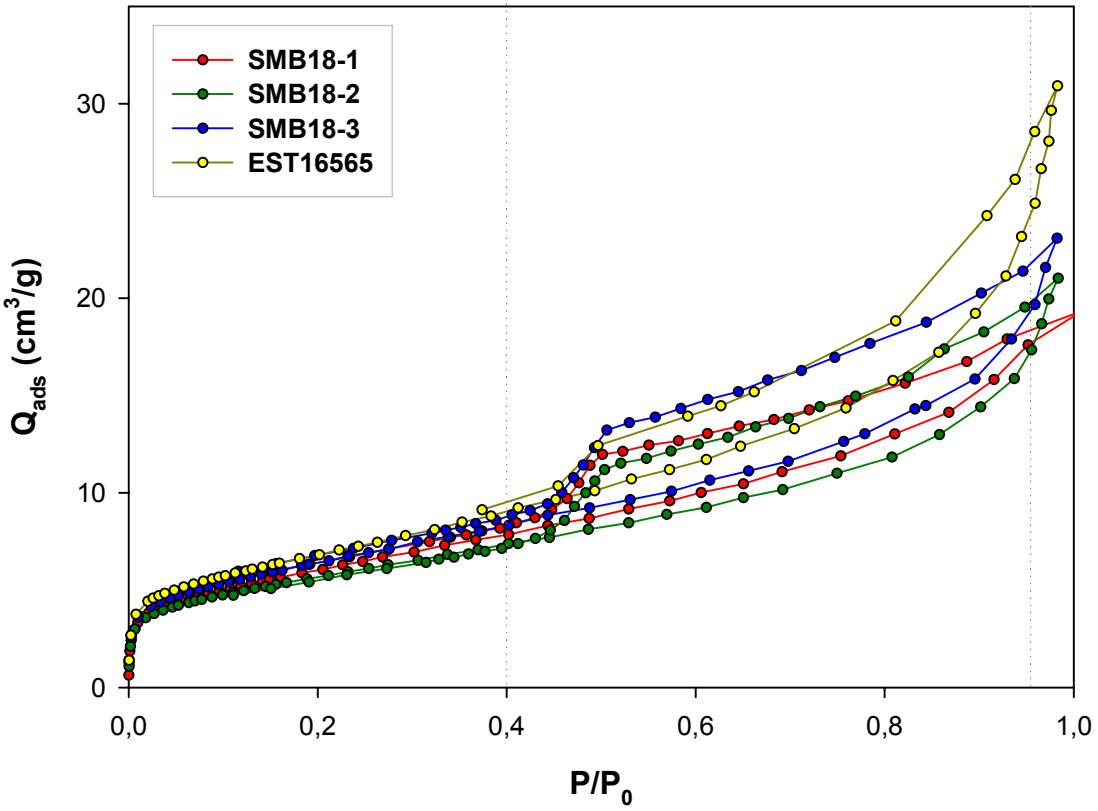

Figure IV.24 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point à l'azote à 77K pour les échantillons de SMB et de Bure.

L'allure des isothermes des quatre échantillons est typique des adsorbants mésoporeux, dans lesquels se produit une condensation capillaire de l'azote dans les pores à partir de pressions relatives aux environs de 0,35 (ce qui provoque une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption).

La détermination des surfaces spécifiques et des volumes microporeux des quatre échantillons ont été réalisées respectivement par les méthodes de la transformée de BET (Brunauer *et al.*, 1938) et la méthode du t-plot (De Boer *et al.*, 1965). Les courbes BET (Figure IV.25a) donnent accès à la surface spécifique S_{BET} par résolution de l'équation (15). Les courbes t obtenues (Figure IV.25b) sont des droites qui passent par l'origine quel que soit l'échantillon étudié, ce qui implique l'absence de microporosité dans ces roches.

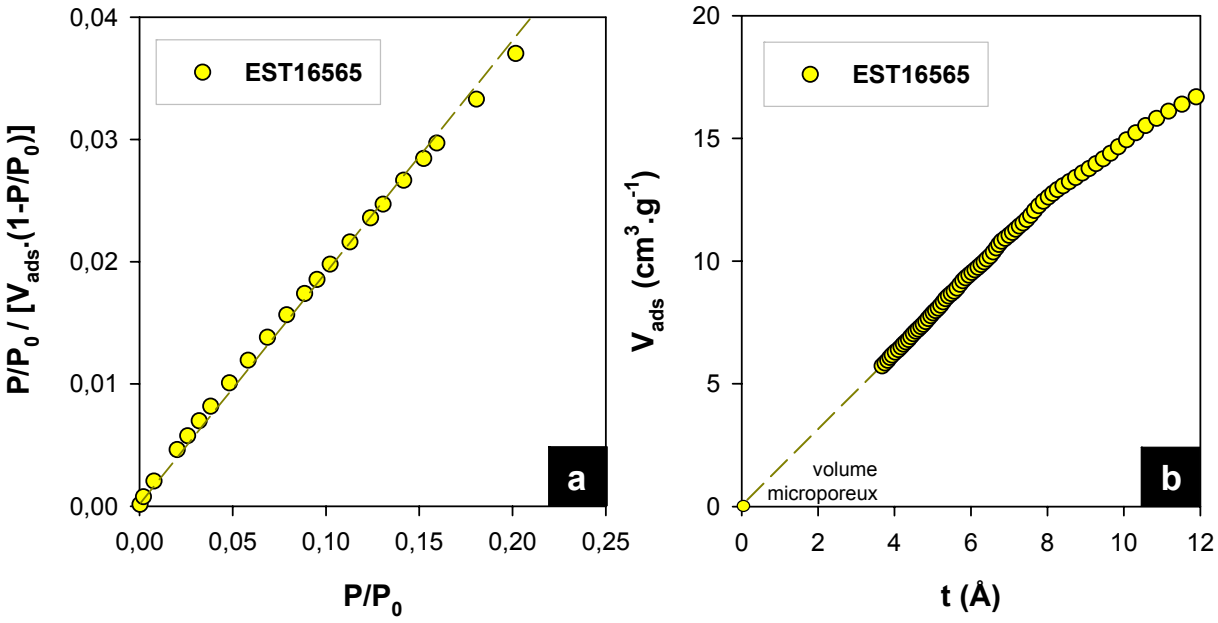

Figure IV.25 : Courbes BET (a) et courbes t (b) du système EST16565/N_2 à 77 K. Seul l'échantillon EST16565 est représenté à titre d'exemple.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3. Les surfaces BET sont similaires pour les quatre échantillons allant de 21 à 24 $m^2.g^{-1}$. La méthode du t-plot donne une surface microporeuse nulle. La surface totale est donc équivalente à la surface externe qui reste dans les mêmes gammes que la surface spécifique BET.

Echantillon	BET		T-plot		
	S_{BET}	+/-	S_{tot}	S_{μ}	S_{ext}
SMB18-1	*21,3*	*0,5*	*21,4*	*0,0*	*21,4*
SMB18-2	*20,6*	*0,4*	*20,1*	*0,0*	*20,1*
SMB18-3	*23,5*	*0,5*	*22,7*	*0,0*	*23,1*
EST16565	*24,3*	*0,5*	*24,2*	*0,0*	*24,4*

Tableau IV.3 : Résultats obtenus par la méthode BET et la méthode du t-plot sur les échantillons de SMB et de Bure. Les surfaces sont exprimées en $m^2.g^{-1}$. S_{BET} = surface spécifique BET ; S_{tot} = surface totale (S_{μ} + S_{ext}) ; S_{μ} = surface équivalente des micropores ; S_{ext} = surface externe (hors micropore).

Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues au dioxyde de carbone à 180 et 273 K sont présentés respectivement en figure IV.26 et IV.27.

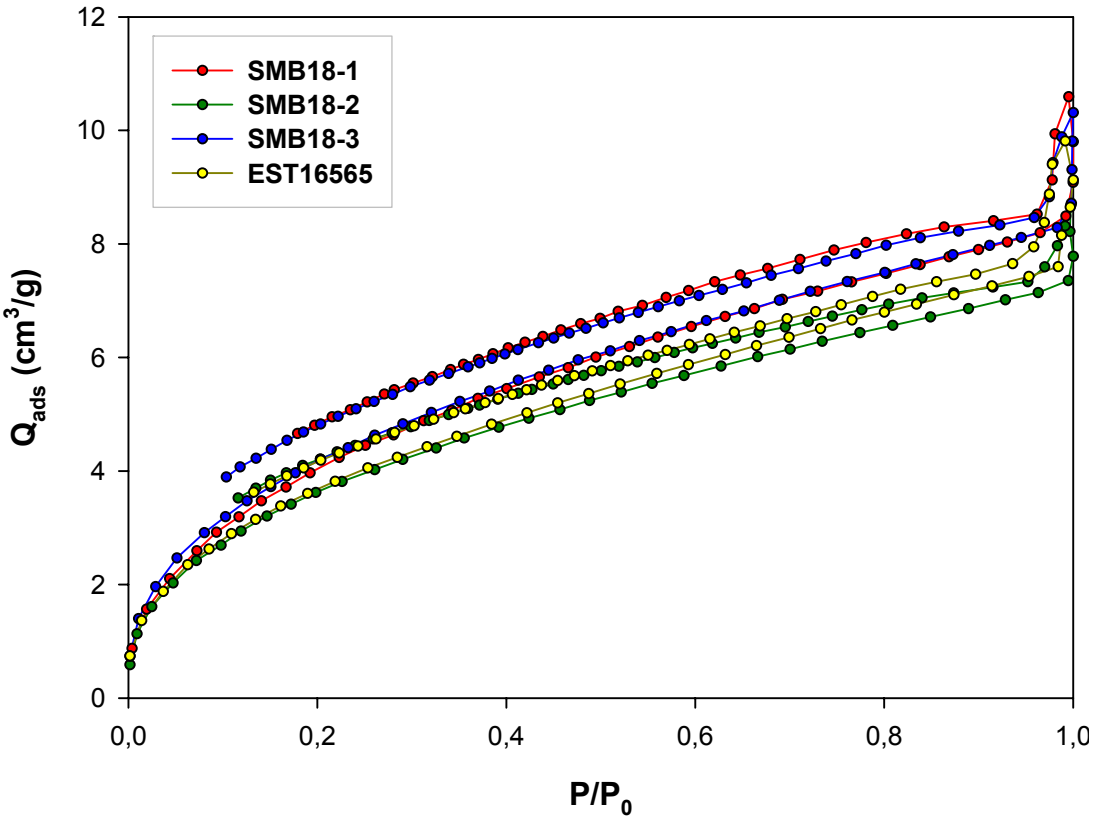

Figure IV.26 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 180 K pour les échantillons de SMB et de Bure.

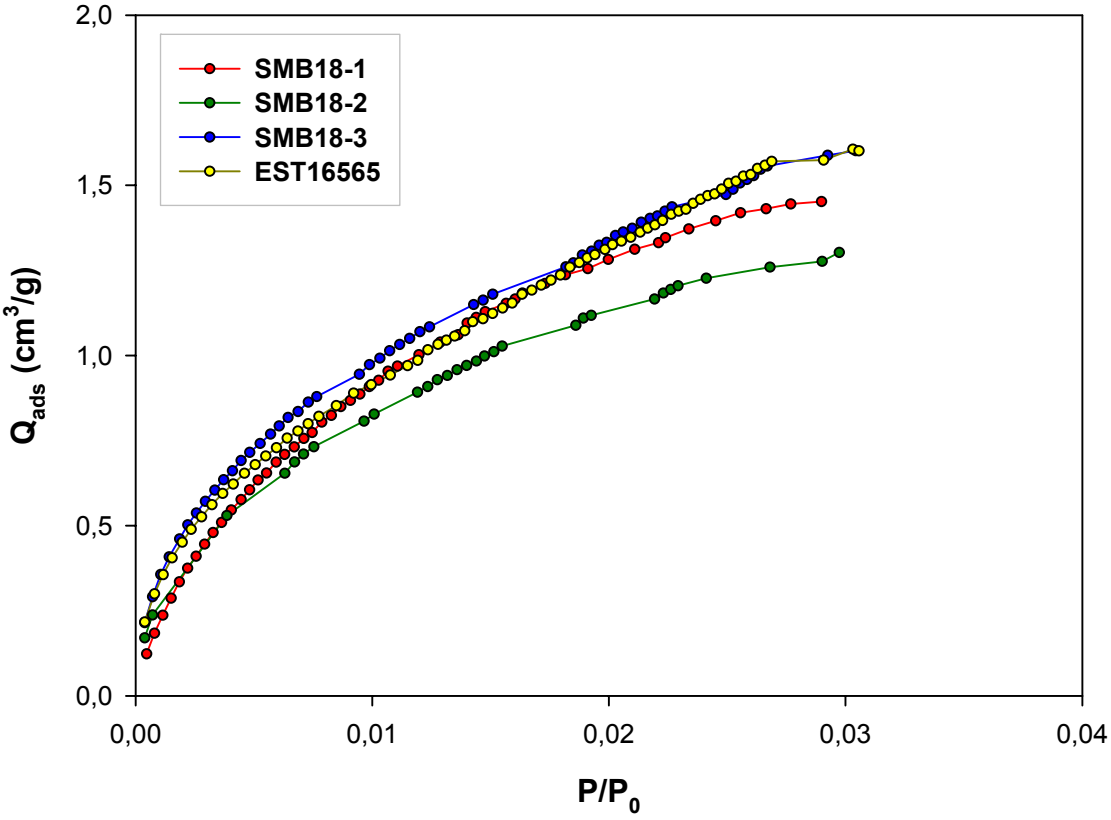

Figure IV.27 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 273 K pour les échantillons de SMB et de Bure.

Avec le dioxyde de carbone, les isothermes d'adsorption-désorption sont identiques pour les quatre échantillons que ce soit à 180 ou à 273 K. A la température de 180 K, l'isotherme est complète et couvre la totalité des valeurs de P/P_0 (de 0 à 1) contrairement aux isothermes d'adsorption obtenues à 273 K qui ne dépassent pas les valeurs de P/P_0 = 0,03. Cette limite est induite par la capacité des capteurs qui ne peuvent mesurer des pressions supérieures à 1 bar (la pression de saturation du CO_2 à 273 K étant d'environ 35 bar). L'allure générale des isothermes ne varie pas en fonction de l'échantillon ce qui appuie les résultats obtenus à l'azote.

L'avantage majeur de l'utilisation du CO_2 comme sonde est que la configuration particulière de cette molécule permet d'accéder plus facilement à la microporosité comparée à l'azote. La détermination du volume microporeux a été effectuée par la méthode de Dubinin (Dubinin, 1965). Les courbes Dubinin (Figure IV.28), obtenues

via l'équation (17), donnent accès au volume microporeux (équivalent gaz) qui peut alors être transformé en volume microporeux équivalent liquide par l'équation (18).

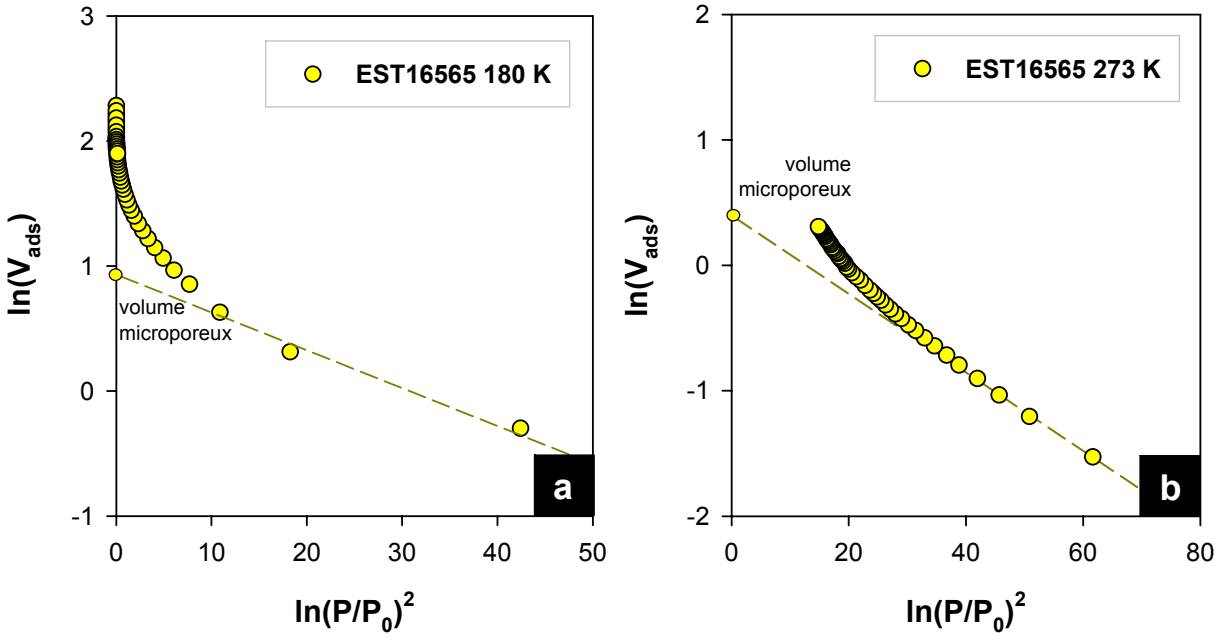

Figure IV.28 : Courbes de Dubinin obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 180 K (a) et 273 K (b) sur l'échantillon EST16565.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.4. Les volumes microporeux calculés en équivalent liquide $V_{0(liq)}$ sont très faibles (inférieurs à 10^{-2} $cm^3.g^{-1}$) et similaires pour les quatre échantillons.

Echantillon	180K		273K	
	$V_{0(gaz)}$	$V_{0(liq)}$	$V_{0(gaz)}$	$V_{0(liq)}$
SMB18-1	*2,7915*	*0,0089*	*0,6636*	*0,0013*
SMB18-2	*2,5236*	*0,0081*	*1,6514*	*0,0031*
SMB18-3	*2,8692*	*0,0092*	*1,7027*	*0,0032*
EST16565	*2,7058*	*0,0087*	*1,4415*	*0,0028*

Tableau IV.4 : Résultats obtenus par la méthode Dubinin sur les échantillons de SMB et de Bure à 180 et 273 K. Les volumes sont exprimés en $cm^3.g^{-1}$. $V_{0(gaz)}$ = volume microporeux gaz ; $V_{0(liq)}$ = volume microporeux équivalent liquide.

2.2 Le réservoir

2.2.1 Présentation des échantillons

Le réservoir carbonaté, d'âge Bathonien supérieur, du site de Saint-Martin de Bossenay à été étudié par l'intermédiaire de deux échantillons, K4Ca1 et K3Cd (Figure IV.29). Ces échantillons proviennent du forage SMB 201 et ont été prélevés autour de 1 435 m de profondeur dans le niveau du Comblanchien « tight », faciès réservoir en position latérale de l'Oolithe Blanche, caractérisé par une faible porosité, comprise entre 2 et 4%, et une perméabilité très faible, inférieure à 0,1 mD (Figure IV.30). Mais ces échantillons, de part leur faible porosité et perméabilite, ne présentent pas des caractéristiques de roche de réservoir poreuse. En effet, dans ces faciès, le CO_2 sera principalement piégé dans la fracturation.

Les études ont donc été réalisées sur une roche carbonatée poreuse, le calcaire de Lavoux, caractérisé par une plus grande porosité d'environ 24%, et une perméabilité modérée comprise entre 40 et 50 mD (Rasolofosoan et Zinszner, 2002). Cet échantillon calcaire provient de la carrière de Lavoux située à environ 15 km à l'est de Poitiers dans le Poitou-Charentes. Ce carbonate d'âge Bathonien est considéré ici comme un équivalent latéral à l'Oolithe blanche de Saint-Martin de Bossenay.

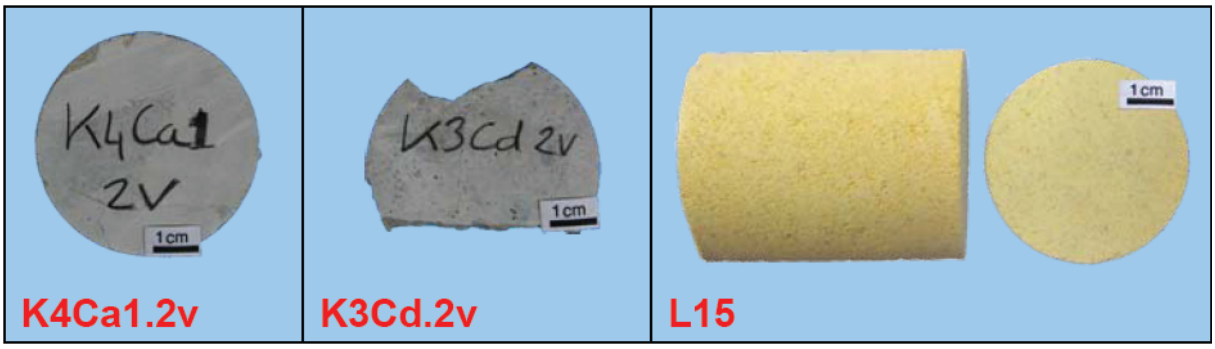

Figure IV.29 : Macrophotographies des échantillons des niveaux de réservoir utilisés lors de l'étude. Les deux échantillons de gauche proviennent du site de SMB. L'échantillon L15 provient de Lavoux.

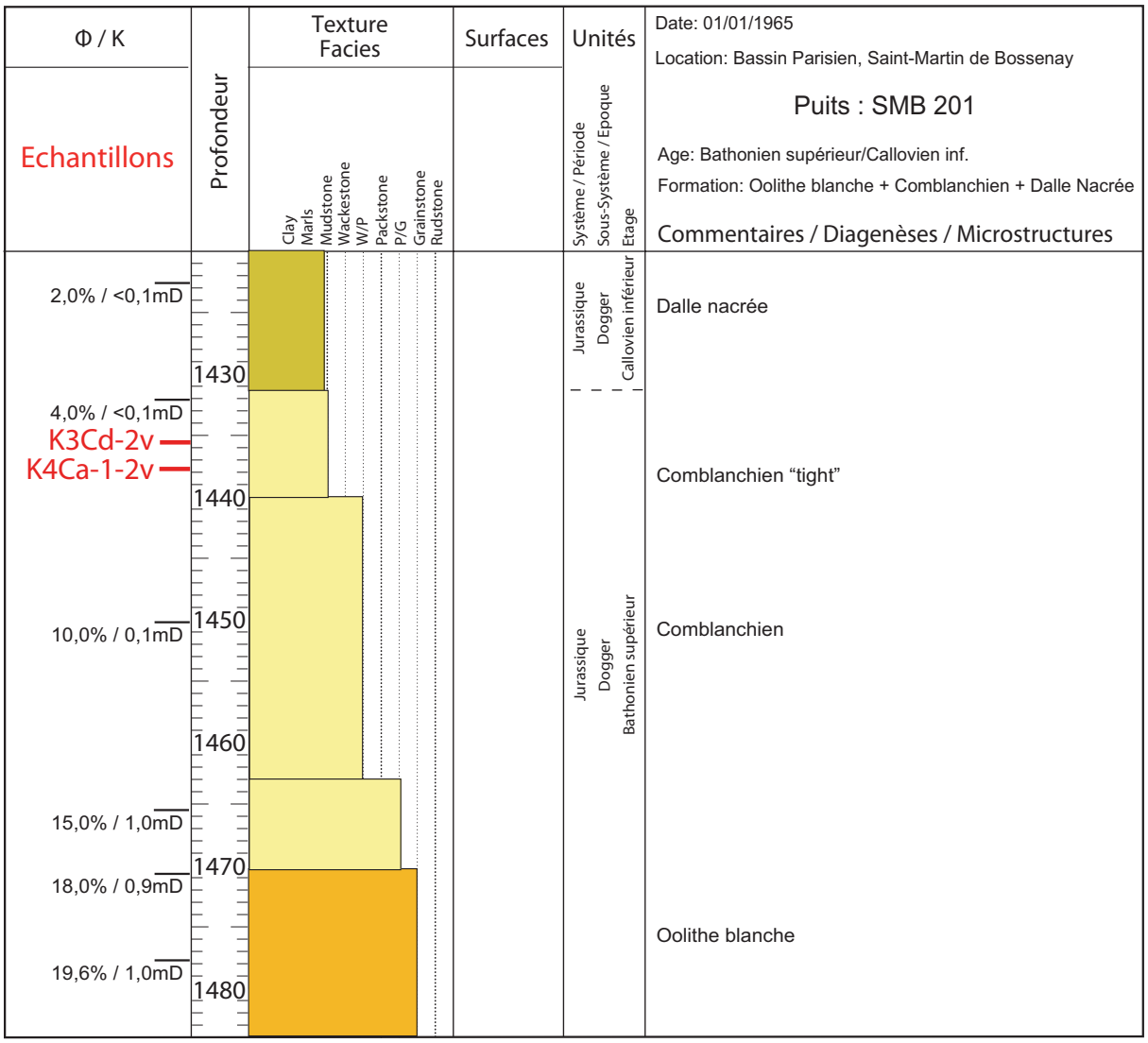

Figure IV.30 : Log stratigraphique du puits de forage de Saint-Martin de Bossenay SMB 201.

2.2.2 Caractérisation du réservoir

Les échantillons d'oolithe et du comblanchien sont des carbonates constitués à 100% de $CaCO_3$ (Tableau IV.5). En effet, les analyses chimiques sur roche totale donnent 55% de CaO et 43,5% de perte au feu. Sachant que la masse molaire du CaO est de 56,07 $g.mol^{-1}$ et celle du CO_2 est de 44,01 $g.mol^{-1}$, pour 100 g de roche, on a 0,981 moles de CaO et 0,988 moles de CO_2. Le carbonate de calcium est constitué d'autant de moles de CaO que de CO_2, on peut donc considérer que la totalité de la perte au feu calculée correspond au CO_2 des carbonates pour ces deux échantillons du réservoir.

Nous pouvons aussi noter la présence de fer et de magnésium cependant dans des proportions très faibles.

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P.F.
L15	*<LD*	*0,24*	*0,22*	*0,01*	*0,26*	*54,94*	*<LD*	*<LD*	*0,01*	*43,63*
K4Ca1.2v	*<LD*	*0,10*	*0,05*	*0,01*	*0,26*	*54,96*	*<LD*	*<LD*	*0,01*	*43,48*

Tableau IV.5 : Analyses chimiques sur roche totale des roches du réservoir. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique. LD = limite de détection ; P.F. = perte au feu (correspond aux éléments volatils comme le CO_2 et l'eau).

2.2.2.1 Etude du calcaire oolithique de Lavoux

Le calcaire oolithique de Lavoux a été choisi comme étant un bon analogue géochimique et minéralogique aux carbonates du Dogger du centre du bassin de Paris. Ce calcaire oolithique est un bon candidat pour le stockage géologique du CO_2 de par sa grande porosité (jusqu'à 25%).

L'échantillon L15 est un calcaire oolithique de Lavoux (équivalent à l'Oolithe blanche) et plus précisément, selon la classification de Dunham (Dunham, 1962 ; Embry et Klovan 1971), c'est un grainstone à bahamite (oolithe avec micritisation du cortex) et à échinoderme (Figure IV.31). Ce type de roche correspond à un faciès de barre sableuse.

La micritisation des grains oolithiques est la conséquence d'une dissolution à petite échelle. Les solvants pénètrent dans les ultravides qui séparent les composants cristallins du grain et les élargissent par dissolution. Ces vides sont comblés plus tard par précipitation de calcite fine lors de l'évaporation des eaux interstitielles (Purser, 1980).

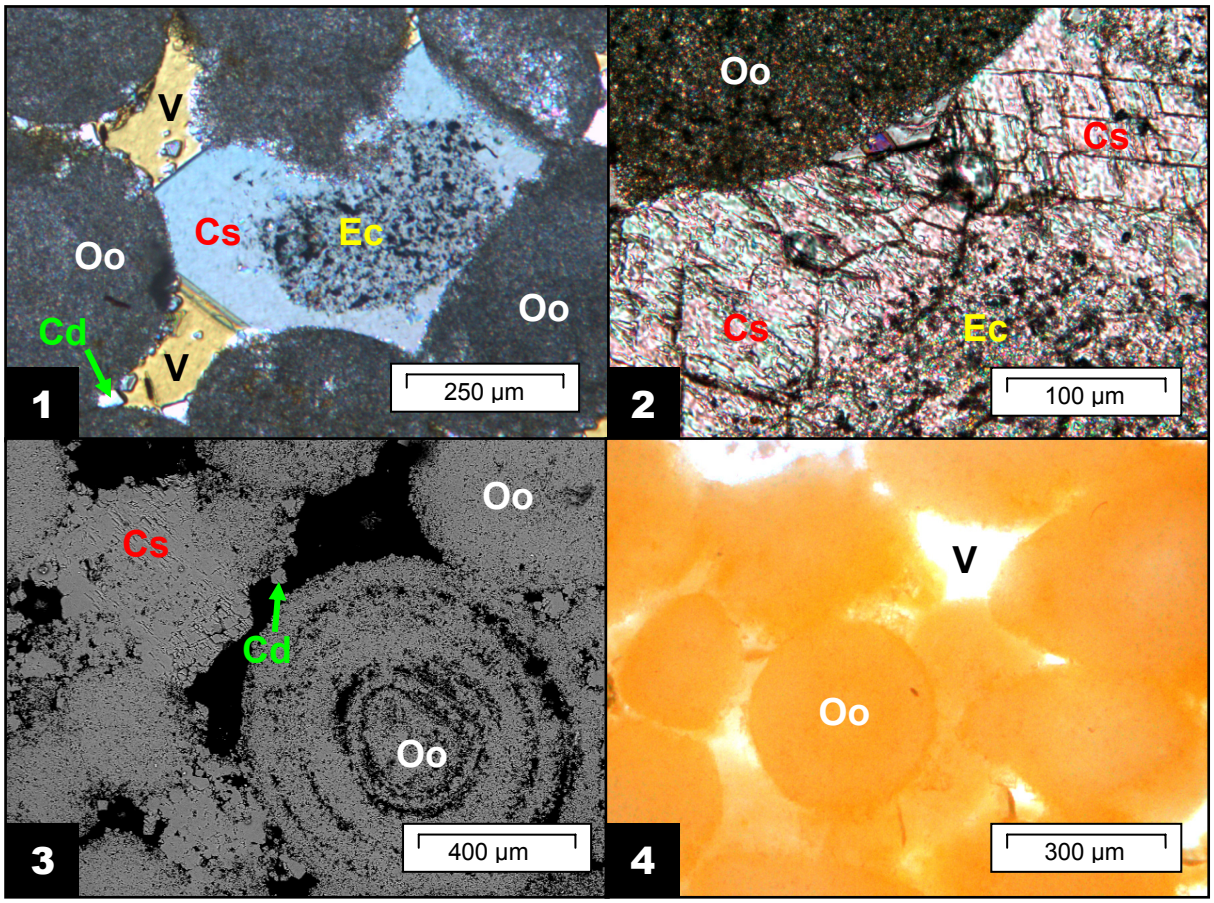

Figure IV.31 : Observation d'une lame mince du calcaire oolithique de Lavoux au microscope optique en lumière polarisée analysée (1) et zoom sur le ciment syntaxial (2). Il n'y a pas de différence de contraste visible entre les trois types de carbonates en imagerie MEB (3). Observation d'une lame épaisse du calcaire oolithique au microscope optique (4). Cd = calcites non magnésiennes formant le ciment sparitique (ou drusique) ; Cs = ciment syntaxial ; Oo = oolithe (bahamite) ; Ec = Echinoderme ; V = vide (porosité).

La diagénèse est l'ensemble des processus biologiques, chimiques et physiques qui affectent les sédiments après leur dépôt, au cours de la lithification durant l'enfouissement, avec des conditions de pression et température qui évoluent dans le temps (Biju-Duval, 1999). On distingue deux phases diagénétiques lors de la formation de ces oolithes :

1- la première phase est caractérisée par la présence de ciments syntaxiaux qui indique une diagénèse précoce sous la tranche d'eau dans l'environnement de dépôt.

2- la deuxième phase caractérisée par un ciment sparitique précoce formé de calcites drusiques non magnésiennes typique d'une précipitation en présence d'eau

météorique (caractérisées par un faible rapport Mg/Ca) en milieu continental en zone vadose (Figure IV.32).

Des analyses EDX par MEB ont confirmé l'absence de magnésium dans les calcites syntaxiales et drusiques.

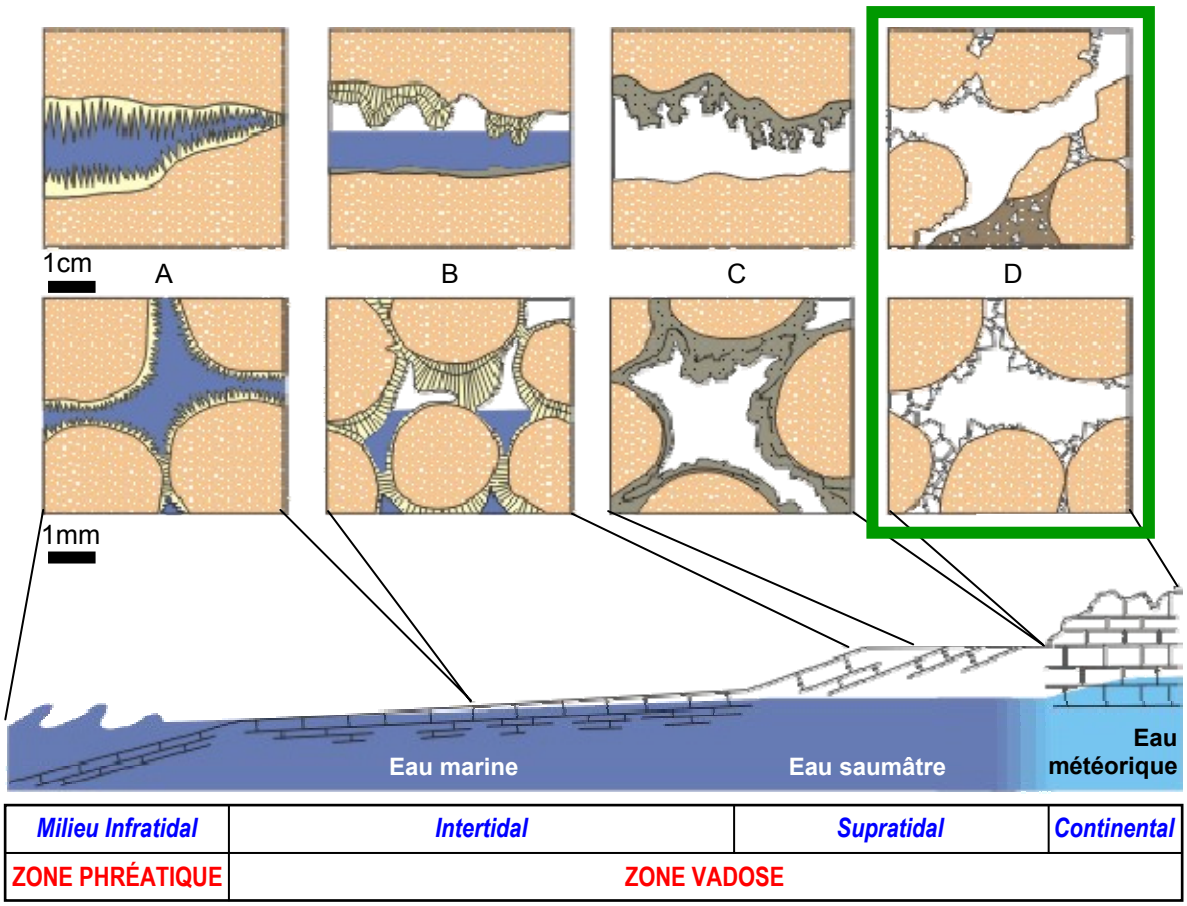

Figure IV.32 : Schéma montrant la morphologie des ciments précoces en fonction du milieu de formation. A : milieu infratidal (=zone phréatique marine), ciment aragonitique fibreux à disposition régulière ; B : milieu intertidal (=zone vadose marine), ciment aragonitique fibreux à tendance microstalactitique ; C : milieu supratidal (=zone vadose marine), aragonite micritique à disposition microstalactitique associée à des particules à la partie supérieure des cavités ; D : milieu continental (=zone vadose météorique), calcite sparitique non magnésienne et silt vadose (d'après Purser, 1980).

Les observations au microscope électronique à balayage du calcaire de Lavoux (Figure IV.33) ont permis de mettre en évidence les trois types de calcites présents. Les calcites syntaxiales sont facilement observables de par leur taille pouvant

dépasser plusieurs centaines de micromètres. Les calcites drusiques formant le ciment sparitique ont une taille ne dépassant pas la dizaine de micromètres et se localisant exclusivement dans et sur les oolithes. Enfin, les microcalcites (micrite) formant les oolithes ont une taille qui varie de 1 à 3 µm.

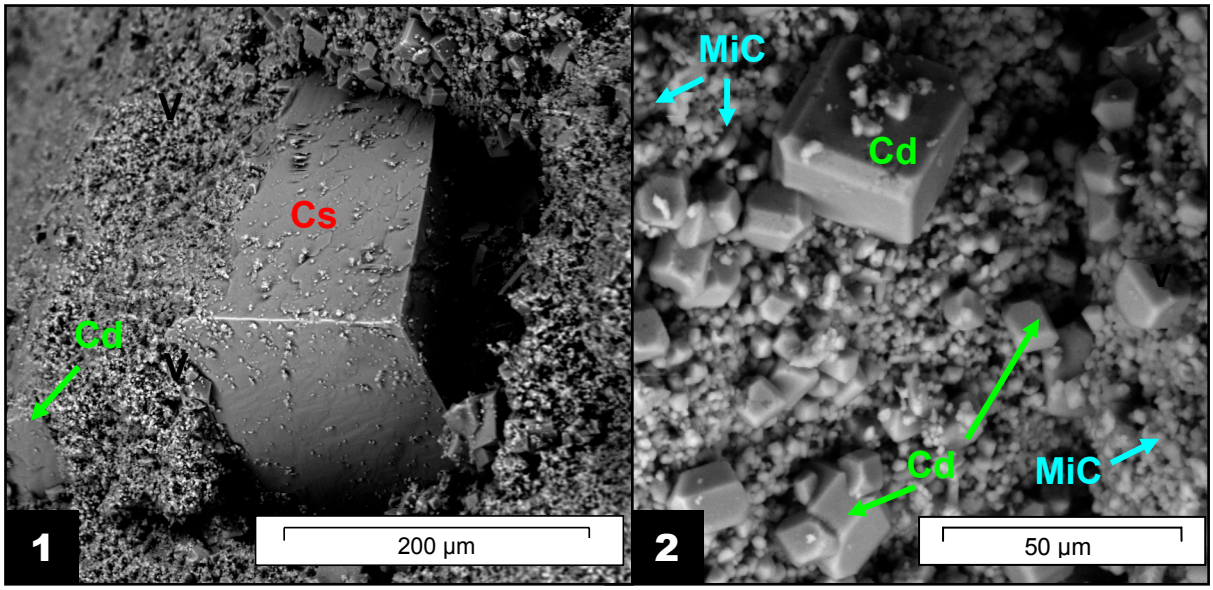

Figure IV.33 : Observation du calcaire oolithique de Lavoux au microscope électronique à balayage. Cd = calcites drusique formant le ciment sparitique ; Cs = ciment syntaxial ; MiC = Micrite (microcalcites).

2.2.2.2 Etude du Comblanchien de SMB

L'échantillon K4Ca1.2v, appartenant à la formation du comblanchien « tight », est principalement composé d'une boue calcaire et de foraminifères du sous-ordre des Miliolina et des Textulariina (Figure IV.34). Les corpuscules représentant moins de 10% de la roche, il s'agit d'un mudstone à matrice micritique. La présence quasi exclusive de foraminifères benthiques dans ce carbonate indique plutôt un milieu de dépôt calme (lagon).

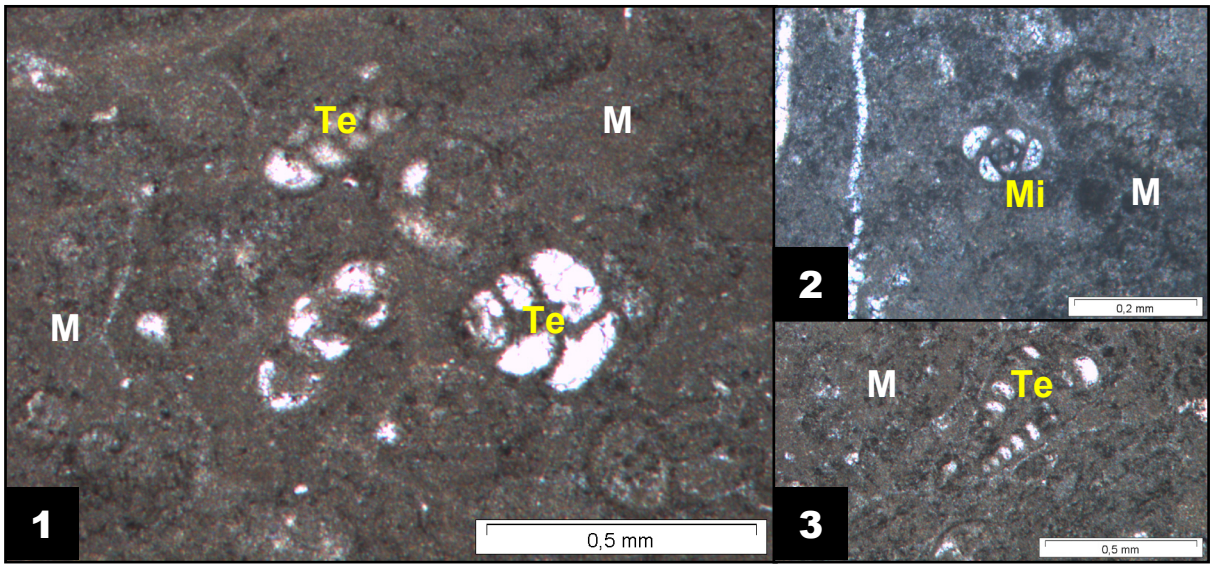

Figure IV.34 : Photomicrographies de lame mince au microscope optique en lumière polarisée non analysée de l'échantillon K4Ca1.2v. M = matrice micritique ; Te = Textulariina (Loeblich & Tappan, 1961) ; Mi = Miliolina (Delage & Hérouard, 1896).

L'échantillon K3Cd.2v est un carbonate du même type que K4Ca1.2v mais qui présente des vacuoles remplies de sparite appelées « birdeyes » (Figure IV.35) qui se forment lorsque le sédiment ne se trouve plus immergé.

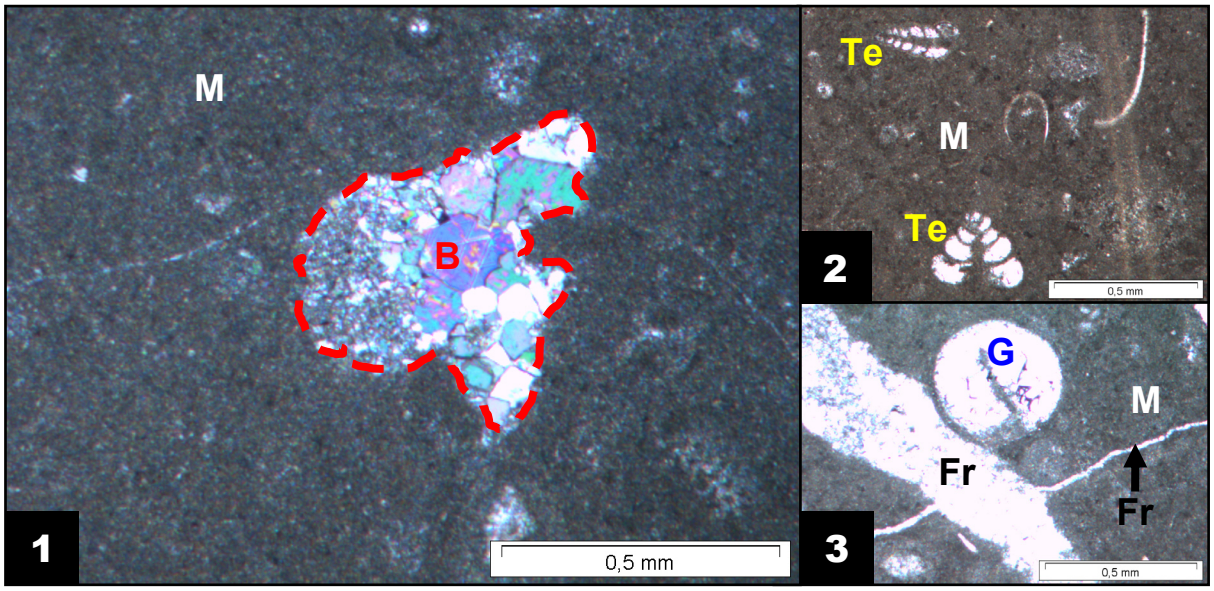

Figure IV.35 : Observation d'une lame mince en lumière polarisé analysée (1) avec la présence de « birdeyes » et en lumière polarisée non analysée (2 et 3) de l'échantillon K3Cd.2v. M = matrice micritique ; Te = Textulariina (Loeblich & Tappan, 1961) ; G = Gastropoda (Cuvier, 1797) ; B = « Birdeyes » ; Fr = fractures.

2.3 Les niveaux intermédiaires

2.3.1 Présentation des échantillons

Les roches de transition, situées entre le réservoir et la couverture proprement dite, sont appelés les roches des niveaux intermédiaires. Il est important de connaître la nature de ces roches afin de déterminer leurs rôles dans la séquestration du CO_2. Les échantillons étudiés couvrent la zone de transition du réservoir jusqu'à la couverture argileuse (SMB 18). Les six échantillons correspondent aux formations de Transition au toit du réservoir (sous les marnes de Massingy) (Figure IV.36). Ces échantillons ont été prélevés à Charmotte, entre Paris et Saint-Martin de Bossenay et proviennent de forages plus profonds que SMB (aux environs de 1900 à 2100 m), les forages CH 107D (Figure IV.37) et CH 109D (Figure IV.38).

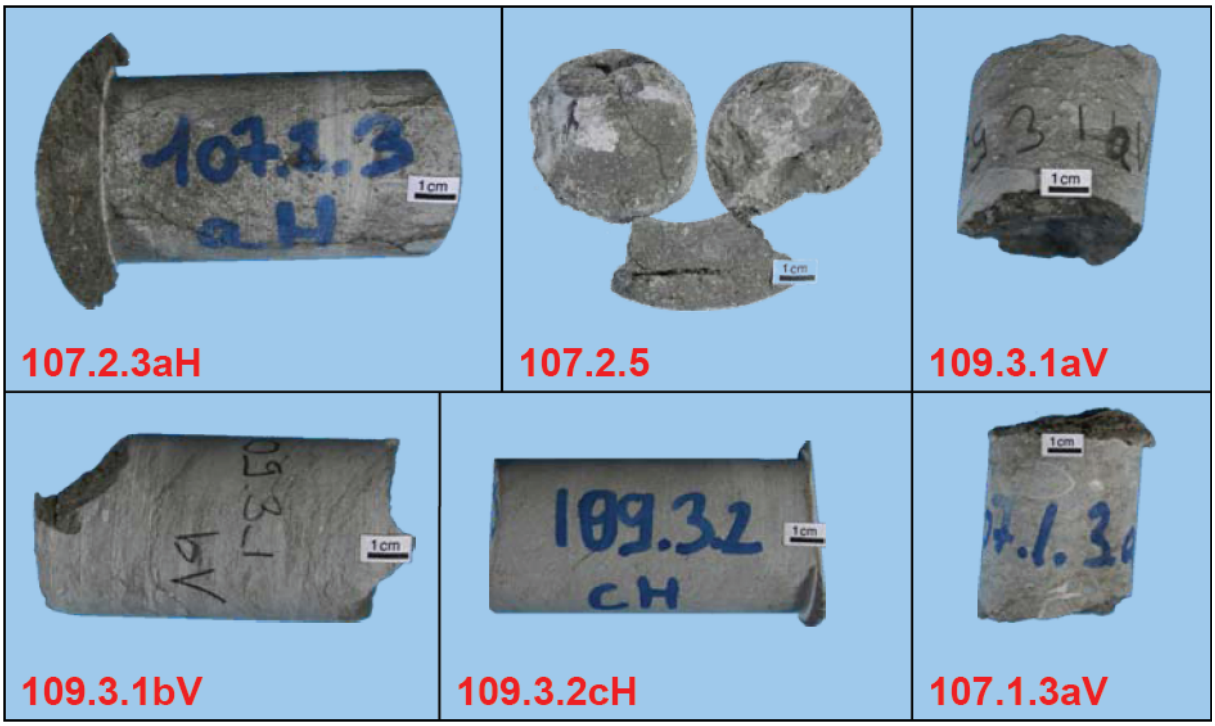

Figure IV.36 : Macrophotographies des échantillons des niveaux intermédiaires étudiés.

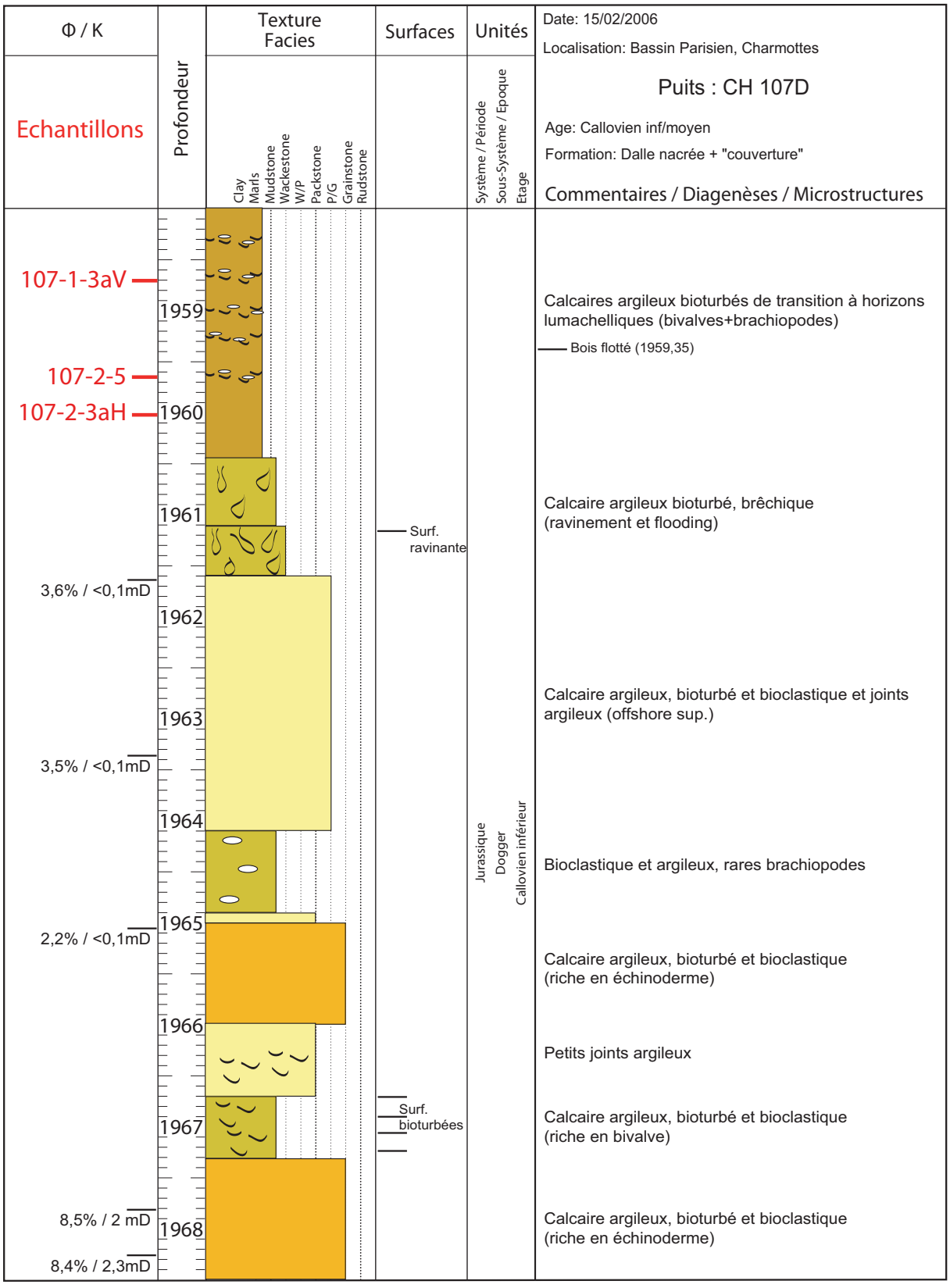

Figure IV.37 : Log stratigraphique du puits de forage de Charmotte CH 107D.

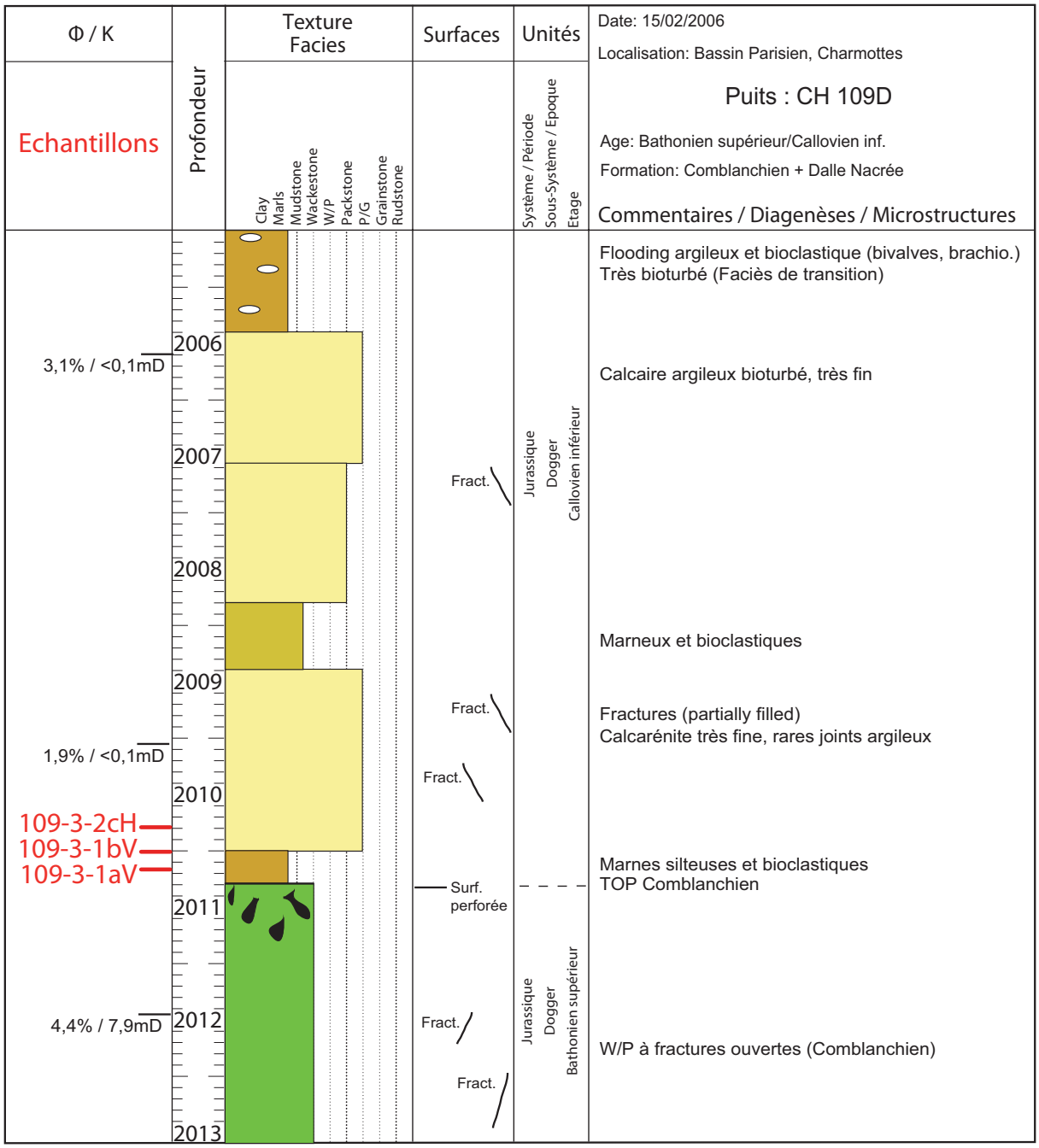

Figure IV.38 : Log stratigraphique du puits de forage de Charmotte CH 109D.

On peut voir sur ces logs stratigraphiques que ces niveaux sont très bioturbés, fracturés et présentent des porosités et des perméabilités assez variables sur seulement quelques mètres. Cette variabilité est certainement due à des différences de composition minéralogique, de taux de fracturation ou de bioturbation et confère à ces niveaux un rôle mixte où certains niveaux pourront jouer un rôle de roche réservoir et d'autres un rôle de roche de couverture.

2.3.2 Caractérisation des niveaux intermédiaires

Les échantillons des niveaux intermédiaires ont des compositions intermédiaires entre les carbonates du réservoir et les marnes argileuses de la couverture (Tableau IV.6). Les proportions en SiO_2 et Al_2O_3 sont plus faibles que celles observées dans les roches de couverture de SMB mais plus élevées que dans une roche réservoir comme le calcaire oolithique de Lavoux.

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P.F.
Couverture*	*34,66*	*11,12*	*3,63*	*0,02*	*2,14*	*21,54*	*0,16*	*2,28*	*0,57*	*24,80*
107.2.3.aH	*15.73*	*4.41*	*3.29*	*0.03*	*1.89*	*39.15*	*0.15*	*0.91*	*0.27*	*33.37*
107.1.3.aV	*9.24*	*3.12*	*3.51*	*0.03*	*2.80*	*41.99*	*0.11*	*0.61*	*0.17*	*37.28*
109.3.2.cH	*2.29*	*0.78*	*0.60*	*0.02*	*0.73*	*52.38*	*<LD*	*0.15*	*0.04*	*41.61*
Réservoir**	*<LD*	*0,10*	*0,05*	*0,01*	*0,26*	*54,96*	*<LD*	*<LD*	*0,01*	*43,48*

Tableau IV.6 : Analyses chimiques sur roche totale des roches des niveaux intermédiaires. Les résultats sont exprimés en pourcentage massique. LD = limite de détection ; P.F. = perte au feu (correspond aux éléments volatiles comme le CO_2) ; * = échantillon référence de couverture SMB18-2 ; ** = échantillon référence de réservoir L15.

On peut observer que la quantité de CaO dans la roche augmente lorsque l'on se dirige vers une roche de type réservoir et s'accompagne d'une diminution de la quantité de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, K_2O et TiO_2. La perte au feu correspond en grande partie au CO_2 contenue dans les carbonates, c'est pourquoi elle augmente parallèlement au CaO.

La transition entre des roches de couverture de type marnes argileuses et des roches de réservoir de type calcaire oolithique s'effectue sur plusieurs mètres d'épaisseur. La transition n'est pas franche, il ne s'agit pas d'un réservoir recouvert directement d'une roche de couverture argileuse. Parmi les diagrammes de la figure IV.39, le diagramme SiO_2 vs. CaO montre l'évolution linéaire entre la phase argileuse (SiO_2 > CaO) et la phase carbonatée (CaO > SiO_2). La linéarité des résultats du diagramme SiO_2 vs. Al_2O_3 semble indiquer que la nature des argiles est très similaire

pour toute la zone de transition (seul le pourcentage d'argile dans la roche diffère). Dans le diagramme TiO_2 vs. Al_2O_3, tous les points sont alignés le long d'une droite, ce qui démontre que le titane est inclus dans la composition des argiles et qu'il n'y a pas d'oxydes de titane dans la roche (augmentation progressive de la fraction argileuse).

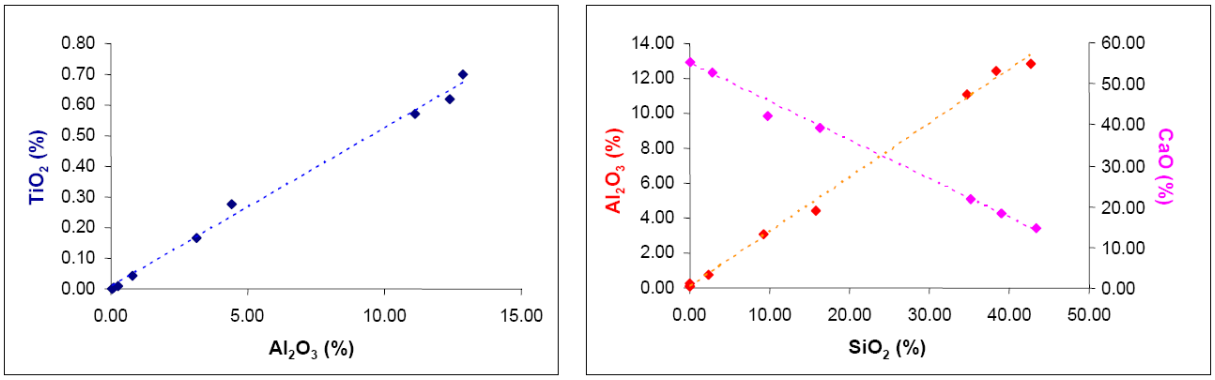

Figure IV.39 : Les diagrammes TiO_2 vs. Al_2O_3 et Al_2O_3/CaO vs. SiO_2 montrent une bonne corrélation entre les échantillons qui indique une augmentation de la fraction argileuse entre les roches réservoir et de couverture et une diminution de la fraction carbonatée en parallèle.

Les teneurs en fer et en magnésium observables dans le tableau IV.6 n'évoluent pas linéairement en fonction des teneurs en SiO_2 ou en CaO contrairement au sodium, au potassium, à l'aluminium et au titane car Fe et Mg sont à la fois en trace dans les argiles et les carbonates.

Les échantillons ont été observés au microscope optique. L'échantillon 107.1.3aV est un packstone à matrice micritique composé de nombreux bioclastes (Figure IV.40). Les clastes sont principalement des métazoaires, des foraminifères et des lithoclastes (marnes argileuses). La faune présente est constituée d'échinodermes (plaques et entroques de crinoides, radioles d'échinides…), de mollusques (coquilles prismatiques de bivalves), de brachiopodes, de foraminifères porcelanés et de rhodophytes (algues rouges). Les clastes ont été fortement remaniés, cassés et désordonnés (environnement de dépôt de tempête).

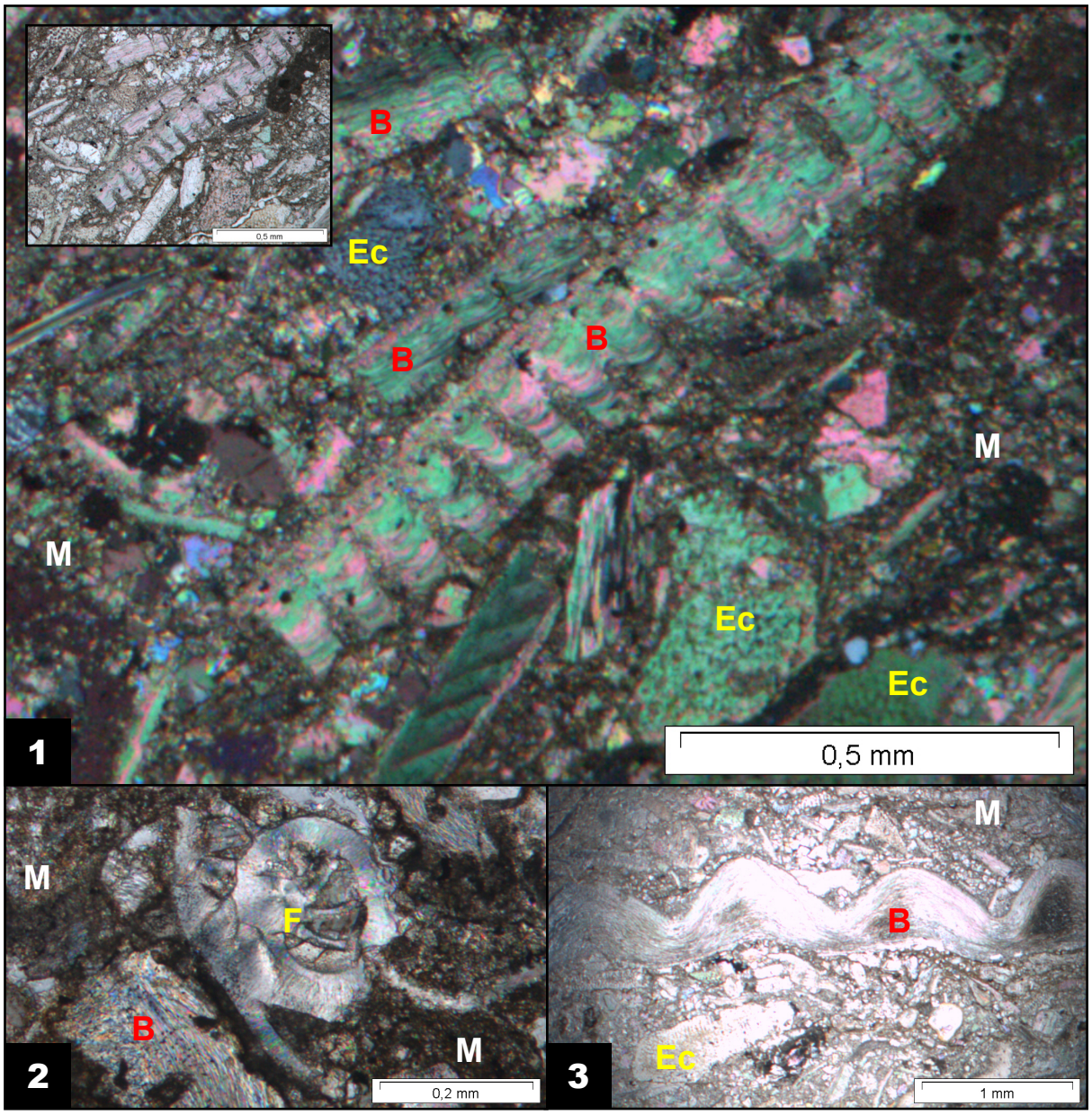

Figure IV.40 : Photomicrographies de lame mince en lumière polarisée analysée (1 et 2) et non analysée (3) de l'échantillon 107.1.3aV. On voit la couche foliée des coquilles de brachiopode (3). M = matrice micritique ; F = Foraminifère porcelané ; Ec = Echinoderme ; B = Brachiopode pseudo-ponctué.

Les échantillons 107.2.5 et 107.2.3aH ressemblent fortement à l'échantillon 107.1.3aV. Ce sont deux packstones à matrice micritique (Figure IV.41). On retrouve parfois des « bancs argileux » qui sont en fait des lithoclastes de grande taille. Les seules différences notables sont la présence de rhomboèdres de dolomite qui peuvent être très nombreux dans les niveaux micritiques des lames et de bryozoaires

dans l'échantillon 107.2.3aH. Dans l''échantillon 107.2.3aH apparaissent quelques niveaux de type grainstones (ciment). Il peut aussi provenir d'un dépôt de tempête.

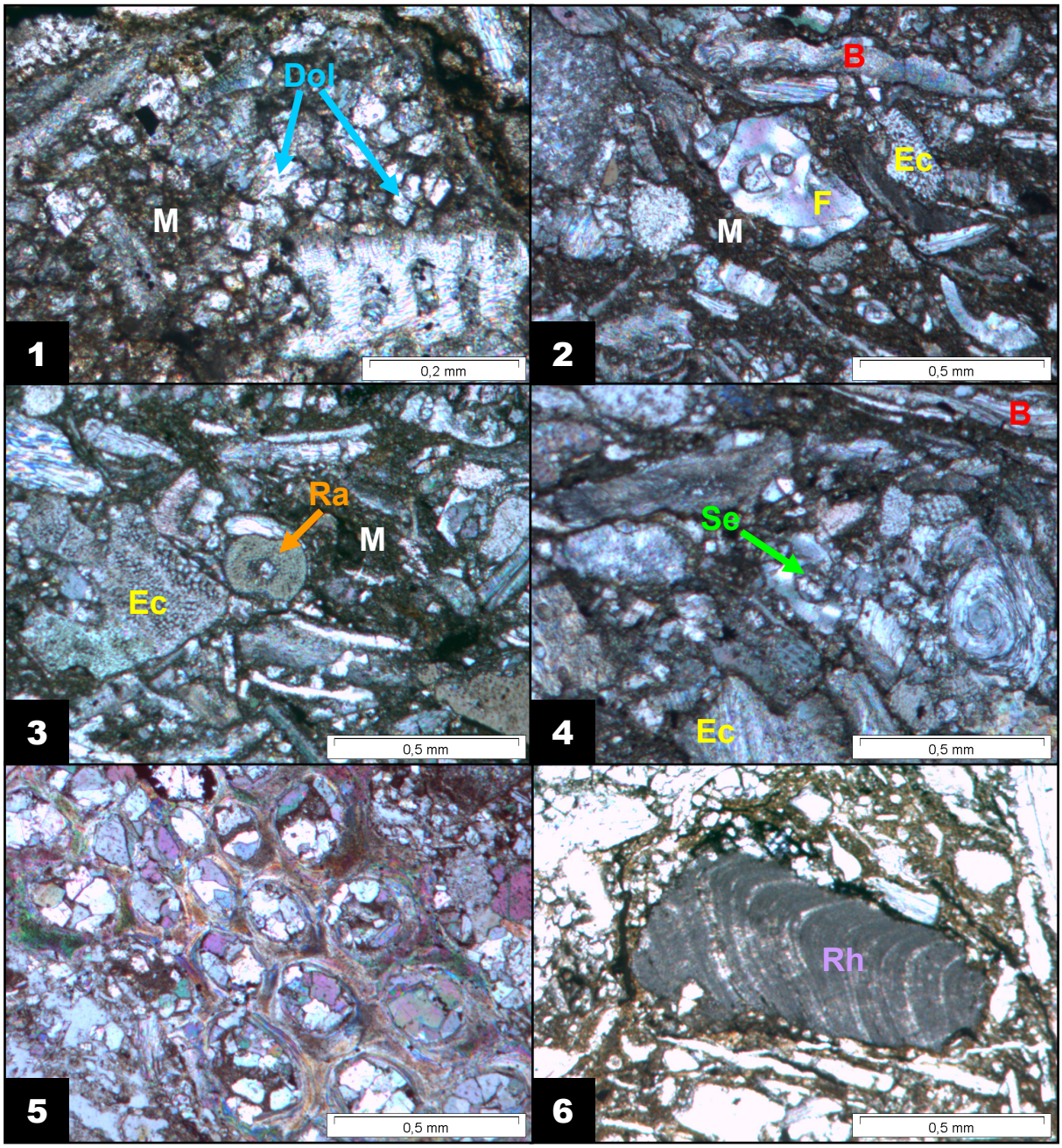

Figure IV.41 : Photomicrographies prises au microscope optique en lumière polarisée analysée des échantillons 107.2.5 et 107.2.3aH. La dolomite se trouve sous forme des petits cristaux rhomboèdriques (1). Les bioclastes sont les mêmes que dans la lame précédente (2, 3 et 6) sauf pour la présence de bryozoaires (5) et de serpules (4). M = matrice micritique ; F = Foraminifère porcelané ; Ec = Echinoderme ; B = Brachiopode pseudo-ponctué ; Dol = dolomite ; Ra = radiole d'échinoïde ; Rh = Rhodophyte (algue rouge) ; Se = Serpule.

Les échantillons 109.3.1bV et 109.3.1aV présentent les mêmes caractéristiques pétrographiques. On retrouve ici la plupart des bioclastes observés précédemment (bryozoaires, echinodermes, mollusques etc…) mais les clastes sont plus petits en général et mieux organisés dans une matrice essentiellement argileuse (wackstone ou packstone) (Figure IV.42). Cependant il existe encore des clastes de grande taille sur certaines parties de la lame.

Le milieu de dépôt semble être plus distal par rapport aux autres échantillons (certainement en dessous de la limite d'action des vagues de tempête).

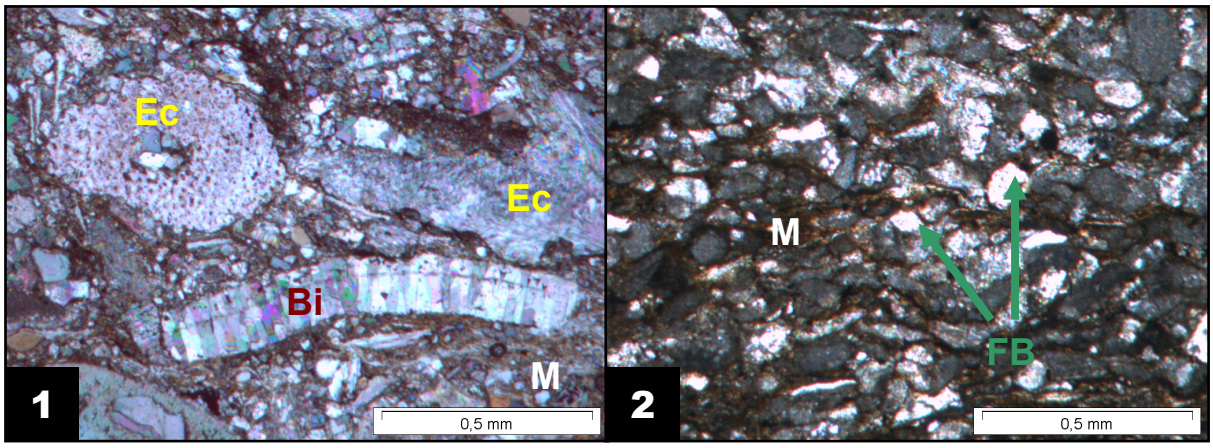

Figure IV.42 : Photomicrographies au microscope optique en lumière polarisée analysée de l'échantillon 109.3.1aV. Certaines parties de la lame présentent des bioclastes de tailles variables (1) mais souvent ce sont des bioclastes de petite taille qui sont visibles (2). M = matrice argileuse ; Ec = Echinoderme ; Bi = Bivalve ; FB = fragments de bioclastes.

Enfin, l'échantillon 109.3.2cH est un grainstone bioclastique et péloïdal (Figure IV.43). Il est constitué principalement de péloïdes (petits galets micritiques) et d'échinodermes, de bivalves, d'oolithes et de radioles. Il s'est formé dans un environnement de dépôt de plateforme externe très agité (haute énergie) ne permettant pas la décantation des sédiments. Ce faciès se rapproche du faciès oolithe blanche du Dogger du Bassin de Paris.

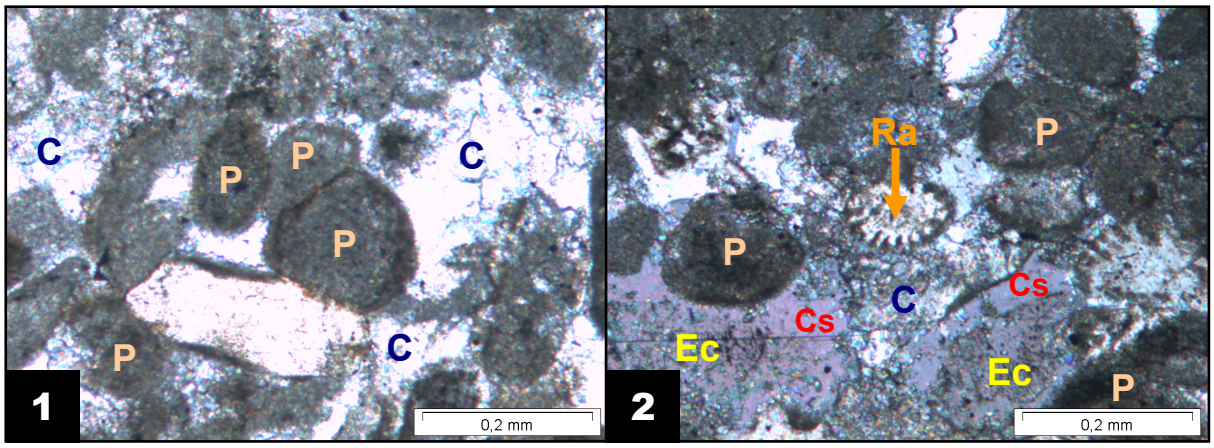

Figure IV.43 : Photomicrographies au microscope optique en lumière polarisée analysée de l'échantillon 109.3.2cH. Les péloïdes sont majoritaires dans la roche (1) et sont cimentés par de la sparite. La présence de ciments syntaxiaux sur les échinodermes indique un épisode de cimentation précoce (2). C = ciment sparitique ; P = péloïdes ; Ec = Echinoderme ; C = ciment sparitique ; Cs = ciment syntaxial ; Ra = radiole d'échinoïde.

3 Conclusion

Les échantillons utilisés pour cette étude sont issus des roches de couverture du site potentiel de stockage de CO_2 de Saint-Martin de Bossenay dans le cadre du projet ANR Géocarbone Intégrité. La zone restreinte retenue est constituée d'un réservoir carbonaté du Dogger surmonté par une couverture argileuse, les marnes de Massingy. Le Dogger a donc été l'objet d'étude dans ce chapitre, de sa base constituée de carbonates jusqu'à son sommet marneux. Les résultats montrent que la transition réservoir/couverture n'est pas franche mais qu'elle se fait progressivement impliquant la présence d'une couche assez épaisse jouant un rôle intermédiaire entre roches de couverture et roches réservoir. Ces faciès sont décrits par les échantillons de Charmotte qui sont considérés comme étant les analogues des niveaux intermédiaires de SMB.

L'étude des roches de couverture senso stricto de Saint-Martin de Bossenay laisse apparaître qu'il existe une bonne analogie entre ces marnes argileuses et les échantillons de marnes argileuses de Bure, ceux du lithofaciès C2b1 et de la zone géotechnique D comprise entre 514 et 520 m de profondeur (argilite silteuse à bancs de calcaires argileux). L'étude des palynofaciès a permis de replacer ces marnes argileuses dans un contexte stratigraphique fin Callovien équivalent au contexte de

Bure. Les interstratifiés présents dans les roches de SMB sont très riches en illites et pauvres en smectites, ce qui correspond bien avec la zone des interstratifiés I/S R_1 du site de Bure. La composition minéralogique est sensiblement la même pour les marnes argileuses du Callovo-Oxfordien de Bure et de SMB, avec un peu moins d'interstratifiés et un peu plus de silicates à Bure. Cette différence est confirmée par les analyses chimiques qui donnent la même tendance avec l'appauvrissement ou l'enrichissement de la roche de Bure en certains éléments traces. D'autres analogies existent comme la présence d'assemblages « illite/chlorite », la présence de calcites, d'ankérites et de dolomites, une proportion de pyrite identique, une surface spécifique du même ordre de grandeur…

Cette caractérisation a donc permis de mettre en évidence une équivalence entre les argilites de SMB et celles de Bure. Ce sont ces argilites provenant du site de l'Andra qui seront utilisés pour les expérimentations de vieillissement en présence de CO_2 car ces échantillons sont mieux conservés et plus abondants qu'à SMB.

V. Approche expérimentale

1 Expérimentations sur les roches de couverture

Afin de connaître et de comprendre les interactions entre le dioxyde de carbone et les roches de couverture d'un site de stockage, des expérimentations en laboratoire sur les marnes argileuses du Callovo-oxfordien de Bure ont été réalisées en présence de CO_2. La première série d'expérimentations a été réalisée sur des poudres dans des réacteurs de 2 cm^3 en or et la deuxième série a été réalisée sur des fragments dans un réacteur de 250 cm^3.

1.1 Expérimentations sur poudres en capsule d'or

1.1.1 Principe expérimental

Des tubes en or de 5 mm de diamètre sont coupés afin d'atteindre une longueur standard dans les expériences de 10 cm (soit un volume d'environ 2 cm^3). Une extrémité du tube est soudée en croix. On introduit alors la roche en poudre (100 mg) et, selon l'expérience, du CO_2 sous forme de carboglace et/ou de l'eau en quantité calibrée avec une seringue de précision (200 µl). La carboglace est introduite dans la capsule sur une balance de précision afin de connaitre la masse de CO_2 dans chaque expérimentation. L'autre extrémité de la capsule en or est alors soudée tout en étant plongée dans un bain d'azote liquide afin que la carboglace ne se sublime pas avec la chaleur dégagée lors de la soudure. Une fois la capsule soudée, le CO_2 atteint l'équilibre liquide-gaz créant une pression à l'intérieur (pression d'équilibre liquide-vapeur) d'environ 50 bar à 25°C. Ces pressions sont inférieures aux conditions de rupture des capsules soudées en croix. Les capsules en or sont alors placées dans un autoclave qui est ensuite introduit dans un four (Figure V.1). La pression fluide dans l'autoclave est transmise à l'échantillon par un fluide hydrolub©

(mélange d'eau et d'huile) grâce à la malléabilité de l'or. La température et la pression sont contrôlées par l'utilisateur et maintenues tout au long de l'expérience.

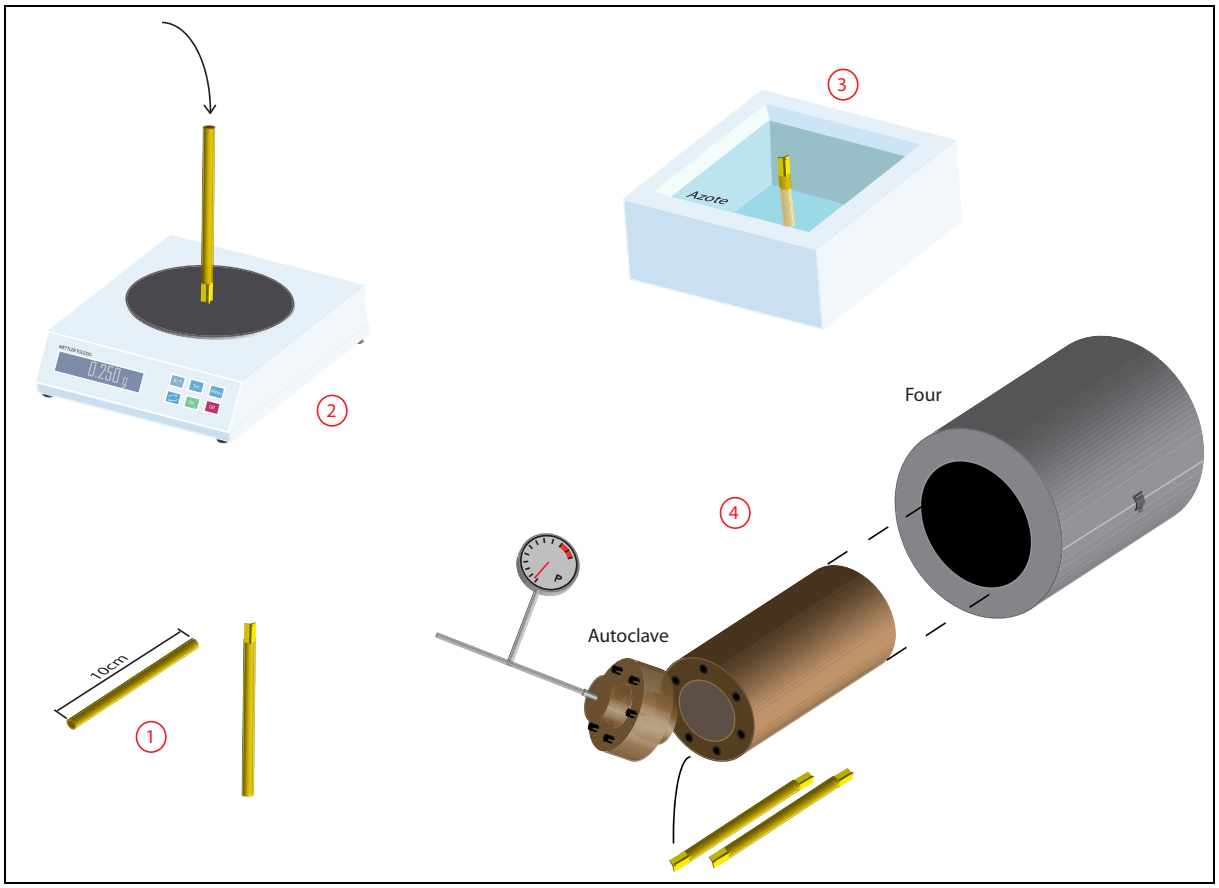

Figure V.1 : Description du dispositif expérimental utilisé pour les expérimentations sur poudre dans des capsules en or : Les capsules en or sont découpées et soudées à une extrémité ①. La roche, le CO_2 et l'eau sont alors introduits dans la capsule ②. L'autre extrémité de la capsule est soudée dans un bain d'azote liquide afin que la carboglace ne se sublime pas ③. Les capsules sont placés dans un autoclave qui est introduit dans un four ④.

Les premières expérimentations ont été effectuées sur des poudres, afin d'augmenter la réactivité, dans des capsules en or d'un volume de 2 cm^3. Cette technique permet d'effectuer une dizaine d'expérimentations à la fois dans un seul autoclave. L'inconvénient majeur est que la quantité de roche et de fluide récupérée à la fin (quelques mg) n'est pas toujours suffisante pour effectuer toutes les analyses nécessaires à la caractérisation complète du système.

1.1.1.1 Composition de l'eau expérimentale

Un broyat de marne argileuse de Bure (50 g) est mis dans un bécher avec 500 ml d'eau distillée, soit un rapport eau/roche de 10/1. L'eau et la roche sont mélangées par agitation magnétique pendant sept jours à une température de 80°C. Lorsque l'on a atteint un équilibre pH (6,8 à 80°C) on retire le mélange eau-roche du bécher et on le centrifuge à 12 500 tr/min pendant 30 minutes afin de séparer l'eau et la roche. L'eau est ensuite filtrée à 0,2 µm afin d'éliminer le maximum de particules fines (Figure V.2).

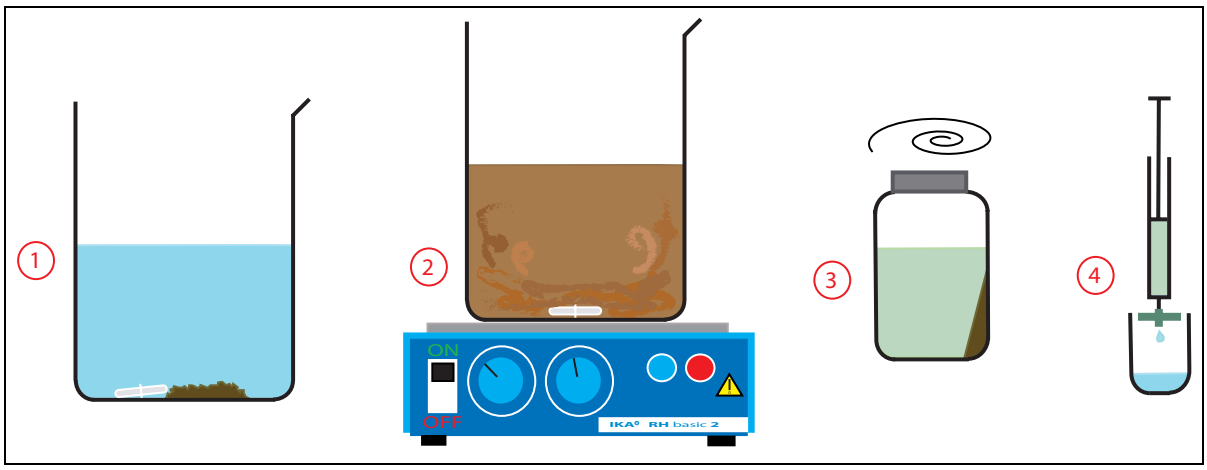

Figure V.2 : Description du dispositif expérimental permettant de préparer l'eau expérimentale. La marne argileuse de Bure est mise dans un bécher avec 500 ml d'eau distillée ①. Le mélange est agité pendant sept jours à 80°C ②. Le mélange est ensuite centrifugé ③ et filtré ④.

Les mesures de pH ont été effectuées in situ en température avec un pHmètre Hanna Instruments HI221 couplé à une électrode pH combinée verre HI1131P. Une série de sept prélèvements de 5 mL du mélange eau-roche (afin de ne pas changer le rapport eau/roche dans le bécher) a été réalisée pour analyse cationique. Le pH dans les premières heures augmente de 6 à 8 puis l'équilibre est atteint au bout de deux jours autour de 6,8 (Figure V.3). L'augmentation des concentrations en calcium et magnésium dans l'eau est rapide au début de l'expérience suivant une loi de puissance puis tend vers une stabilisation à partir de 50 heures environ (Figure V.4). L'équilibre pH a donc été très rapidement atteint tandis que les concentrations en calcium et en magnésium dans l'eau n'étaient pas encore totalement stabilisées.

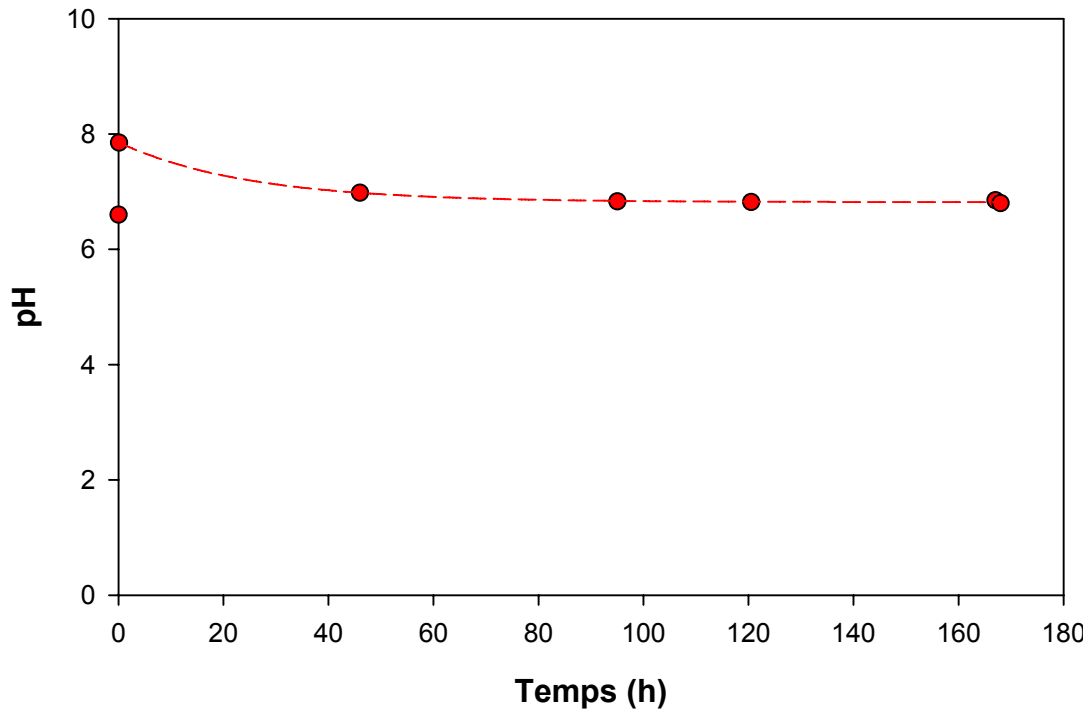

Figure V.3 : Evolution du pH de la solution en fonction du temps. Le pH reste stable entre 40 h et 170 h, autour de 6,8.

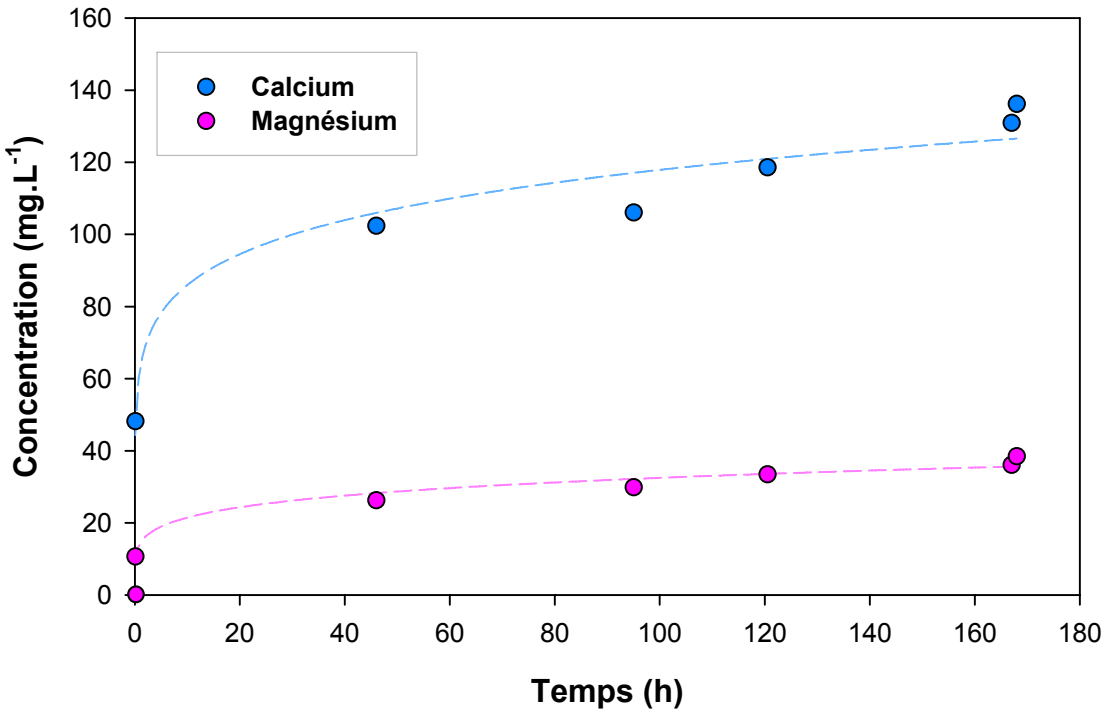

Figure V.4 : Evolution des concentrations en calcium et en magnésium (en $mg.L^{-1}$) dans la solution en fonction du temps. Les concentrations en calcium et en magnésium semblent tendre vers une stabilisation à partir de 50 h.

La composition finale de l'eau équilibrée exprimée en $mg.L^{-1}$ est résumée dans le tableau V.1.

Ca	HCO_3^-	Mg	Na	NO_3^-	Cl^-	$SO4^{--}$	K	F^-
136,2	*166,0*	*38,5*	*46,3*	*0,4*	*63,0*	*396,5*	*47,9*	*0,71*

Tableau V.1 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale équilibrée à 80°C. Les résultats sont exprimés en mg/L.

1.1.1.2 Injection du CO_2

Le CO_2 est introduit sous forme de carboglace dans les tubes en or. La neige carbonique est créée grâce à un manchon Snowpack PanGas® branché directement sur une bouteille de CO_2 (Figure V.5). Ce manchon permet de créer un palet de neige carbonique de 50 mm de diamètre et de 22 mm d'épaisseur, soit environ 30 g de CO_2, en laissant le CO_2 liquide de la bouteille s'écouler dans le Snowpack pendant environ 1 minute. Le rendement du système est d'environ 15% à 20°C et de 25% à 0°C (soit environ 30 à 40 palets avec une bouteille de CO_2 de 30 kg à 20°C).

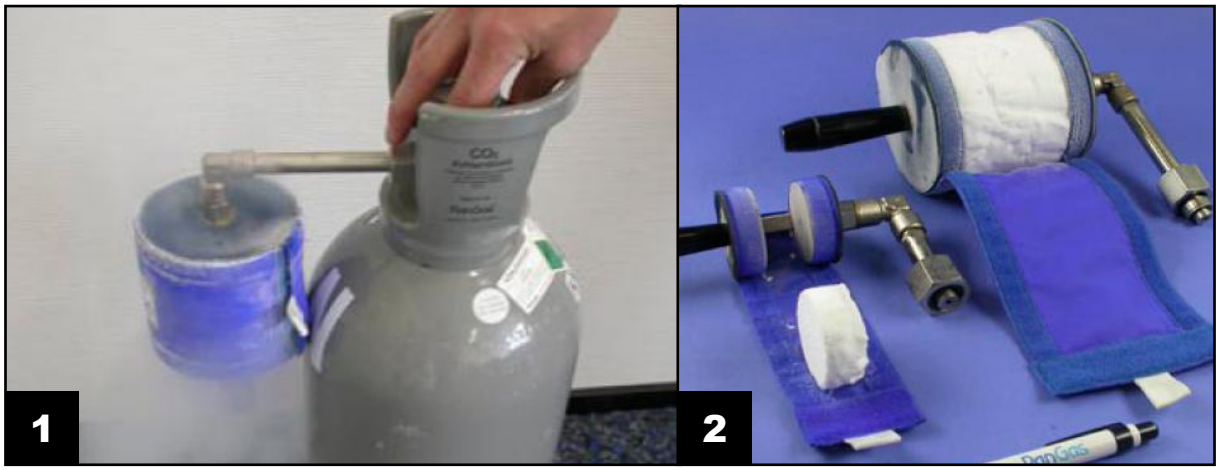

Figure V.5 : Photo du Snowpack connecté à une bouteille de CO_2 (1). Le CO_2 s'écoule dans le Snowpack donnant naissance à un petit palet de neige carbonique (2).

La neige carbonique ainsi formée est facilement utilisable et peut être introduite avec une spatule dans les tubes en or tout en prenant des précautions d'usages (la température de la neige carbonique est d'environ -78°C et il est recommandé d'utiliser des gants pour éviter les brûlures lors de la manipulation du CO_2).

Pour connaître la quantité exacte de CO_2 introduite, il faut peser chaque capsule avant introduction de la neige carbonique et après soudure de la capsule en or. Des tests de soudure effectués sur des capsules en or vides ont montrés que la perte de poids due aux projections de particules d'or lors de la soudure, entre 1 et 5 mg d'or, est négligeable face au poids total de la capsule (environ 7 g) et des composants introduits (quelques centaines de milligrammes).

A partir du poids du CO_2 il est possible de calculer la fraction molaire totale du CO_2 dans la capsule avec l'équation (26) :

$$X_{CO_2} = \frac{\frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}}}{\frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}} \quad (26)$$

Avec X_{CO_2} : fraction molaire totale du CO_2 dans la capsule ; m_{CO_2} : masse du CO_2 dans la capsule en g ; M_{CO_2} : masse molaire du CO_2 (44,095 g.mol^{-1}) ; m_{H_2O} : masse de l'eau dans la capsule en g ; M_{H_2O} : masse molaire de l'eau (18,015 g.mol^{-1}).

Une fois la fraction molaire totale du CO_2 connue, on peut replacer les conditions expérimentales pour chaque capsule en or dans des diagrammes de phase du mélange H_2O-CO_2.

1.1.2 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales pour chaque tube sont résumées dans les tableaux V.2, V.3 et V.4 correspondant respectivement aux expérimentations sur 14, 30 et 180 jours.

Expérience	P (bar)	T (°C)	Roche (mg)	Eau (µL)	CO_2 (mg)	X_{CO2}
A80 A	*150*	*80*	*104*	*200*	*0*	*0,00*
A80 A2	*150*	*80*	*103*	*200*	*0*	*0,00*
B80 B	*150*	*80*	*104*	*200*	*430*	*0,46*
B80 B2	*150*	*80*	*101*	*200*	*724*	*0,59*
C80 C	*150*	*80*	*102*	*0*	*532*	*1,00*
A150 D	*150*	*150*	*101*	*200*	*0*	*0,00*
A150 D2	*150*	*150*	*103*	*200*	*0*	*0,00*
B150 E2	*150*	*150*	*100*	*200*	*412*	*0,46*
C150 F	*150*	*150*	*100*	*0*	*284*	*1,00*
C150 F2	*150*	*150*	*100*	*0*	*414*	*1,00*

Tableau V.2 : Tableau récapitulatif des expériences menées sur 14 jours en capsule d'or.

Expérience	P (bar)	T (°C)	Roche (mg)	Eau (µL)	CO_2 (mg)	X_{CO2}
A80 M	*150*	*80*	*101*	*100*	*0*	*0,00*
A80 M2	*150*	*80*	*100*	*100*	*0*	*0,00*
B80 N	*150*	*80*	*101*	*100*	*82*	*0,25*
B80 N2	*150*	*80*	*100*	*100*	*250*	*0,51*
C80 O	*150*	*80*	*100*	*0*	*206*	*1,00*
C80 O2	*150*	*80*	*101*	*0*	*229*	*1,00*
A150 P	*150*	*150*	*102*	*100*	*0*	*0,00*
A150 P2	*150*	*150*	*101*	*100*	*0*	*0,00*
B150 R	*150*	*150*	*101*	*100*	*201*	*0,45*
B150 R2	*150*	*150*	*103*	*100*	*198*	*0,45*
C150 S	*150*	*150*	*100*	*0*	*215*	*1,00*
C150 S2	*150*	*150*	*102*	*0*	*153*	*1,00*

Tableau V.3 : Tableau récapitulatif des expériences menées sur 30 jours en capsule d'or.

Les expérimentations ont été réalisées sur des durées de 2 semaines, 1 mois et 6 mois. Des séries de 10 à 14 tubes ont été utilisées à chaque fois et réparties dans deux autoclaves différents, un autoclave à 80°C et 150 bar (T et P proches des conditions potentielles de stockage de CO_2 à Saint-Martin de Bossenay qui sont de 60°C et 100 à 200 bar) et un autoclave à 150°C et 150 bar. Ces traitements à 150°C ont aussi pour objectif de simuler des expériences à 80°C sur de très longues durées en exacerbant les réactions physico-chimiques potentielles. Les capsules sans CO_2 correspondent aux expérimentations témoins.

Expérience	**P (bar)**	**T (°C)**	**Roche (mg)**	**Eau (µL)**	**CO_2 (mg)**	**X_{CO2}**
A80 G	*150*	*80*	*100*	*100*	*0*	*0,00*
A80 G2	*150*	*80*	*100*	*100*	*0*	*0,00*
B80 H	*150*	*80*	*100*	*100*	*92*	*0,27*
B80 H2	*150*	*80*	*100*	*100*	*220*	*0,47*
B80 H3	*150*	*80*	*100*	*100*	*186*	*0,43*
C80 I	*150*	*80*	*100*	*0*	*200*	*1,00*
C80 I2	*150*	*80*	*100*	*0*	*253*	*1,00*
C80 I3	*150*	*80*	*101*	*0*	*151*	*1,00*
A150 J	*150*	*150*	*100*	*100*	*0*	*0,00*
A150 J2	*150*	*150*	*101*	*100*	*0*	*0,00*
B150 K	*150*	*150*	*100*	*100*	*233*	*0,49*
B150 K2	*150*	*150*	*101*	*100*	*211*	*0,46*
C150 L	*150*	*150*	*100*	*0*	*184*	*1,00*
C150 L2	*150*	*150*	*100*	*0*	*196*	*1,00*

Tableau V.4 : Tableau récapitulatif des expériences menées sur 180 jours en capsule d'or.

Les proportions molaires totales de CO_2 calculées pour chacune des expérimentations sont reportées dans les diagrammes de phase du mélange H_2O-CO_2 à 80 et 150°C (Figures V.6 et V.7) obtenus à partir de l'équation d'état CPAMSA dérivée des théories « Cubic Plus Association » et « Mean Spherical Approximation » (Perfetti *et al.*, 2008). Les expérimentations se répartissent dans trois domaines différents :

- Domaine monophasique aqueux « $H_2O_{(l)}$+$CO_{2(dis)}$ » avec $X_{CO_2} \simeq 0$ (tube témoin à P_{CO2atm}).

- Domaine diphasique « $H_2O_{(l)}$+$CO_{2(sc)}$ » avec $0,014 \leq X_{CO_2} \leq 0,990$ à 80°C et $0,013 \leq X_{CO_2} \leq 0,941$ à 150°C.

- Domaine monophasique à CO_2 supercritique « $CO_{2(sc)}$+$H_2O_{(dis)}$ » avec $X_{CO_2} \simeq 1$.

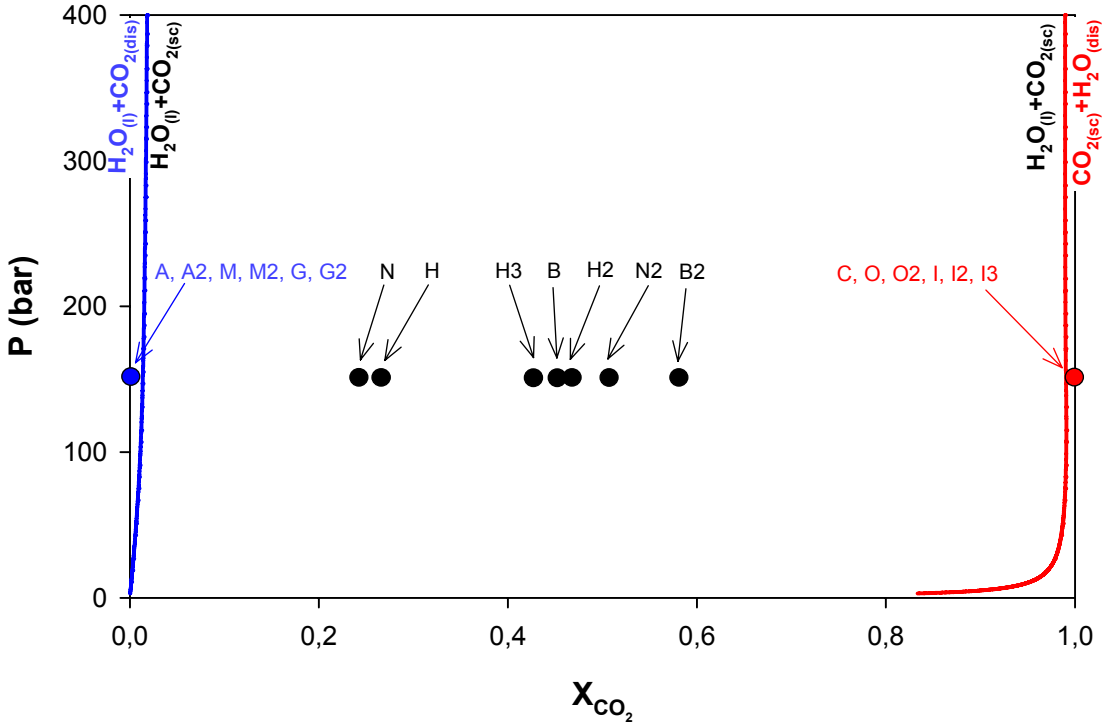

Figure V.6 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 80°C et localisation des conditions expérimentales pour chaque capsule.

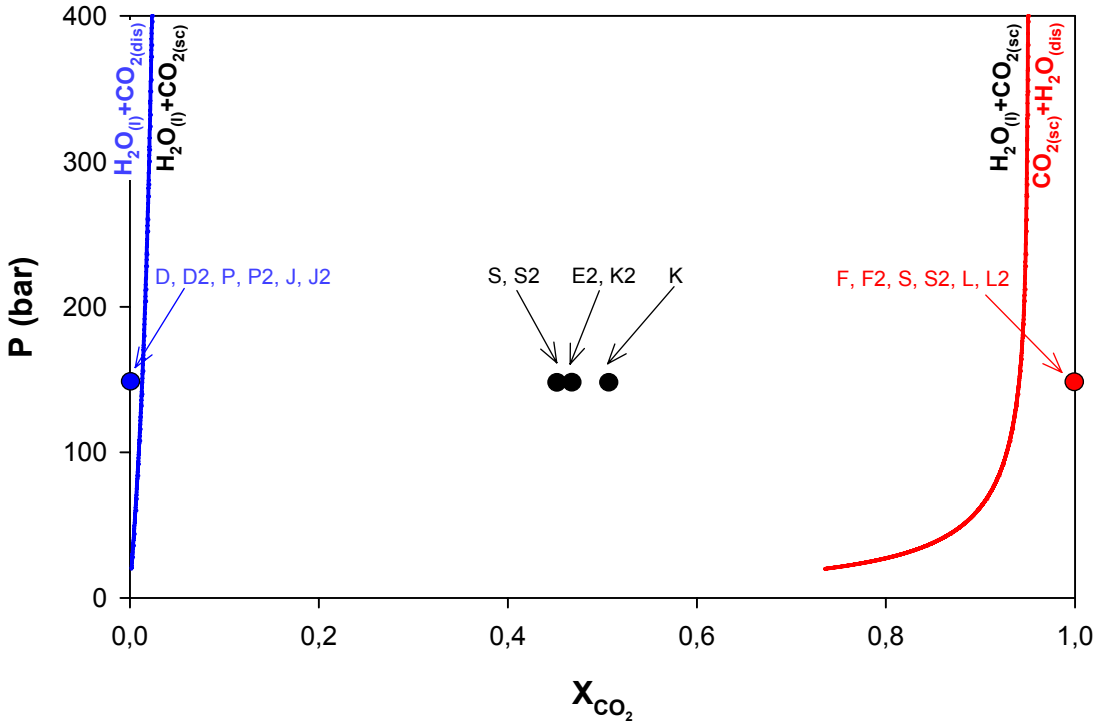

Figure V.7 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 150°C et localisation des conditions expérimentales pour chaque capsule.

Les expérimentations effectuées en domaine monophasique aqueux (marnes argileuses + eau) servent de témoins pour vérifier l'effet de la pression et de la température sur l'échantillon de roche de couverture sans intervention du CO_2. Ce scénario correspond aux conditions initiales d'une roche de couverture avant injection de CO_2. Ce scénario correspond à la Zone 1 de la figure V.8.

Les expérimentations effectuées en domaine diphasique (marnes argileuses + eau + CO_2) servent à décrire le comportement d'une roche de couverture en présence d'une eau de formation saturée en CO_2. La saturation est assurée par du CO2 en excès qui conditionne l'existence d'un état diphasique. Le CO_2 dissous diffuse dans l'eau interstitielle et entre en contact avec la roche de couverture. Ce scénario correspond à la Zone 2 de la figure V.8.

Les expérimentations effectuées en domaine monophasique à CO_2 supercritique (marnes argileuses + CO_2) servent à décrire le comportement d'une roche de couverture en contact avec du CO_2 supercritique anhydre. En effet, Le CO_2 anhydre assèche la roche présente à la sortie du puits d'injection. La bulle de CO_2

traverse le réservoir et entre en contact avec la couverture. Ce scénario correspond à la Zone 3 de la figure V.8.

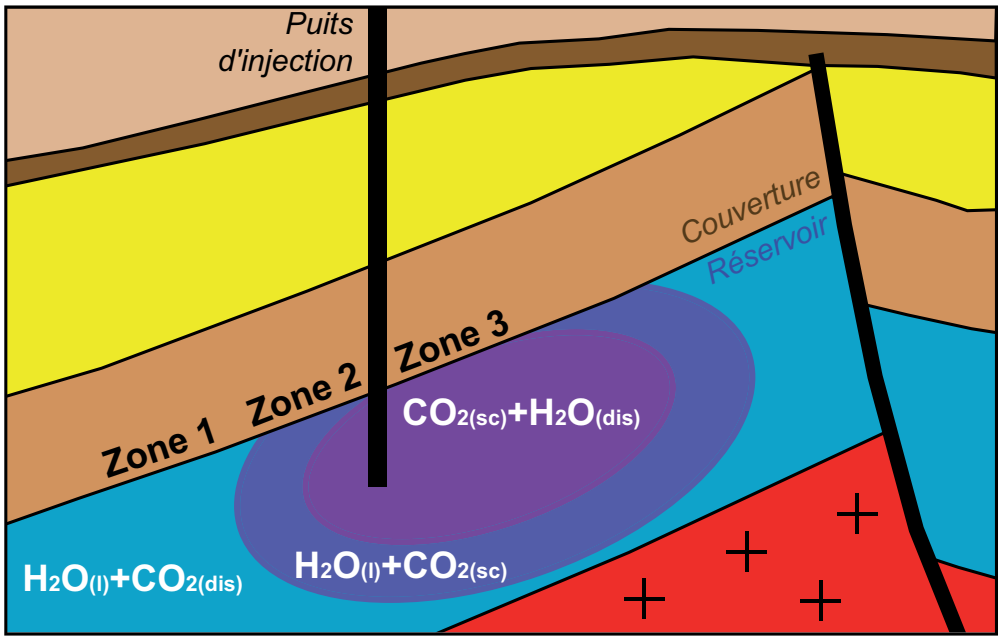

Figure V.8 : Schéma des différents scénarios expérimentaux lors de l'injection de CO_2 dans un réservoir.

1.1.3 Analyses des échantillons après expérience

A la sortie des tubes de l'autoclave, des mesures Raman sur les gaz ont été effectuées. Les poudres ont été analysées par DRX et MET. L'eau, en très faible quantité (200 µL), n'a pas été directement récupérée.

1.1.3.1 Analyse des gaz par spectroscopie Raman

A la sortie de l'autoclave, chaque capsule a été percée et le gaz a été collecté dans une cellule Raman à fenêtre de saphir pour être analysé. Aucun gaz n'a été récupéré dans les capsules « témoins » sans CO_2.

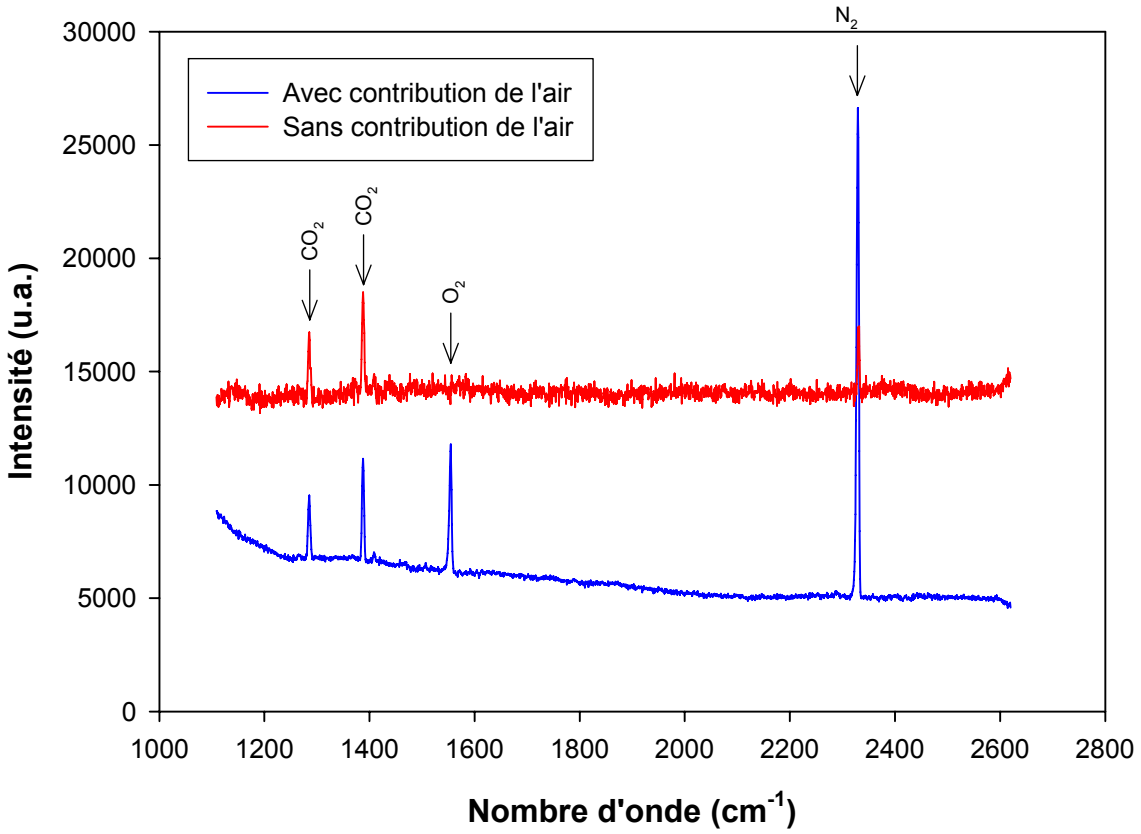

Figure V.9 : Spectres Raman obtenus lors de l'analyse des gaz de l'expérience C150 F2. Le spectre bleu montre le résultat brut avec la présence des pics de CO_2 et de l'O_2 et N_2 de l'air. Si on soustrait la contribution de l'air, on obtient le spectre rouge où l'on observe un pic de N_2 certainement dû à une pollution lors de la soudure des tubes sous azote.

Les observations importantes sont la présence des pics du CO_2 (Figure V.9) et l'absence de méthane (CH_4), sulfure d'hydrogène (H_2S), d'hydrogène (H_2) ou d'autres gaz pour toutes les expérimentations en capsule d'or. Les spectres corrigés de la contribution atmosphérique montrent parfois une contribution résiduelle en azote attribuée aux conditions de soudure des capsules dans l'azote liquide.

1.1.3.2 Analyse des poudres par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les échantillons des expériences sur 1 mois (Figure V.10) et 6 mois (Figure V.11). Les diffractogrammes X obtenus sur roche totale présentent des pics identiques pour tous les échantillons analysés, quelle que soit la durée de l'expérimentation. Les pics associés à la calcite et au quartz sont ceux ayant la plus forte intensité mais quelques différences sont notables sur certains échantillons. Pour la plupart des diffractogrammes, l'intensité du pic du quartz est plus forte que celle de la calcite, mais cette tendance s'inverse pour les échantillons à 1 mois 150°C Réf., 6 mois 80°C $CO_{2(sc)}$ et 6 mois 80°C $CO_{2(dis)}$. L'intensité des pics peut varier d'un échantillon à l'autre sur des dépôts non orientés en fonction de la quantité de poudre analysés. Les phases majeures présentes dans les échantillons analysés sont principalement des quartz, des calcites et des phyllosilicates. L'intensité des pics des autres phases présentes dans les échantillons issus des expérimentations, pyrite, ankérite, dolomite, kaolinite et chlorite, ne changent pas par rapport à l'échantillon de départ. Aucune phase présente dans l'échantillon de départ ne disparait après expérimentation, de même qu'aucune nouvelle phase ne fait son apparition.

Devant la quantité très faible de poudre récupérée à la suite de ces expérimentations en capsule d'or, il a été impossible d'extraire la fraction fine argileuse de ces roches pour effectuer des diffractogrammes X sur des dépôts orientés et donc d'étudier plus précisément la fraction argileuse par des traitements thermiques ou de gonflement.

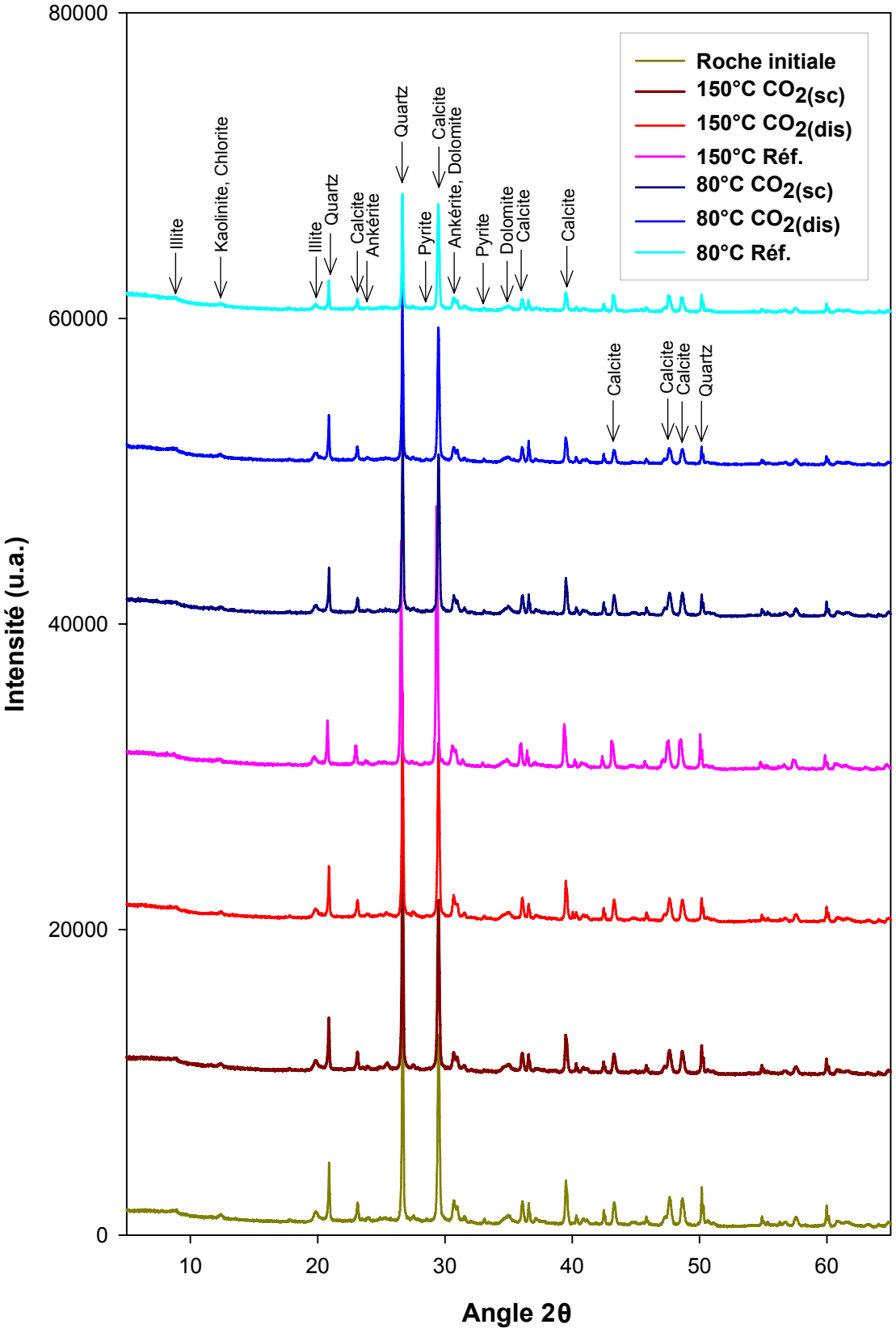

Figure V.10 : Diffractogrammes X obtenus sur les expérimentations à 1 mois. sc = CO_2 supercritique ; dis = CO_2 dissous ; Réf. = sans CO_2.

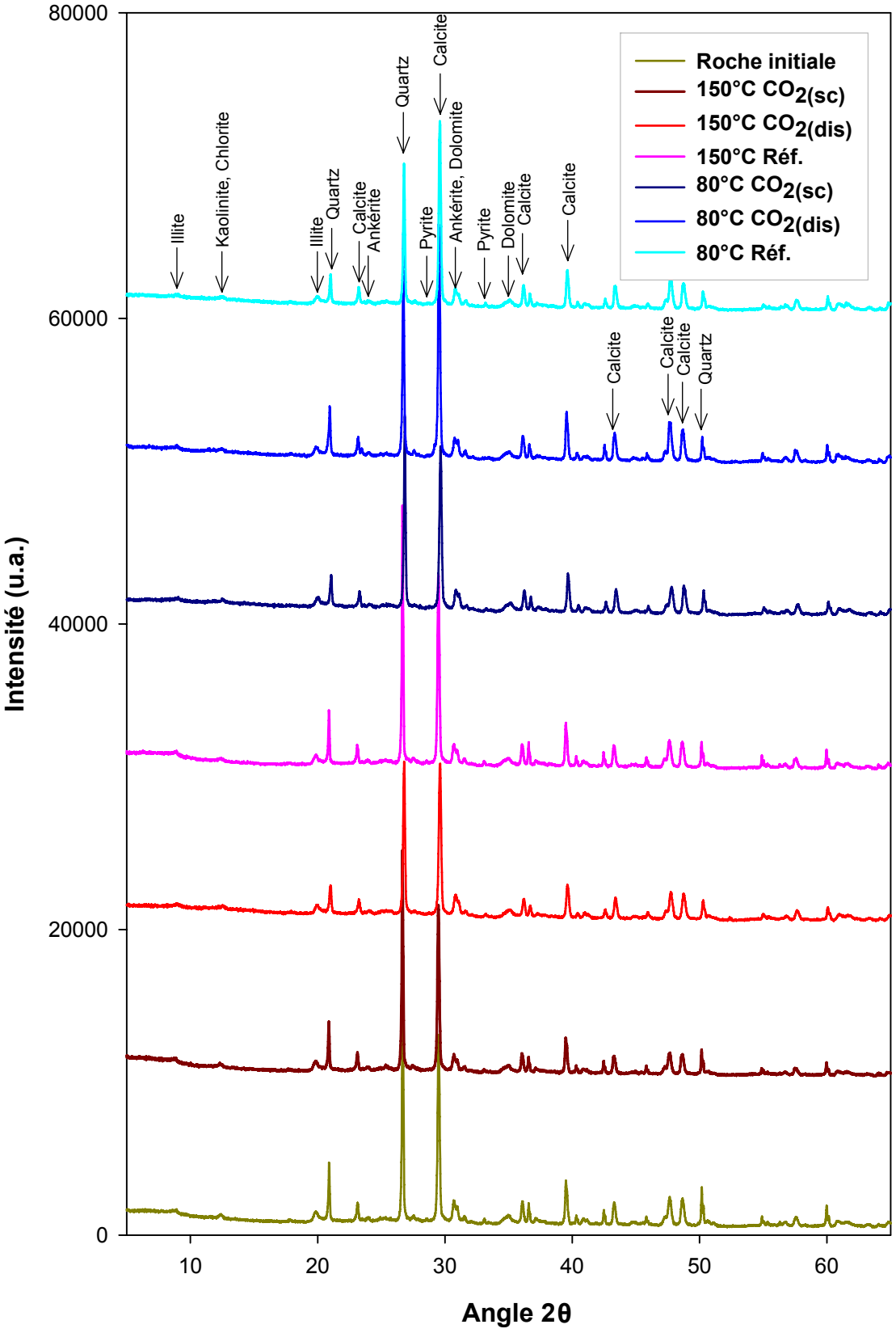

Figure V.11 : Diffractogrammes X obtenus sur les expérimentations à 6 mois. sc = CO_2 supercritique ; dis = CO_2 dissous ; Réf. = sans CO_2.

1.1.3.3 Analyse des poudres par imagerie MET

Avec l'imagerie MET nous pouvons observer que l'assemblage minéralogique est peu perturbé pour tous les échantillons ayant subi une expérimentation (Figure V.12).

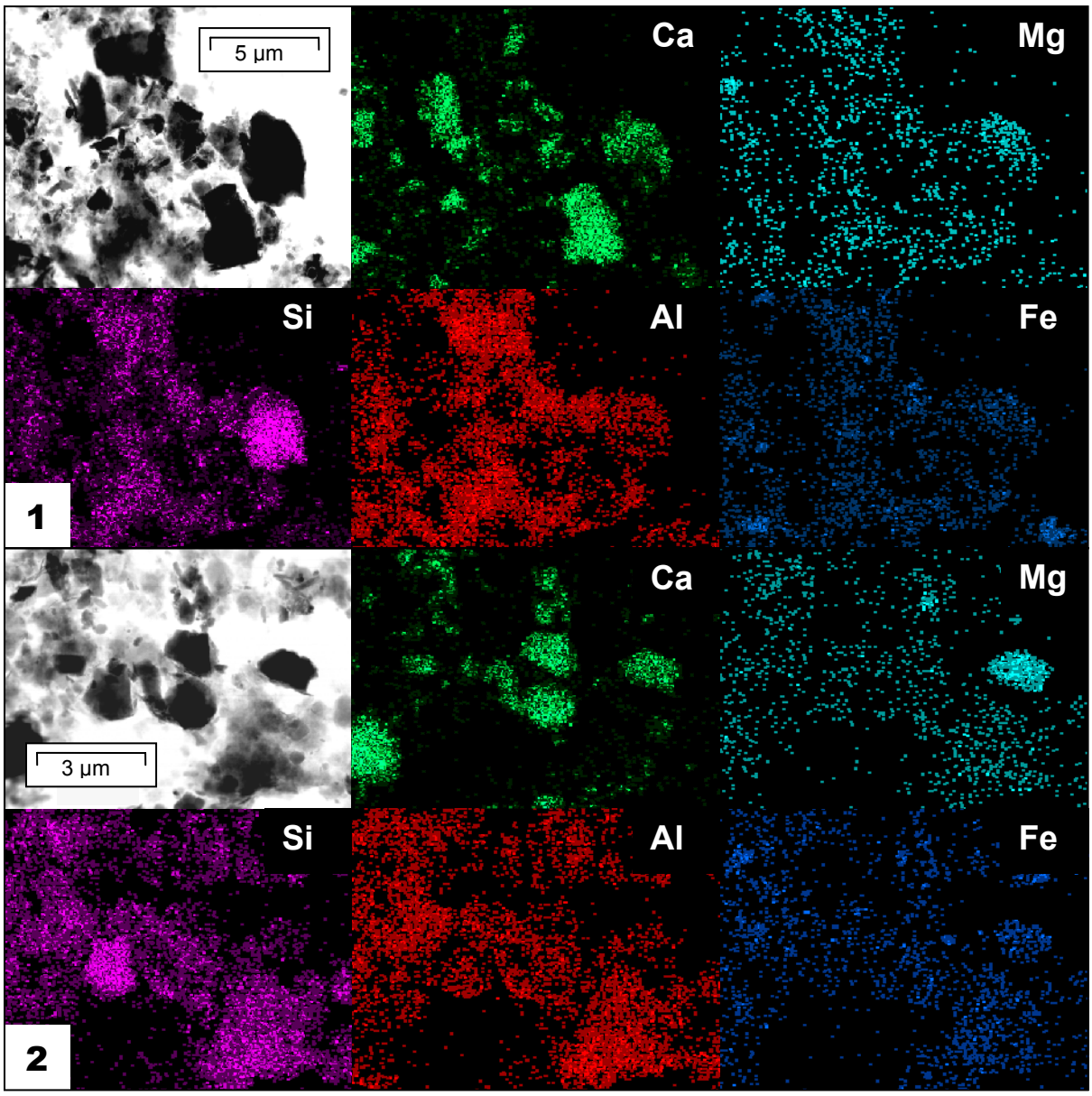

Figure V.12 : Imagerie MET sur l'échantillon de Bure après expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique (1) et après expérimentation de 14 jours à 80°C et 150 bar en domaine diphasique $CO_{2(sc)}$+$H_2O_{(l)}$ (2). Ca = calcium ; Mg = magnésium ; Si = silicium ; Al = aluminium ; Fe = fer.

Nous notons ainsi la présence de phyllosilicates, de carbonates de calcium et de magnésium ainsi que des quartz dans des proportions qui semblent équivalentes à celles de la roche de départ (cf. Chapitre IV). Ces résultats restent qualitatifs car l'imagerie MET sur poudre ne permet pas de réaliser une étude quantitative. Cependant, nous pouvons dire que la proportion relative en carbonates de calcium reste plus importante que celle en carbonate mixte (calcium et magnésium) quel que soit l'échantillon.

Selon les conditions expérimentales, la pyrite se retrouve présente sous forme plus ou moins oxydée. Pour la plupart des expérimentations, notamment toutes celles sur 1 mois et 6 mois, les pyrites sont restées intactes, il n'y a pas de trace d'oxydation repérable au MET. Dans certaines expériences à 14 jours, quelques pyrites analysées montrent des traces d'oxydation sur les bords (Figure V.13). Le profil élémentaire effectué sur une pyrite oxydée montre bien la disparition du soufre sur les bords et son remplacement par de l'oxygène (Figure V.14). L'oxydation totale des pyrites a été observée pour l'expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique aqueux sans CO_2 mais cette oxydation est le résultat d'un contact prolongé avec l'air entre le moment où le tube a été percé, lors de sa sortie de l'autoclave, et le moment où la roche a été récupérée et séchée pour analyse.

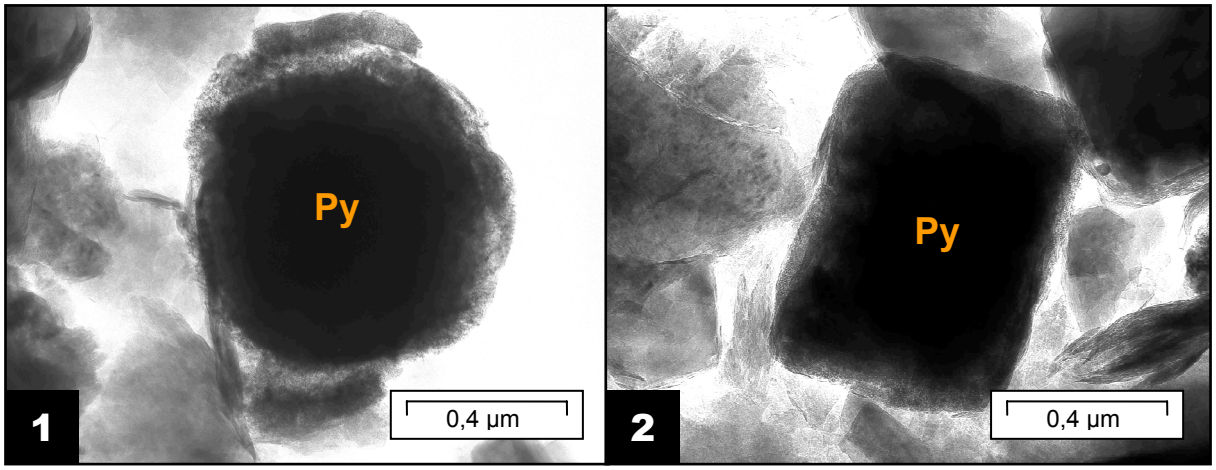

Figure V.13 : Microphotographies obtenues au MET sur des pyrites. Pyrite oxydée en périphérie après expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique (1) et pyrite non oxydée après expérimentation de 1 mois à 80°C et 150 bar en domaine diphasique $CO_{2(sc)}$+$H2O_{(l)}$ (2). Py = pyrite.

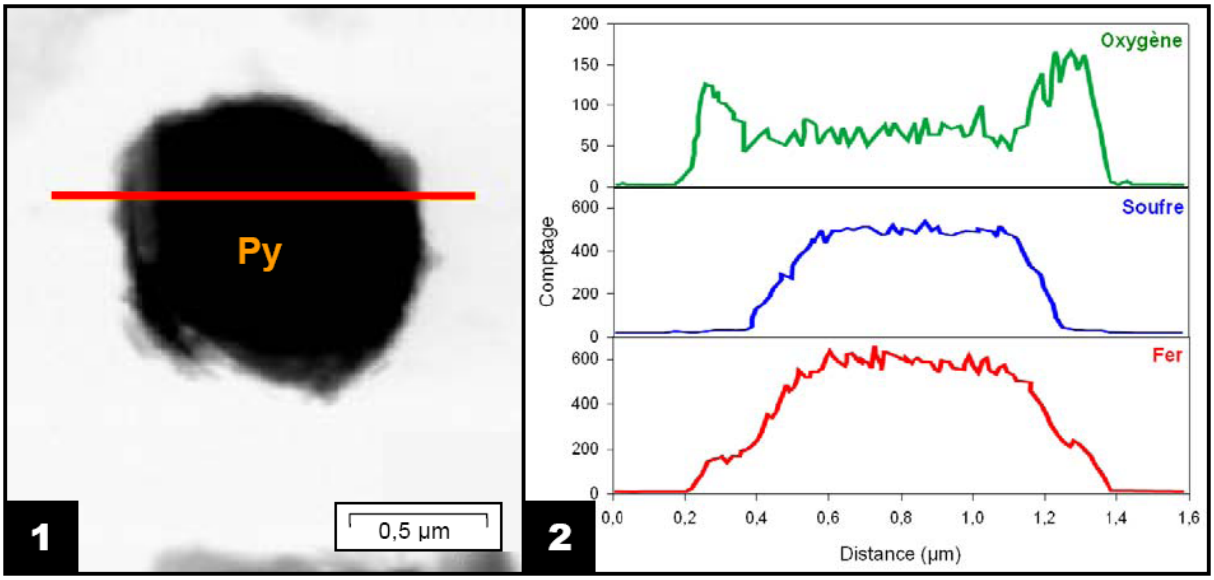

Figure V.14 : Microphotographie MET (1) et profil élémentaire (2) sur une pyrite oxydée en périphérie après expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique.

1.1.3.4 Analyse des phases minérales au MET

Les résultats obtenus par analyse au MET sont étudiés en fonction de la durée de l'expérimentation. Les analyses exprimées en pourcentage atomique sont reportées sous forme de tableau en Annexe A3.

a) Résultats des expérimentations sur 14 jours :

La figure V.15 présente les résultats obtenus après expérimentations à 14 jours dans un diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.). La dispersion des points se situe principalement dans les domaines des illites et des interstratifiés illite-smectite. Nous pouvons observer la présence pour toutes les expérimentations de quelques points dans le domaine des interstratifiés à trois composants illite-chlorite-smectite mais avec la présence d'interstratifiés plus riches en chlorite pour les expérimentations en domaine diphasique à 80 et 150°C. Les expérimentations de référence à 80°C n'ont pas été étudiées au MET suite à des problèmes d'extraction des poudres du tube en or.

Il est à noté l'absence de points dans le domaine des kaolinites pour toutes ces expérimentations. La smectite n'a été observée que dans l'expérimentation de référence à 150°C. Plusieurs points sont regroupés dans un domaine situé au dessus du domaine des illites (Zone VIII, Figure IV.19). Ce domaine est caractérisé par une forte charge interfoliaire, entre 0,65 et 0,95 et plus de silicium que dans une illite, autour de 3,4.

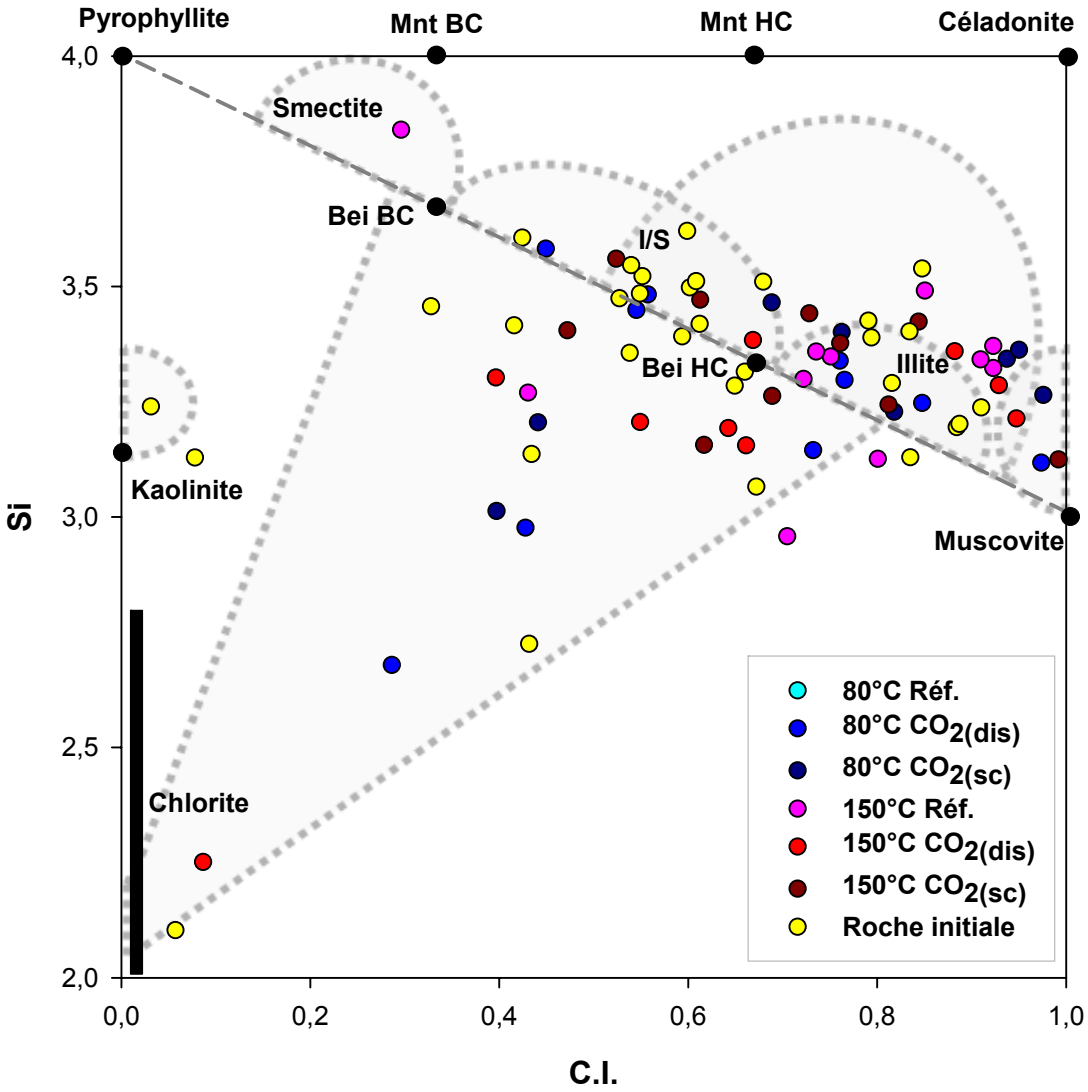

Figure V.15 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Lorsque nous observons ces mêmes phases dans un diagramme de Velde (Figure V.16), nous retrouvons les interstratifiés illite-chlorite-smectite riches en chlorite des expériences en domaine diphasique. Pour les phyllosilicates de type 2:1 il est difficile d'observer une tendance ou une évolution car les phases se superposent toutes dans le domaine des illites et des interstratifiés illite-smectite. Cependant nous pouvons observer à nouveau les phases illitiques à forte charge interfoliaire et riche en silicium car elles se regroupent le long de l'axe muscovite-céladonite et ont plus de 50% de MR^3.

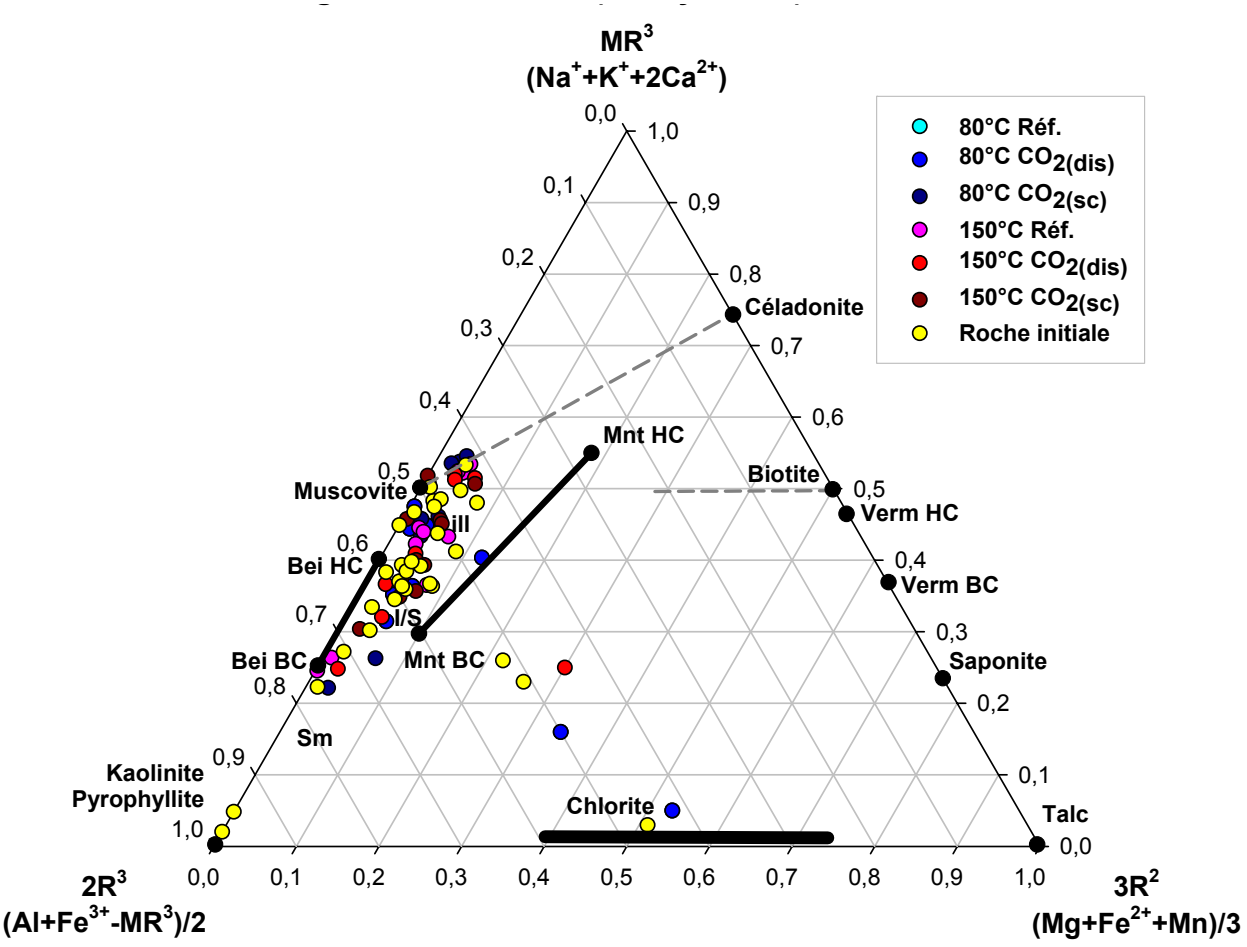

Figure V.16 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf pour la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite.

Dans le diagramme triangulaire de Meunier et Velde (Figure V.17), les phyllosilicates se dispersent principalement entre le pôle muscovite, smectite et céladonite. La plupart des points qui tendent vers le pôle céladonite sont en fait des interstratifiés illite-chlorite-smectite riches en Mg et Fe en site octaédrique, ils tendent donc vers le pôle R^{2+}. Les points illitiques à forte charge octaédrique tendent aussi vers le pôle R^{2+} et se confondent donc avec les interstratifiés chloriteux.

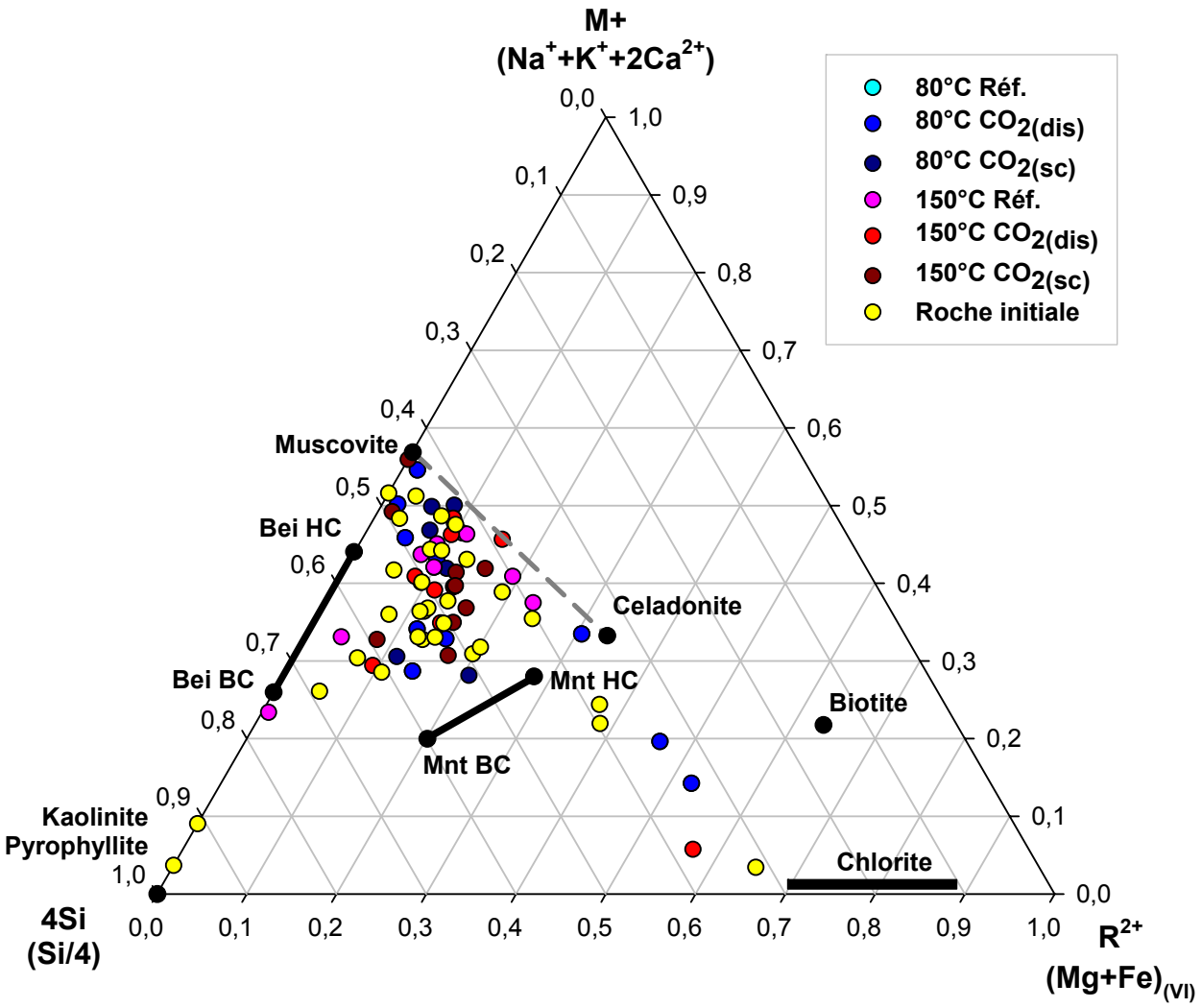

Figure V.17 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge.

Si nous observons les phyllosilicates en 2:1 dans un diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Figure V.18), nous remarquons que pour certaines expérimentations, 150°C Réf., 150°C $CO_{2(dis)}$ et 80°C $CO_{2(sc)}$ principalement, les points des interstratifiés illite-smectite sont décalés vers la gauche du diagramme par rapport à la roche initiale. Ce sont donc des particules ayant une charge interfoliaire plus importante et une proportion en $Al_{(IV)}$ identique à l'$Al_{(VI)}$. Enfin, quelques points semblent avoir une composition proche de la muscovite ce qui était déjà observable dans les diagrammes précédents.

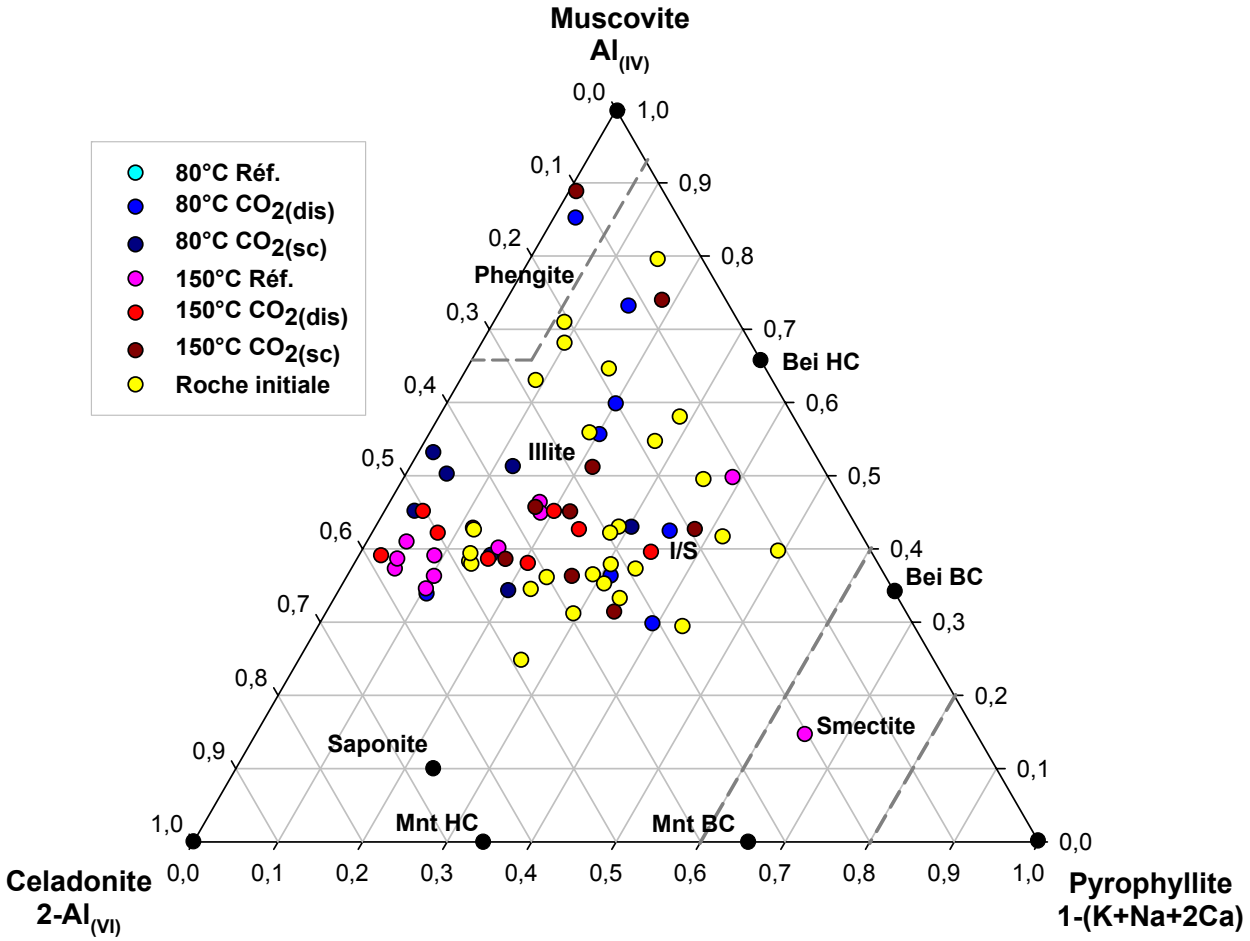

Figure V.18 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 2 semaines. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Pour les expérimentations à 14 jours, la plupart des phases présentes dans la roche initiale ont été observées dans les différents tubes. Certaines phases comme la kaolinite ou la smectite n'ont pas été observées, sauf exception. Cependant, une phase illitique à forte charge interfoliaire et forte teneur en silicium à été observée dans certaines expérimentations, ce qui n'a pas été observée dans la roche initiale.

b) Résultats des expérimentations sur 1 mois :

Le diagramme Si vs C.I., figure V.19, regroupe les phases observées au MET sur les échantillons des expérimentations à 1 mois.

Les résultats se dispersent dans six domaines distincts déjà observés précédemment. Les interstratifiés illite-smectite et les illites semblent constituer les phases majeures des poudres analysées quel que soit le type d'expérimentation subie. Cependant, aucun interstratifié illite-smectite n'a été observé dans l'expérimentation à 150°C en domaine diphasique où la plupart des points semblent se répartir dans le domaine à forte charge interfoliaire et forte teneur en silicium. Ces phases sont présentes dans toutes les expérimentations. Il existe aussi certains phyllosilicates présentant une charge interfoliaire proche de 1, autour du domaine des muscovites mais qui s'étalent le long de l'axe muscovite-céladonite (seul le silicium dans le tétraèdre varie entre 3,1 et 3,5). Ces phases sont principalement présentes dans les échantillons issus des expérimentations en domaine monophasique à CO_2 supercritique à 80 ou 150°C. La kaolinite a cette fois-ci été observée dans toutes les expérimentations. Les interstratifiés illite-chlorite-smectites eux aussi ont été observés avec quelques interstratifiés plus riches en chlorite pour les expérimentations à 80°C et 150°C en domaine diphasique et dans l'échantillon de référence à 150°C.

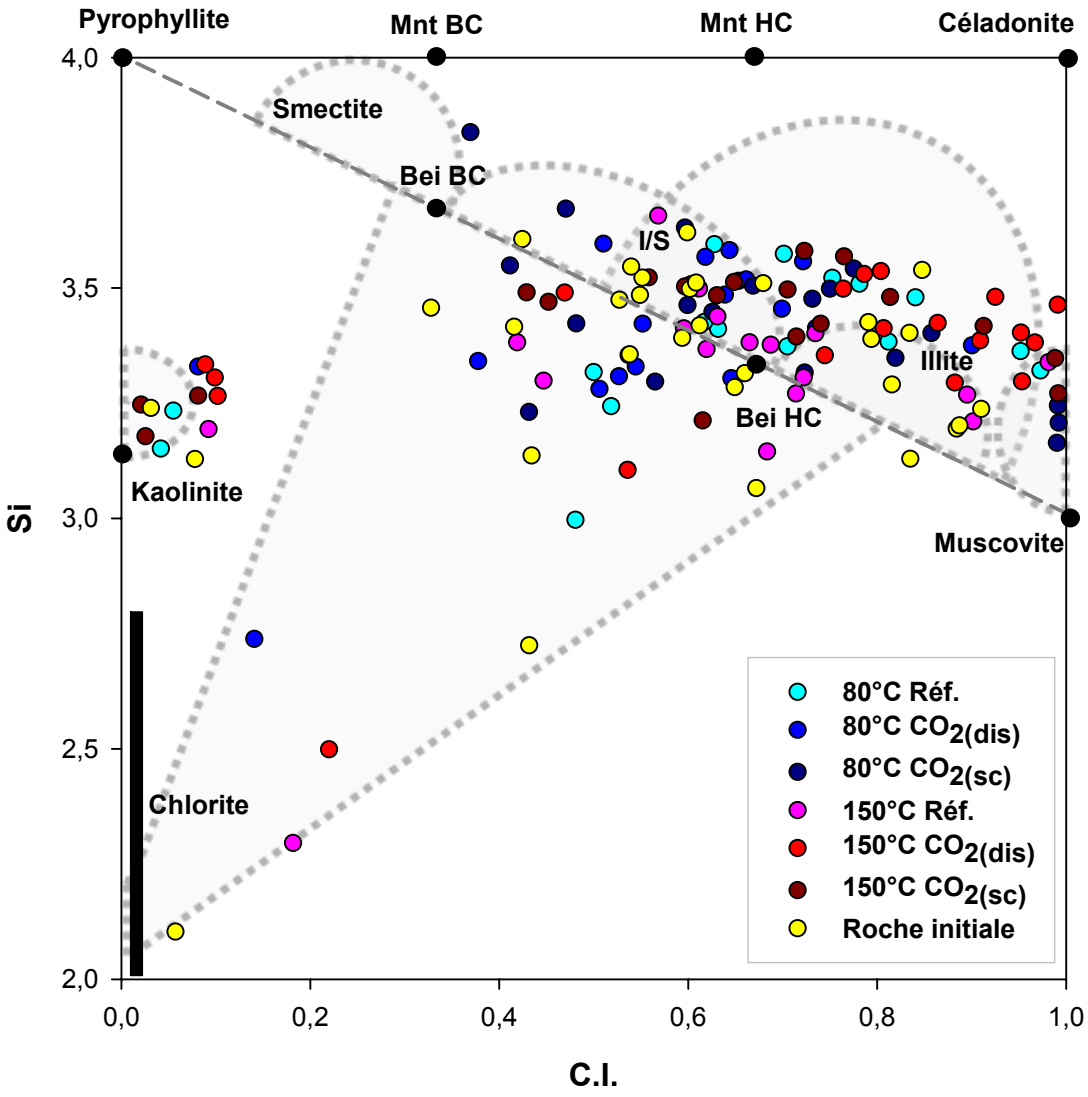

Figure V.19 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Dans le diagramme de Velde (Figure V.20), nous observons la présence des interstratifiés illite-chlorite-smectite pour toutes les expérimentations avec, pour certaines, des feuillets plus ou moins riches en chlorite. Pour la plupart des expérimentations la majorité des analyses se disperse dans le domaine des interstratifiés illite-smectite et des illites. Nous remarquons cependant que les résultats de l'expérimentation à 150°C en domaine diphasique se regroupent autour du pôle muscovite. Comme dans le diagramme à 14 jours, de nombreuses analyses

indiquent la présence de phases illitiques à forte charge interfoliaire et riche en silicium. Elles sont regroupées le long de l'axe muscovite-céladonite et ont plus de 50% de MR^3.

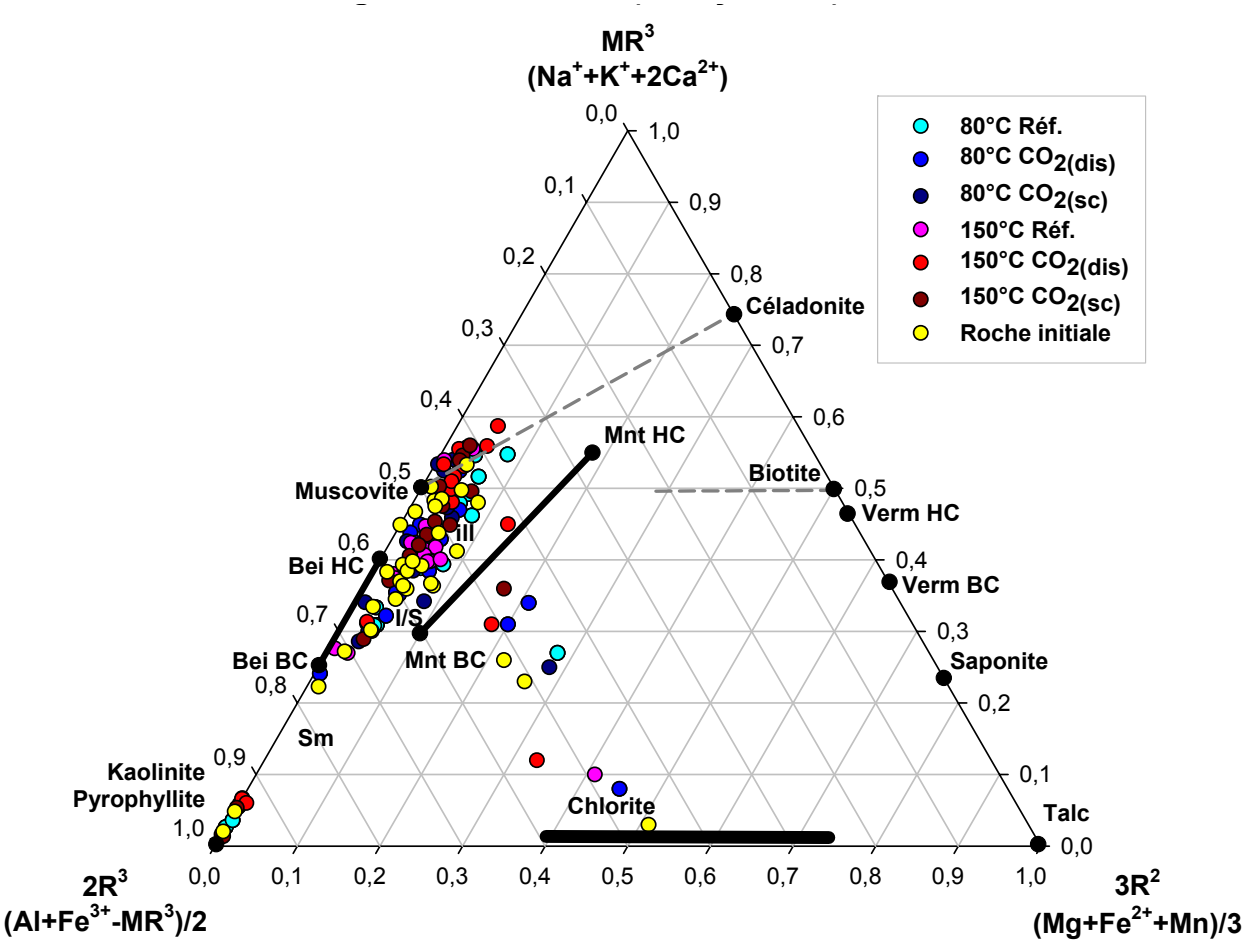

Figure V.20 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; Ill = illite ; Sm = smectite.

Dans le diagramme triangulaire de Meunier et Velde (Figure V.21), nous observons la même dispersion des phyllosilicates que pour les expérimentations à 14 jours, principalement entre le pôle muscovite, smectite et céladonite. Les interstratifiés illite-chlorite-smectite riches en Mg et Fe en site octaédrique s'alignent entre les pôles céladonite et chlorite. Ces interstratifiés sont présents dans toutes les expérimentations. Certains points illitiques à forte charge octaédrique tendent aussi vers le pôle R^{2+} et peuvent se superposer avec les interstratifiés chloriteux dans ce

type de diagramme. Enfin, nous notons la présence de kaolinite dont les points d'analyse se regroupent sur le pôle 4Si.

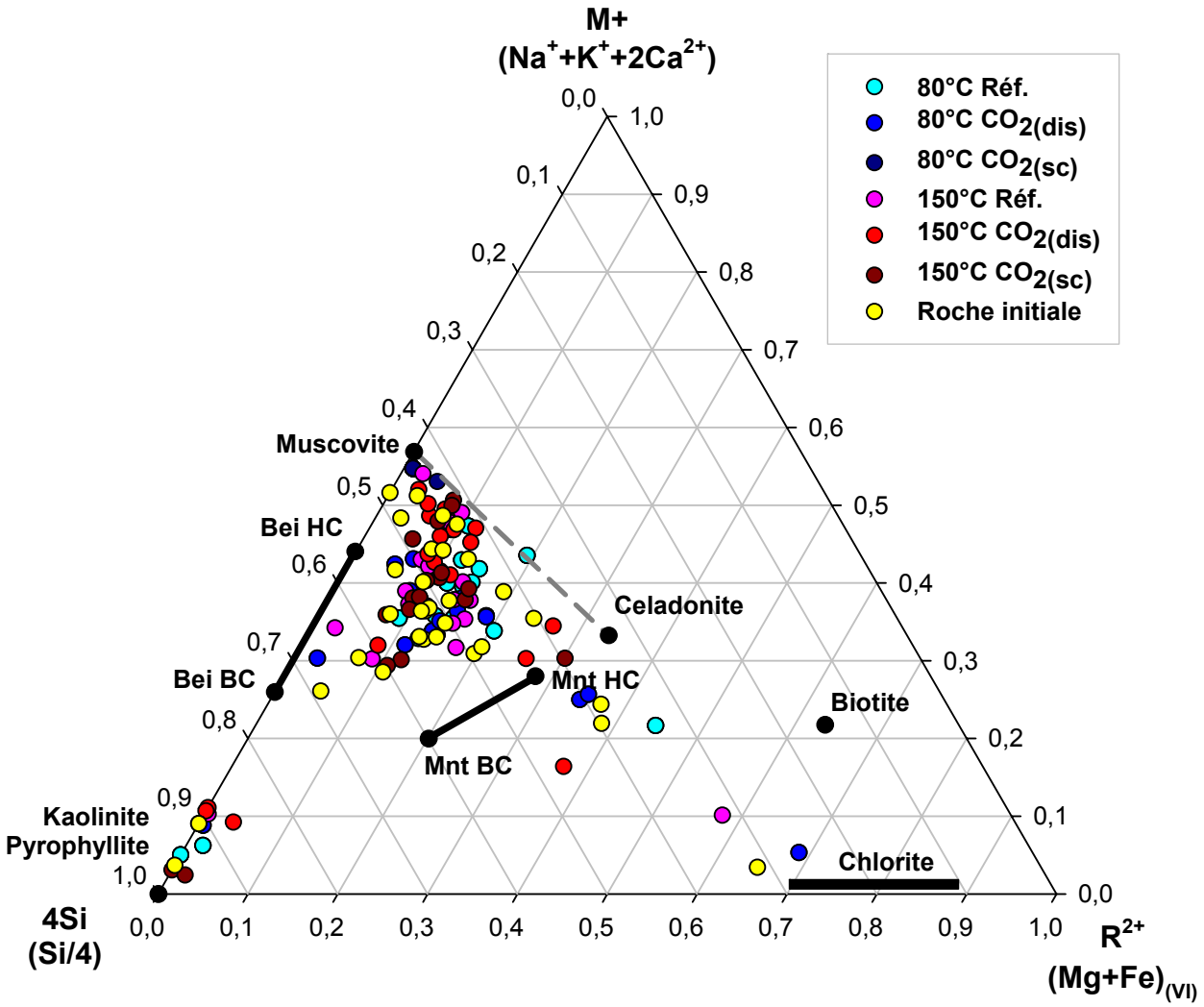

Figure V.21 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge.

L'observation des phyllosilicates du type 2:1 dans un diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Figure V.22) permet de caractériser plus précisément la nature des argiles observées après expérimentation. Nous observons la présence d'interstratifiés illite-smectite qui sont décalés vers la gauche du diagramme par rapport à la roche initiale, comme à 14 jours, pour les expérimentations à 150°C Réf.

et 150°C $CO_{2(dis)}$ principalement. Enfin, pour les expérimentations à 80°C $CO_{2(sc)}$ quelques points indiquent la présence de micas de type phengite.

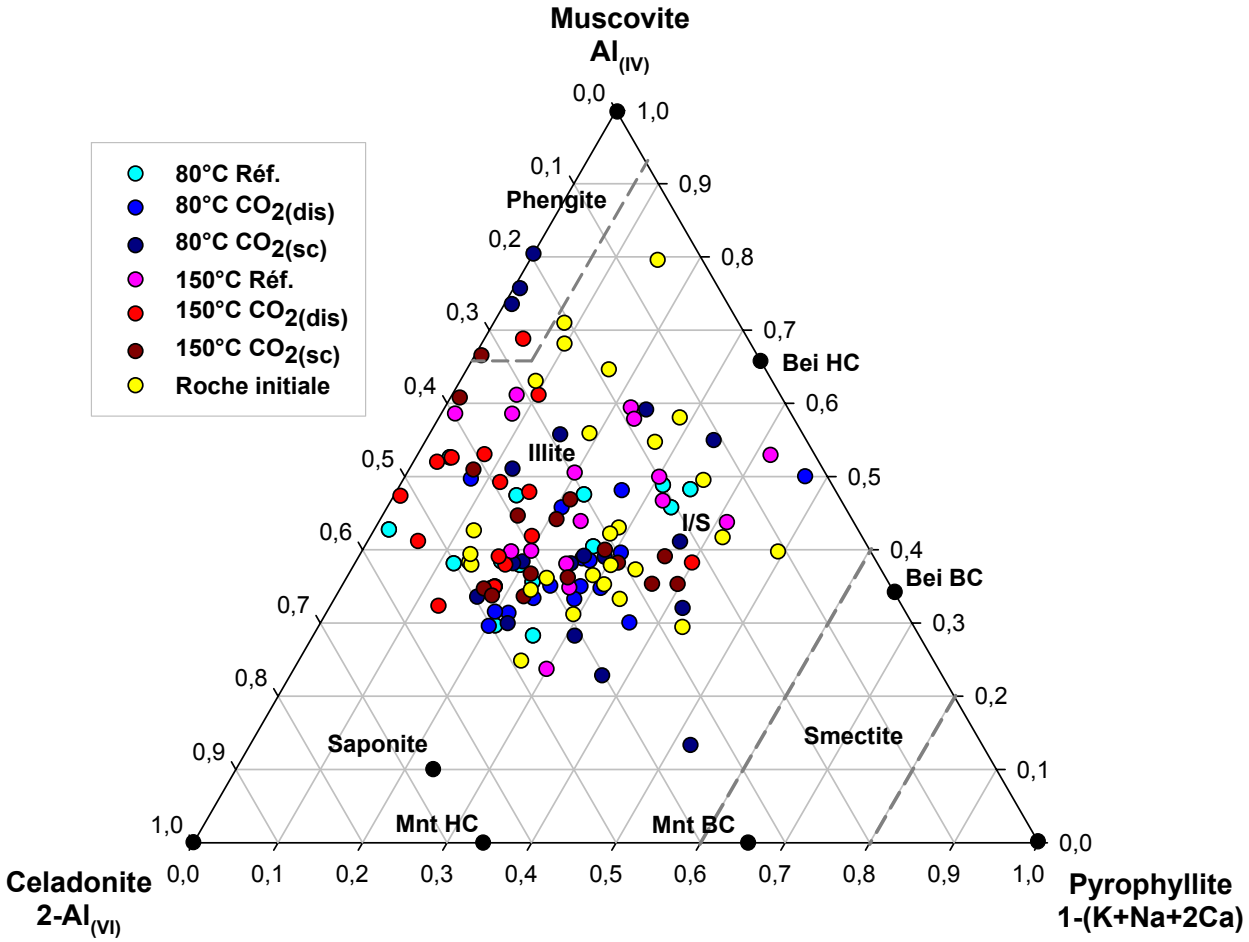

Figure V.22 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 1 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

c) Résultats des expérimentations sur 6 mois :

La figure V.23 présente les résultats obtenus après expérimentations sur 6 mois dans un diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.). La dispersion des points se situe principalement dans le domaine des interstratifiés illite-smectite. La phase illitique est moins bien représentée que dans les précédentes expérimentations sur

14 jours et 1 mois. Nous pouvons observer la présence pour toutes les expérimentations de phases d'interstratifiés à trois composants illite-chlorite-smectite mais pauvres en chlorite, la quantité de silicium étant pour la plupart des points supérieure à 3. La smectite n'a pas été observée contrairement à la kaolinite et la muscovite. Enfin, un grand nombre de points sont regroupés dans le domaine situé au dessus du domaine des illites (Zone VIII) quel que soit le type d'expérimentation.

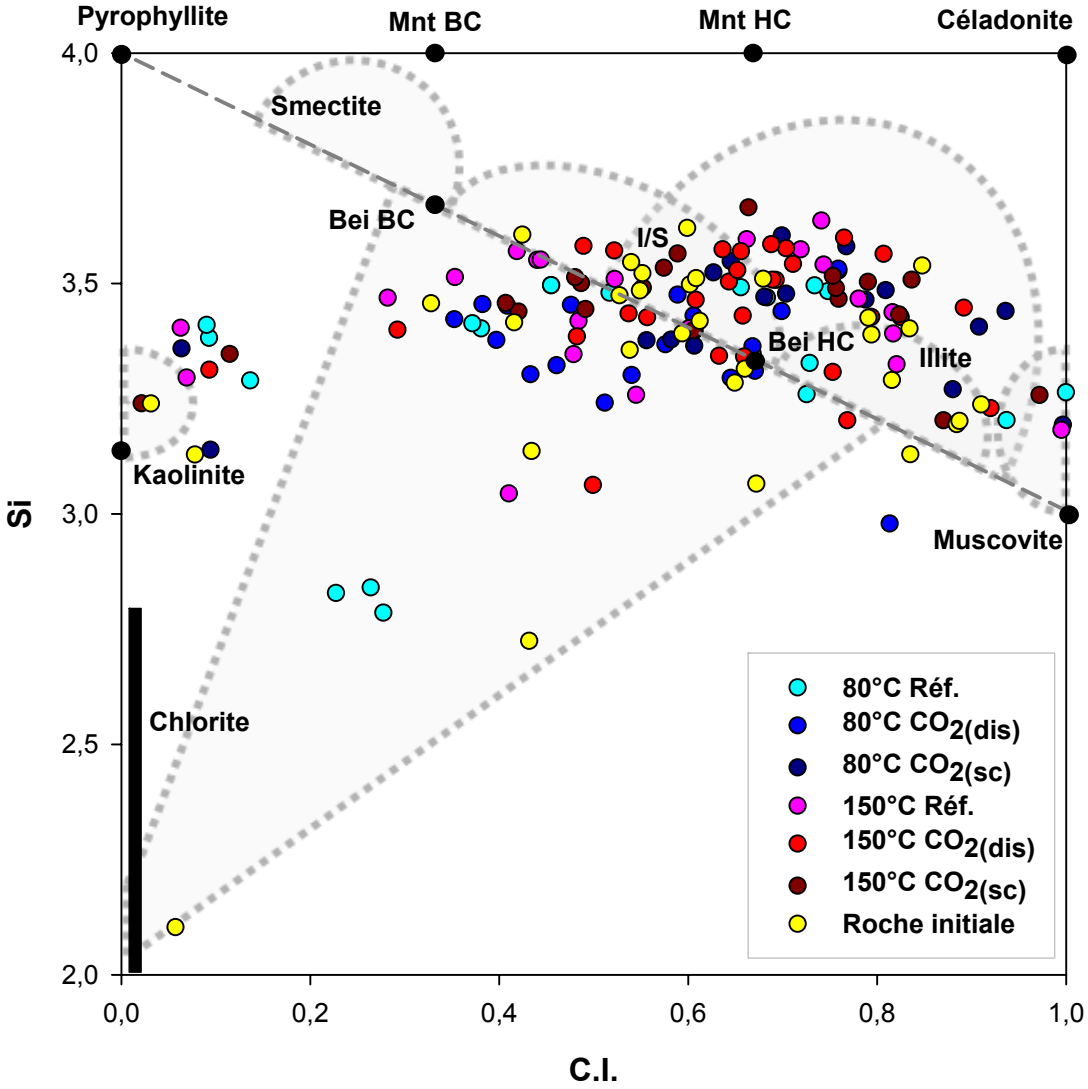

Figure V.23 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Dans le diagramme de Velde (Figure V.24), nous observons la présence des interstratifiés illite-chlorite-smectite pour la plupart des expérimentations, sauf pour 150°C $CO_{2(sc)}$. Seuls les interstratifiés observés dans l'expérimentation 80°C Réf. semblent riches en feuillets de chlorite. La dispersion des analyses le long de l'axe smectite-muscovite témoigne de la grande variabilité de la composition des feuillets des interstratifiés dans ces argiles. Cependant, il semble qu'une certaine tendance ressorte de ce diagramme. Les analyses des expérimentations à 80°C Réf., 80°C $CO_{2(dis)}$ et 150°C Réf. sont en majorité décalées vers le pôle smectite (interstratifiés plus riches en feuillets smectitiques) par rapport aux autres expérimentations.

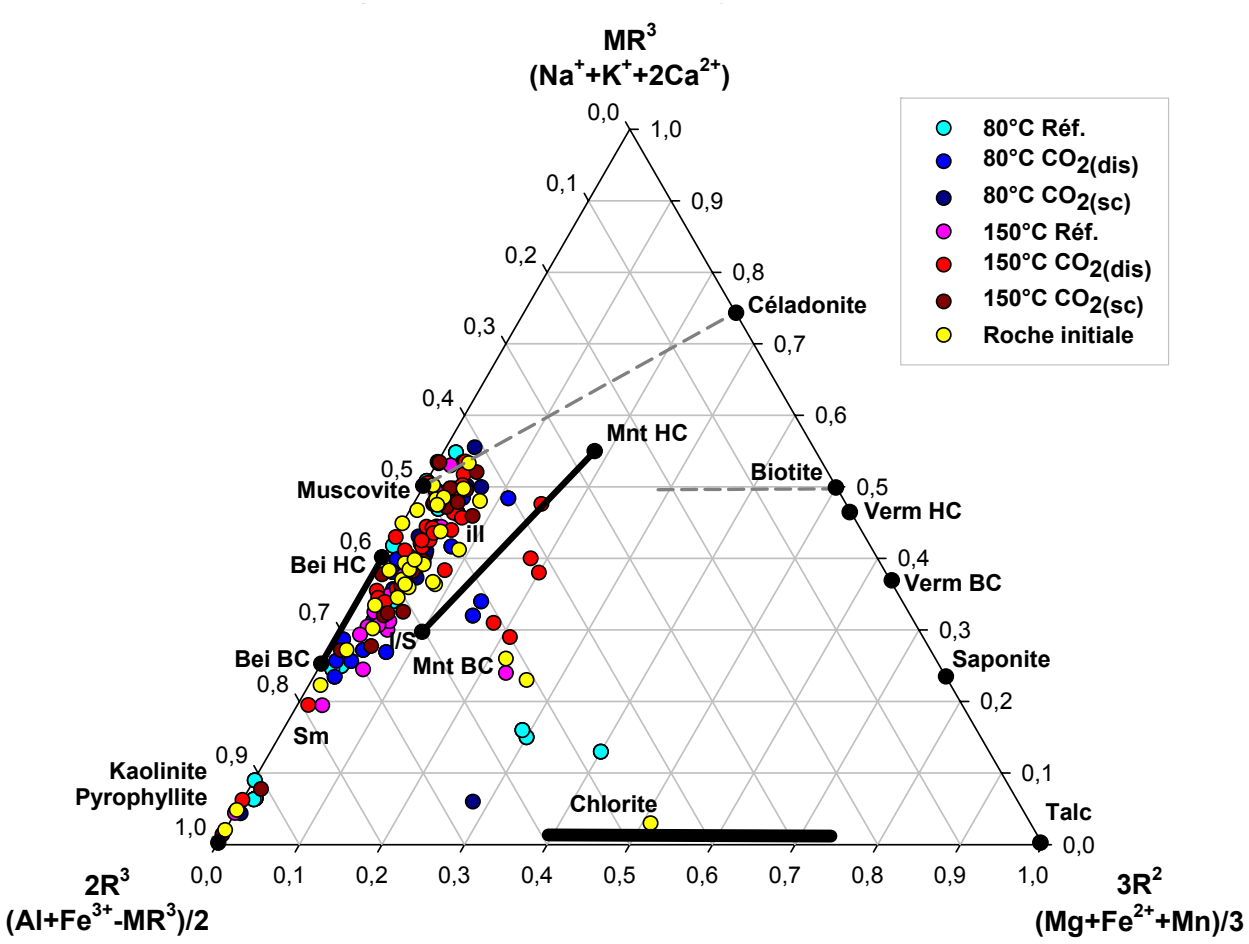

Figure V.24 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf pour la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; ill = illite ; Sm = smectite.

Dans le diagramme triangulaire de Meunier et Velde (Figure V.25), cette dispersion est toujours observable entre les pôles muscovite, céladonite et smectite. Les interstratifiés illite-chlorite-smectite ne ressortent pas bien, comme dans le diagramme de Velde, de par leur faible teneur en feuillets chloriteux et ils ne sont pas présents dans toutes les expérimentations. Les illites à forte charge octaédrique observées dans les diagrammes à 14 jours et 1 mois ne sont pas aussi abondantes dans le diagramme à 6 mois, mais elles sont présentes pour toutes les expérimentations. La kaolinite est toujours présente autour du pôle 4Si.

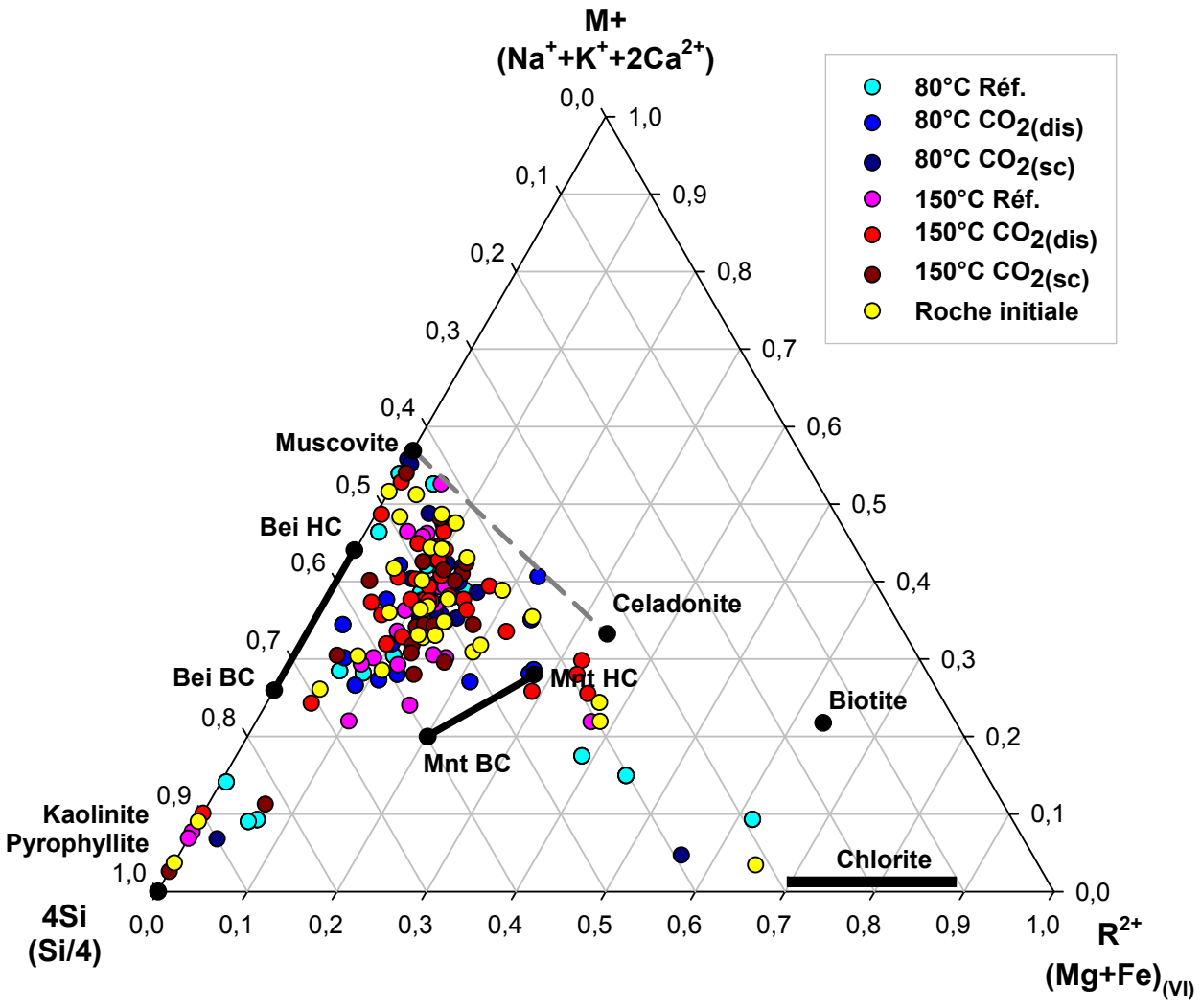

Figure V.25 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge.

Dans le diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Figure V.26), les phyllosilicates du type 2:1 se dispersent dans les zones à interstratifiés illite-smectite et à illite. Deux tendances sont observables avec tout d'abord un regroupement des interstratifiés autour des points de la roche initiale pour les expérimentations à 150°C et à 80°C $CO_{2(sc)}$. La deuxième tendance, très légère, est un regroupement des points vers la droite du diagramme, vers l'axe muscovite-pyrophyllite, principalement pour les expérimentations à 80°C Réf. et 80°C $CO_{2(dis)}$. Enfin, quelques points se situent dans la zone des phengites comme pour les expérimentations à 14 jours et à 1 mois.

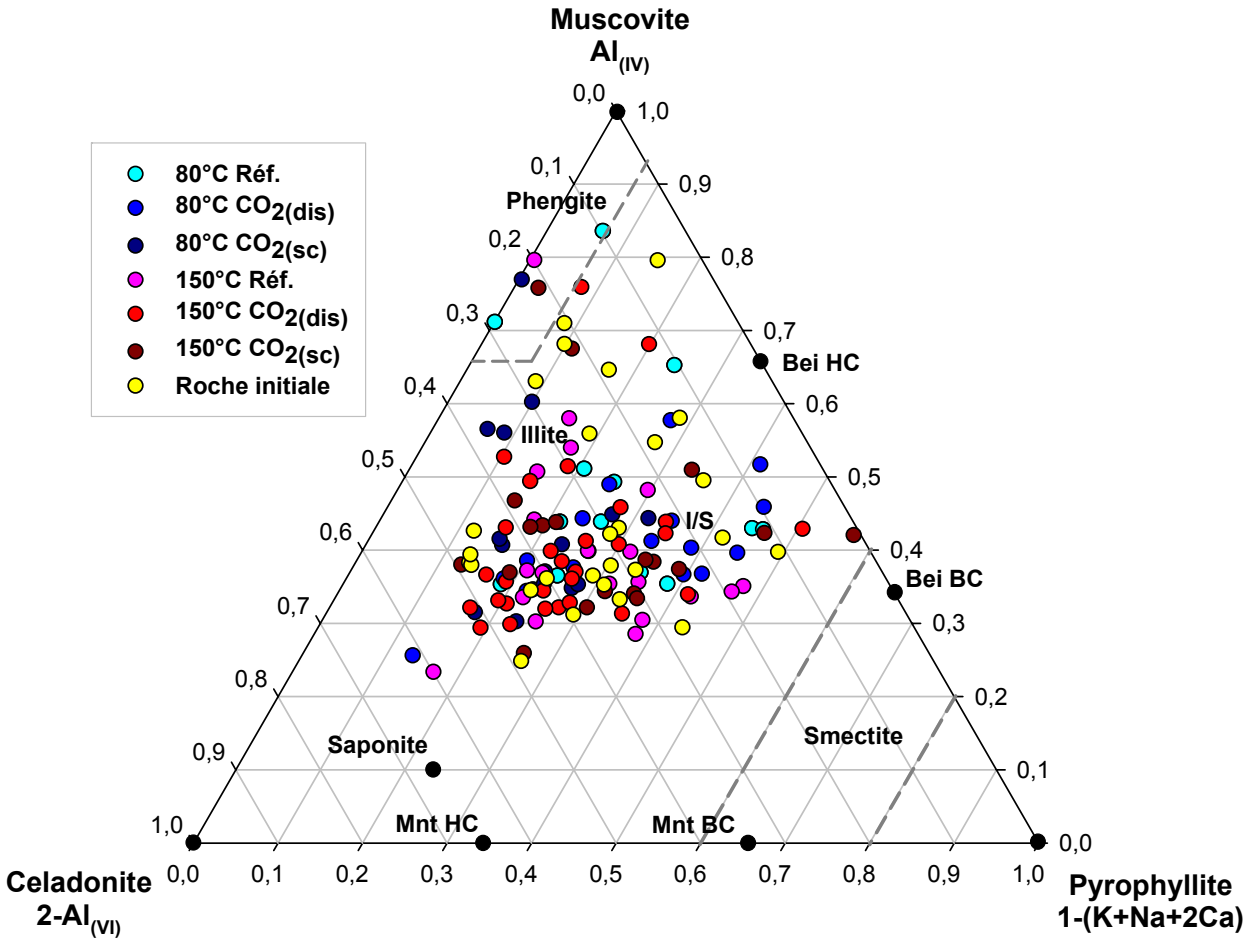

Figure V.26 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience sur 6 mois. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

d) Résultats obtenus sur les carbonates :

Quelques phases carbonatées propres (non contaminées par des argiles) ont été analysées au MET sur roche totale. Les proportions de Calcites et de Dolomites dans la roche initiale semblent être conservées après expérience comme le montre le diagramme Ca vs. Fe+Mn vs. Mg (Figure V.27). Les résultats à 14 jours, 1 mois et 6 mois ont été regroupés pour plus de clarté. Toutefois, nous voyons plus de points après expérimentation dans le domaine des dolomites ferrifères.

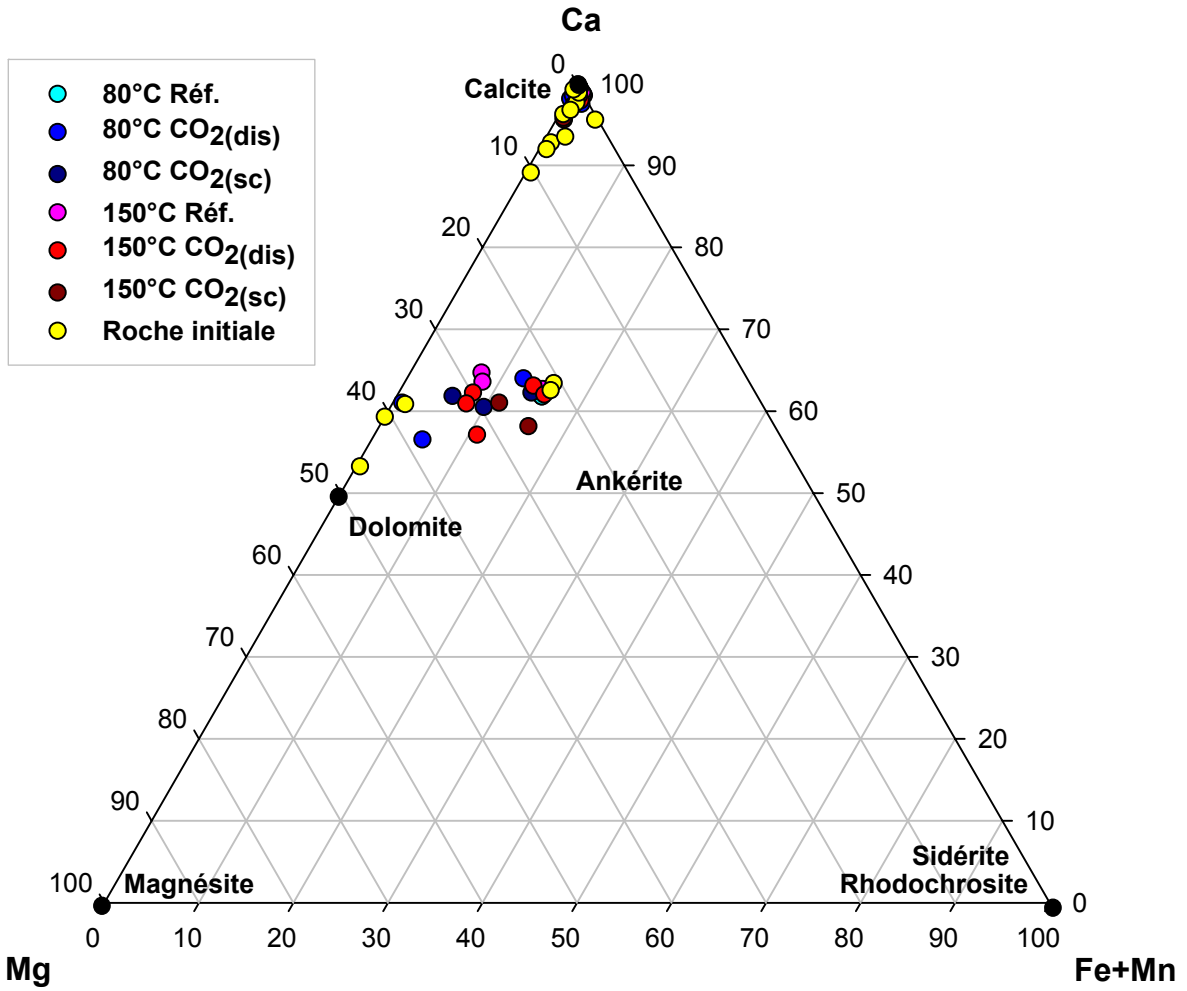

Figure V.27 : Diagramme triangulaire Calcium vs. Fer+Manganèse vs. Magnésium des analyses MET des carbonates observés dans les échantillons avant et après expérimentation. Les résultats à 14 jours, 1 mois et 6 mois sont regroupés.

Une proportion importante de calcites ressort dans toutes les expérimentations. Les autres carbonates, moins nombreux, se répartissent dans une gamme de composition allant des dolomites pure (Ca et Mg) jusqu'à des dolomites plus ferrifères, vers le domaine des ankérites (Ca, Mg et Fe). Il est difficile de décrire une évolution significative de la nature des carbonates dans ces expérimentations.

Seule l'observation de carbonates de calcium en forme de bâtonnets, aragonite, est notable dans l'expérience sur 14 jours à 150°C et 150 bar en présence de CO_2 supercritique (Figure V.28). L'aragonite est le polymorphe de haute pression et haute température du carbonate de calcium, mais on le retrouve aussi en surface (coquilles carbonatées, karsts…) (Johnsen, 2006).

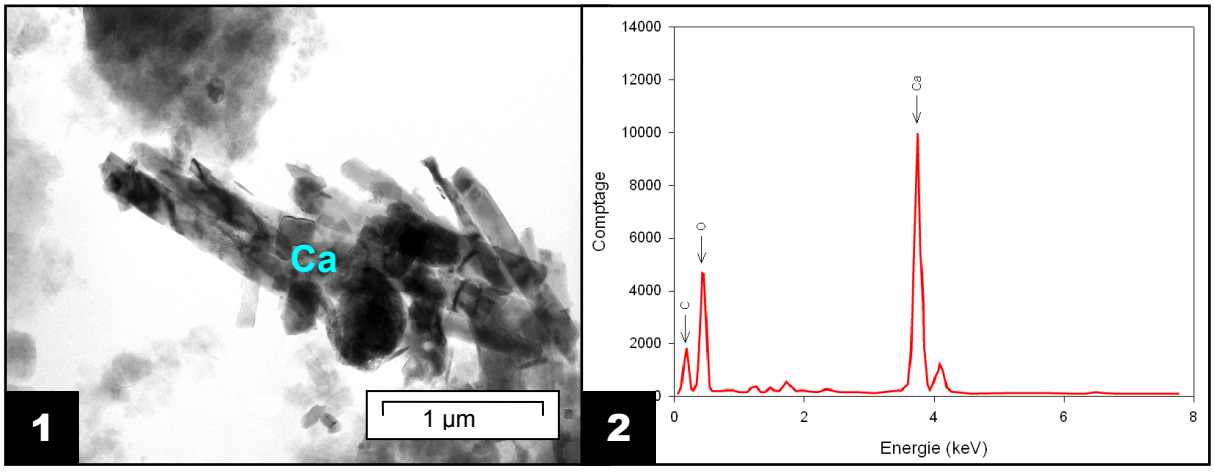

Figure V.28 : Image MET (1) et spectre EDX (2) d'aragonites observables dans l'expérimentation sur 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique à CO_2 supercritique. Ca = carbonate de calcium.

Les expérimentations réalisées dans des capsules en or, sur la marne argileuse de Bure sous forme de poudre, ont permis la multiplication des conditions expérimentales et l'exacerbation des réactivités physico-chimiques potentielles. Cependant, en travaillant avec de petites quantités de poudre et d'eau, le nombre d'analyses effectuables reste limité et ne permet pas de réaliser une caractérisation complète des échantillons d'eau et de roche. Pour pallier à ce manque de données, une expérimentation sur une quantité de roche plus importante a été réalisée dans un autoclave à gros volume.

1.2 Expérimentations sur fragments en autoclave de 250 cm^3

1.2.1 Principe expérimental

L'autoclave utilisé est un autoclave à pression de gaz Parr Instrument® d'une contenance de 250 cm^3 (Figure V.29). Ce dispositif permet d'atteindre une pression maximum de 345 bar et une température de 360°C. L'étanchéité est assurée par un joint plat en « graphoil » supportant une température maximum de 350°C et une pression de 420 bar. La roche et l'eau sont placées dans l'autoclave puis le dioxyde de carbone est injecté à partir d'une bouteille de CO_2 positionnée tête en bas, afin d'assurer un pompage de CO_2 liquide (Figure V.30). Le CO_2 dans l'autoclave est alors à l'équilibre avec la pression de la bouteille de gaz (58,5 bar à 20°C). La pression est ajustée jusqu'à 170 bar avec une pompe à CO_2 connectée sur un circuit d'air comprimé de 6 à 7 bar de pression (Figure V.29). La montée en température est assurée par un four annulaire qui permet d'obtenir une température homogène dans tout l'autoclave. Lors de la chauffe, la pression dans l'autoclave est contrôlée par la pression du gaz qui augmente et une vanne de fuite permet de stabiliser cette pression. Le four est régulé par une station de régulation elle-même pilotée par ordinateur. Enfin, un manomètre et un thermocouple permettent l'enregistrement de la pression et de la température au cours du temps.



Figure V.29 : Photographies de l'autoclave Parr Instrument® avec sa station de régulation (1) et de la pompe d'injection de CO_2 (2).

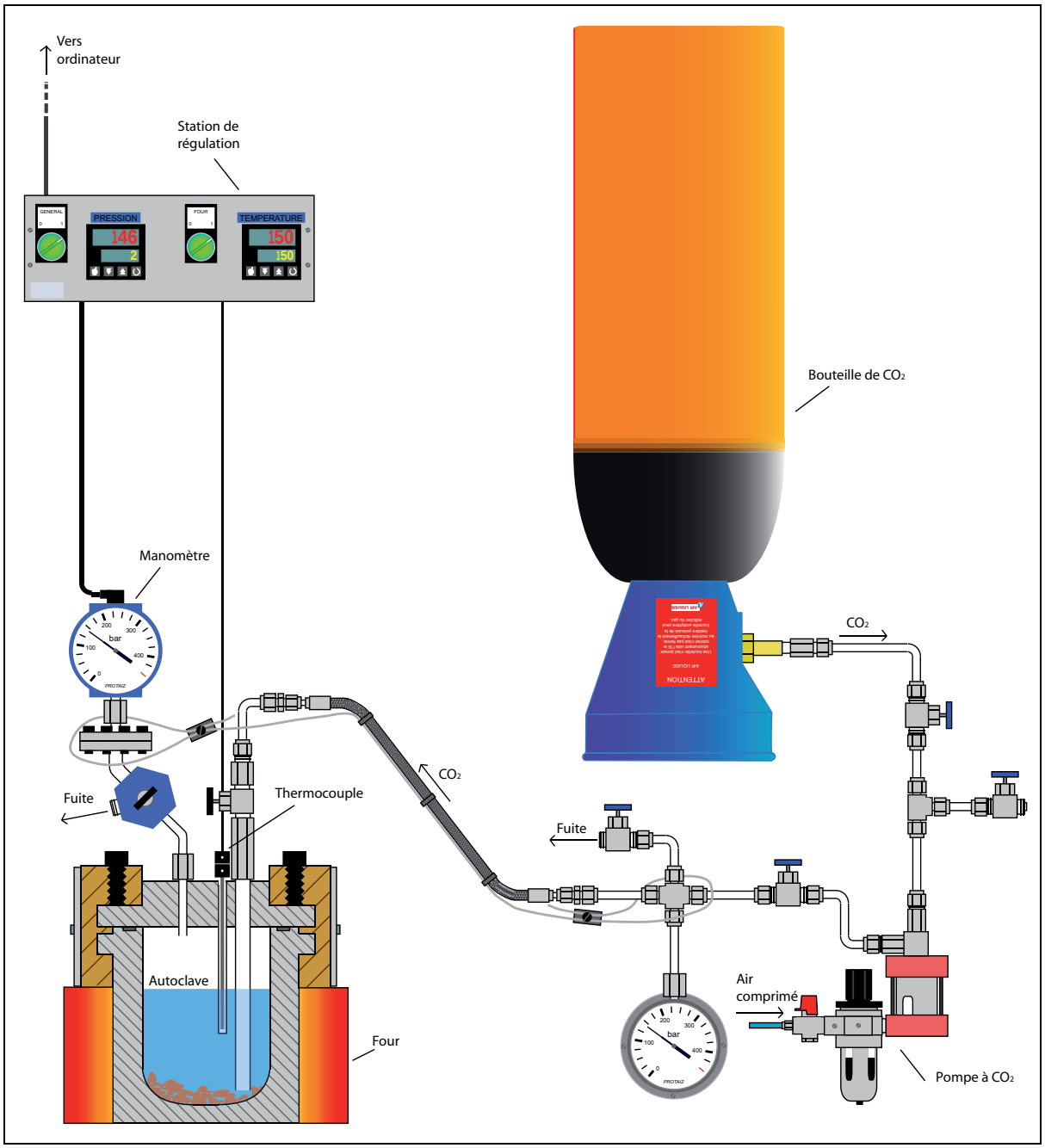

Figure V.30 : Description du montage expérimental. Le CO_2 provenant d'une bouteille est injecté dans l'autoclave via une pompe alimentée par de l'air comprimé. L'autoclave est relié à une station de régulation puis à un ordinateur qui enregistre chaque minute la pression et la température dans l'autoclave.

A la fin de l'expérience, la vanne de fuite est ouverte très lentement de façon à évacuer le dioxyde de carbone présent dans l'autoclave. Une fois revenu à pression atmosphérique, l'autoclave est plongé dans de l'eau froide à environ 14°C (eau du

robinet) pendant une demi-heure. Après ouverture de l'autoclave, les échantillons de roche et l'eau sont récupérés pour les analyses.

1.2.2 Conditions expérimentales

Une seule expérience à été menée à 150°C et 150 bars pendant 43 jours dans cet autoclave. L'expérimentation mettait en contact 40 g de roche en fragments millimétriques à centimétriques avec 100 mL d'eau expérimentale équilibrée avec la roche, sous pression de CO_2. La montée en pression et en température de l'autoclave a duré environ 2h et les variations de pressions observées ont été provoquées par l'ouverture régulière de la vanne de fuite afin de réguler la pression (Figure V.31). La pression a été maintenue à 200 bar dans un premier temps pour permettre la solubilisation du CO_2 dans l'eau.

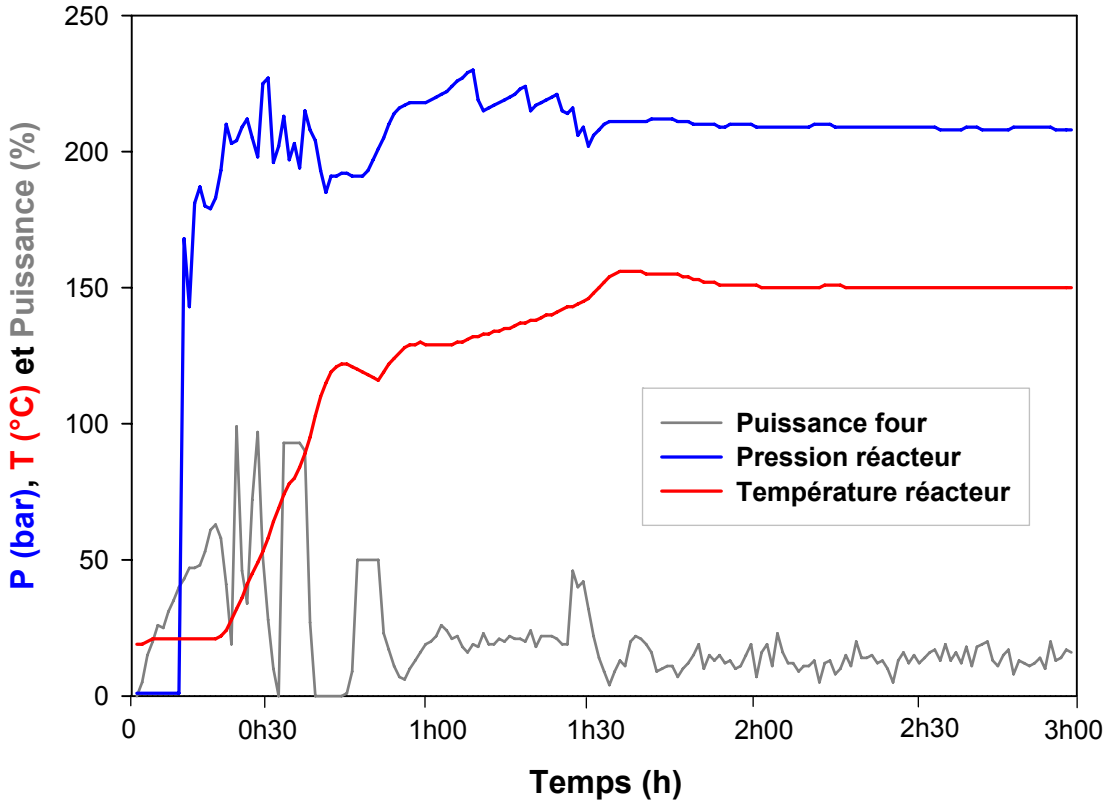

Figure V.31 : Suivi en pression et température de l'enceinte de l'autoclave dans les trois premières heures. La puissance du four est pilotée par ordinateur de façon à atteindre le plus rapidement possible la température de consigne de l'utilisateur (150°C).

Au bout de trois jours, la vanne de fuite a été ouverte afin de descendre la pression au niveau des conditions expérimentales voulues, c'est-à-dire, environ 150 bar (Figure V.32). La solubilisation est considérée comme terminée et notre système à l'équilibre. En observant l'évolution de la température et de la pression au sein de l'autoclave tout au long de l'expérimentation, nous pouvons voir une diminution de la pression à partir du neuvième jour qui s'atténue vers la fin de l'expérimentation tandis que la température, régulée par la station de régulation, reste constante.

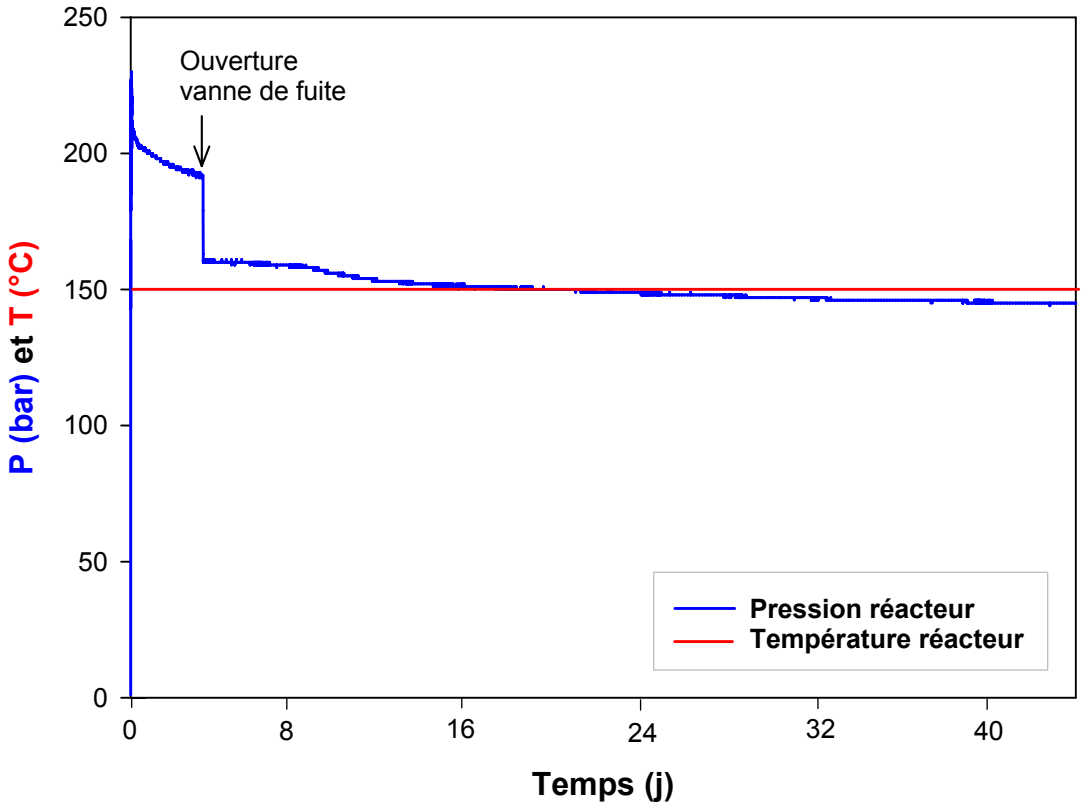

Figure V.32 : Suivi en pression et température de l'enceinte de l'autoclave tout au long de l'expérimentation. Au bout de 3 jours, la vanne de fuite est ouverte pour atteindre 160 bar. Le système est alors considéré en équilibre, la solubilisation du CO_2 est terminée.

L'enregistrement de la pression montre un premier palier (après ouverture de la vanne de fuite) puis une décroissance régulière (Figure V.32). La diminution de la pression au cours de l'expérimentation peut traduire une consommation (réaction de carbonatation…), une solubilisation du CO_2 dans l'eau et son adsorption sur la roche ou une fuite de dioxyde de carbone de l'autoclave (cf. §VI).

1.2.3 Analyse des échantillons après expérience

A la sortie de l'autoclave, les fragments de roche étaient de couleur « rouge brique » presque sur la totalité de la surface des fragments (Figure V.33).

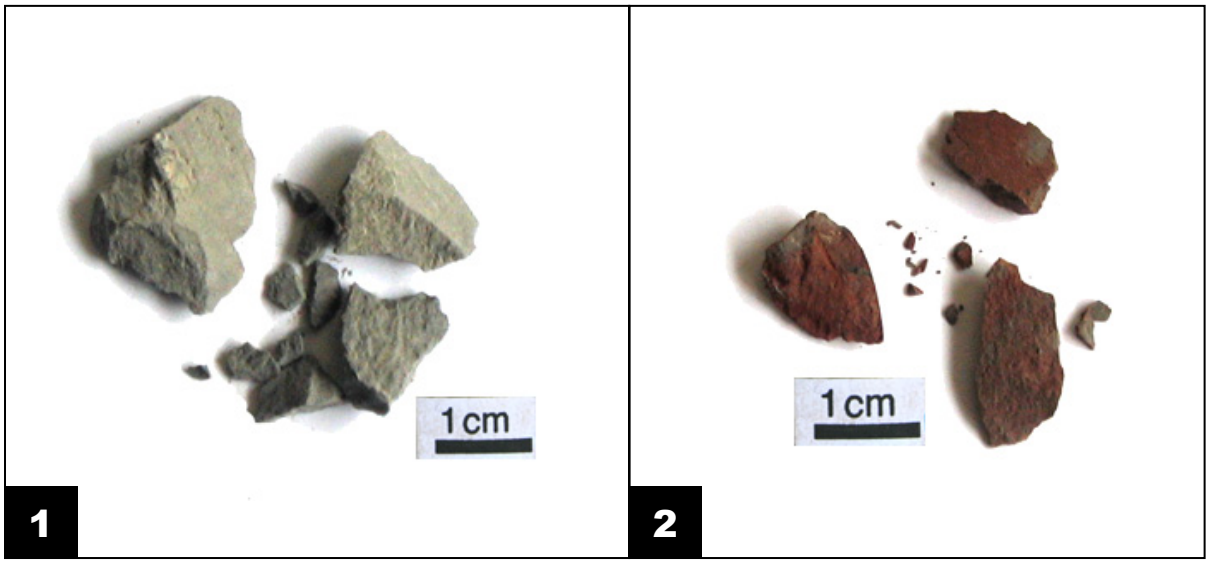

Figure V.33 : Photo des échantillons avant (1) et après expérience en autoclave (2).

Cette teinte rougeâtre est certainement caractéristique de la présence d'oxydes de fer sur la surface des échantillons. De plus, les fragments de marnes argileuses de Bure semblent être fragilisés, plus friables que les fragments sains. L'eau expérimentale était aussi de couleur rougeâtre à la sortie mais cette coloration a disparu lorsque l'eau a été filtrée à 0,2 µm pour les analyses.

Enfin, un petit précipité de couleur blanchâtre, en forme de galette d'environ 2 mm de diamètre, a été prélevé sur le bord de l'autoclave, à l'interface eau-gaz.

1.2.3.1 Analyse de l'eau expérimentale

A l'ouverture de l'autoclave, l'eau a été récupérée séparément de la roche et filtrée a 0,2 µm afin d'être analysée et de comparer sa composition à celle de l'eau initiale. Le tableau V.5 présente les résultats des analyses totales des principaux cations dans l'eau, avant et après expérimentation, ainsi que le pourcentage

d'augmentation ou de diminution de ces cations dans l'eau finale par rapport à l'eau initiale.

Exp.	Si	Fe	Mn*	Mg	Ca	Na	K	Al*
Initial	*27,748*	*<LD*	*5,228*	*40,808*	*129,682*	*45,707*	*58,337*	*<LD*
Final	*74,204*	*<LD*	*<LD*	*80,422*	*51,032*	*252,186*	*114,443*	*<LD*

Tableau V.5 : Analyses chimiques sur les cations majeurs de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. *L'aluminium et le manganèse sont exprimés en µg/L. LD = limite de détection.

Les résultats indiquent une forte augmentation de la teneur en silicium, sodium, potassium et magnésium dans l'eau après expérimentation de respectivement 170%, 450%, 100% et 100%. Parallèlement à cette augmentation, nous observons une diminution importante de la proportion en calcium dans l'eau d'environ 60%. La disparition totale du manganèse n'est pas significative car la teneur en manganèse dans l'eau initiale était déjà très faible (de l'ordre du µg/L). Il est à noter l'absence de fer et d'aluminium dans l'eau que ce soit avant ou après expérimentation.

Le tableau V.6 présente les résultats des analyses des anions dans l'eau avant et après expérimentation. Les données correspondent aux analyses brutes pour les fluorures, les chlorures, les nitrates, les phosphates et les sulfates. Pour les hydrogénocarbonates, les analyses n'ont pas été réalisées donc les concentrations ont été recalculées afin d'obtenir la neutralité électrique de l'eau.

Exp.	F^-	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	HCO_3^- *
Initial	*0,5*	*53,7*	*0,2*	*0*	*431,4*	*204,3*
Final	*4,3*	*93,2*	*0*	*0*	*250,1*	*955,6*

Tableau V.6 : Analyses chimiques sur les anions de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. *Recalculé d'après la neutralité électrique de l'eau.

Les résultats montrent une forte augmentation du chlore, certainement due au phénomène d'évaporation lors du dégazage de l'autoclave en fin d'expérience. Nous pouvons aussi noter une diminution des sulfates et une augmentation des hydrogénocarbonates.

Au niveau des éléments traces, nous observons principalement une perte de cuivre et zinc (Tableau V.7). En parallèle, nous pouvons voir une augmentation de la concentration en nickel, rubidium et strontium. Le rubidium et le strontium sont des éléments traces traditionnellement associés aux argiles et aux carbonates respectivement. Le nickel provient certainement d'une contamination par l'autoclave.

Exp.	Cu	Ni	Rb	Sr	Zn
Initial	*11,180*	*7,003*	*17,206*	*3886,707*	*29,201*
Final	*2,036*	*107,016*	*68,594*	*7711,274*	*2,336*

Tableau V.7 : Analyses chimiques sur les éléments traces de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en µg/L.

1.2.3.2 Analyse du précipité

Afin de déterminer la nature des minéraux constitutifs du précipité blanc, une étude au MEB a été réalisée dans un premier temps. L'observation de la surface au MEB indique la présence d'une matrice constituée de silice amorphe et de carbonates de calcium (Figure V.34). La calcite semble former des amas de cristaux mal organisés et nous avons observé de petits cristaux de dolomites bien développés à la surface de la silice amorphe.

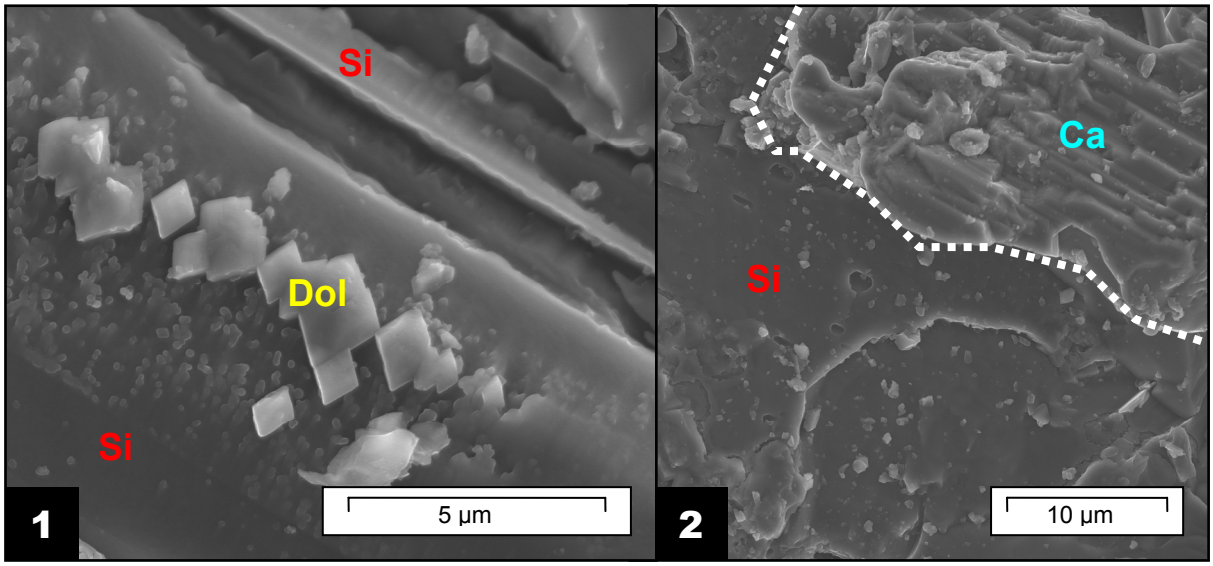

Figure V.34 : Photomicrographies du précipité obtenues au microscope électronique à balayage en mode secondaire. Ca = calcite ; Dol = dolomite ; Si = silice amorphe.

La figure V.35 présente les spectres EDX obtenus au MEB sur une dolomite et la silice amorphe. Le spectre réalisé sur la dolomite a permis d'obtenir une analyse quantitative indiquant que les dolomites sont constituées à 50% de calcium et 50% de magnésium. Le pic du silicium ressort sur le spectre de la dolomite de par la présence de la silice amorphe en arrière plan. Le spectre EDX qui a été réalisé directement sur la matrice siliceuse, indique bien une composition de silice amorphe pure SiO_2.

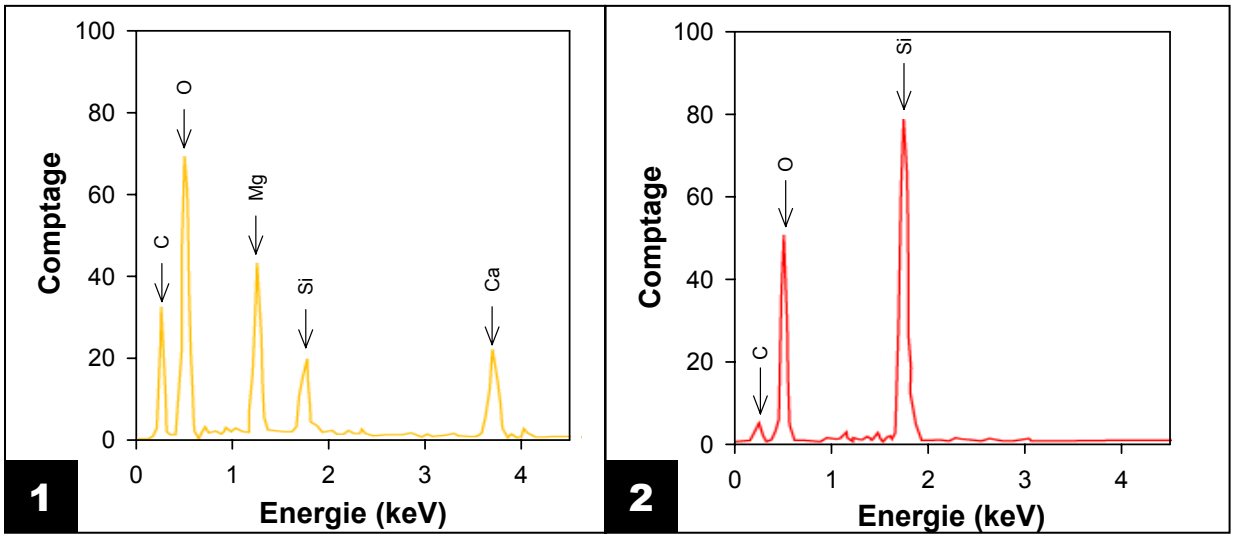

Figure V.35 : Spectres EDX obtenus lors de l'analyse du précipité au MEB. Spectre de la dolomite sur la silice (1) et spectre de la silice amorphe seule (2).

La figure V.36 présente les spectres Raman obtenus lors de l'analyse du précipité pour des nombres d'onde compris entre 150 et 1780 cm^{-1}.

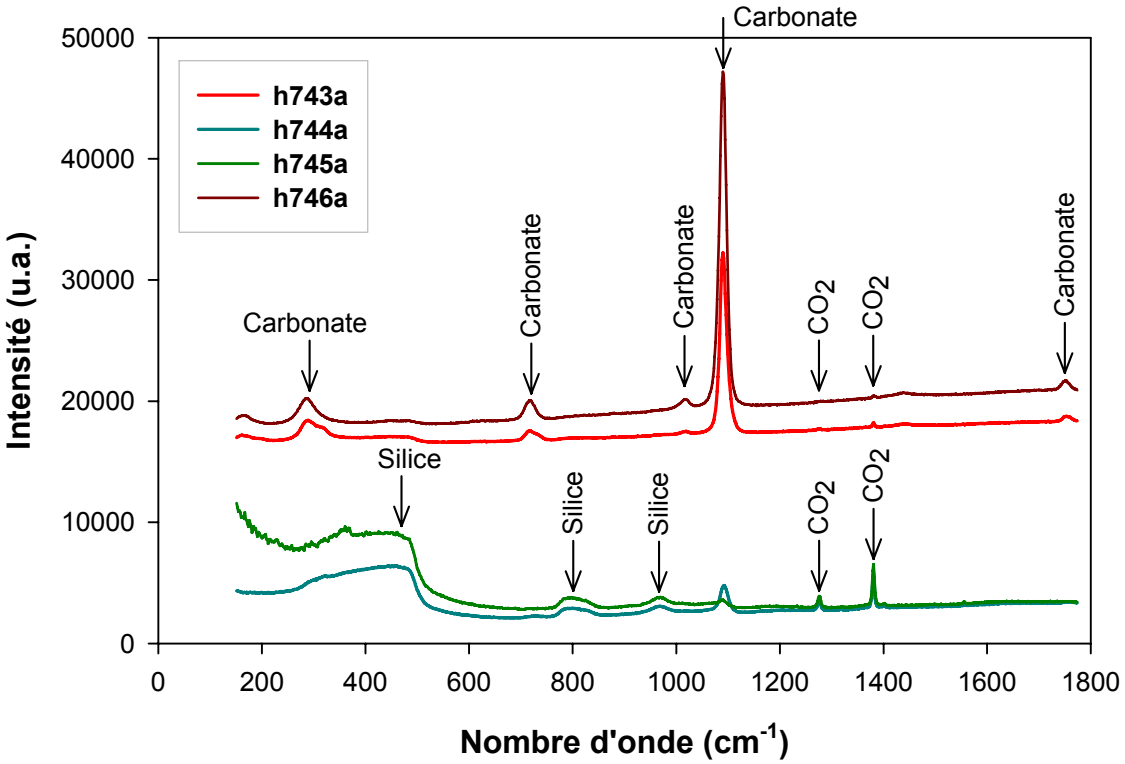

Figure V.36 : Spectres Raman obtenus lors de l'analyse du précipité pour des nombres d'onde compris entre 150 et 1780 cm^{-1}. Les spectres h744a et h745a indiquent la présence de silice amorphe tandis que les spectres h743a et h746a indiquent la présence de carbonates.

Les spectres h743a et h746a sont représentatifs des carbonates avec un pic très intense autour de 1090 cm^{-1} et les spectres h744a et h745a sont représentatifs de la silice amorphe avec la bande caractéristique de la silice autour de 500 cm^{-1}. Sur les spectres de la silice, il existe deux pics situés à 1285 et 1388 cm^{-1} qui indiquent la présence de dioxyde de carbone certainement adsorbé à la surface de la silice amorphe. Ces pics sont moins intenses sur les spectres des carbonates. Ils sont en fait dûs à la présence de la silice qui se superpose au spectre du carbonate.

La figure V.37 présente un zoom des spectres des carbonates pour des nombres d'onde compris entre 1070 et 1110 cm^{-1} comparés à ceux de la calcite et de la dolomite de référence. La calcite donne une raie principale à un nombre d'onde de 1085 cm^{-1} et la dolomite à un nombre d'onde de 1095 cm^{-1}. La raie principale des

deux carbonates observés dans l'échantillon se situe à un nombre d'onde intermédiaire (1090 cm^{-1}), et présente une largeur de pic à mi-hauteur importante par rapport aux pics de la calcite et de la dolomite. Les pics larges peuvent être représentatifs de phases mal cristallisées ou de l'étroite association de deux espèces chimiques comme la calcite et la dolomite.

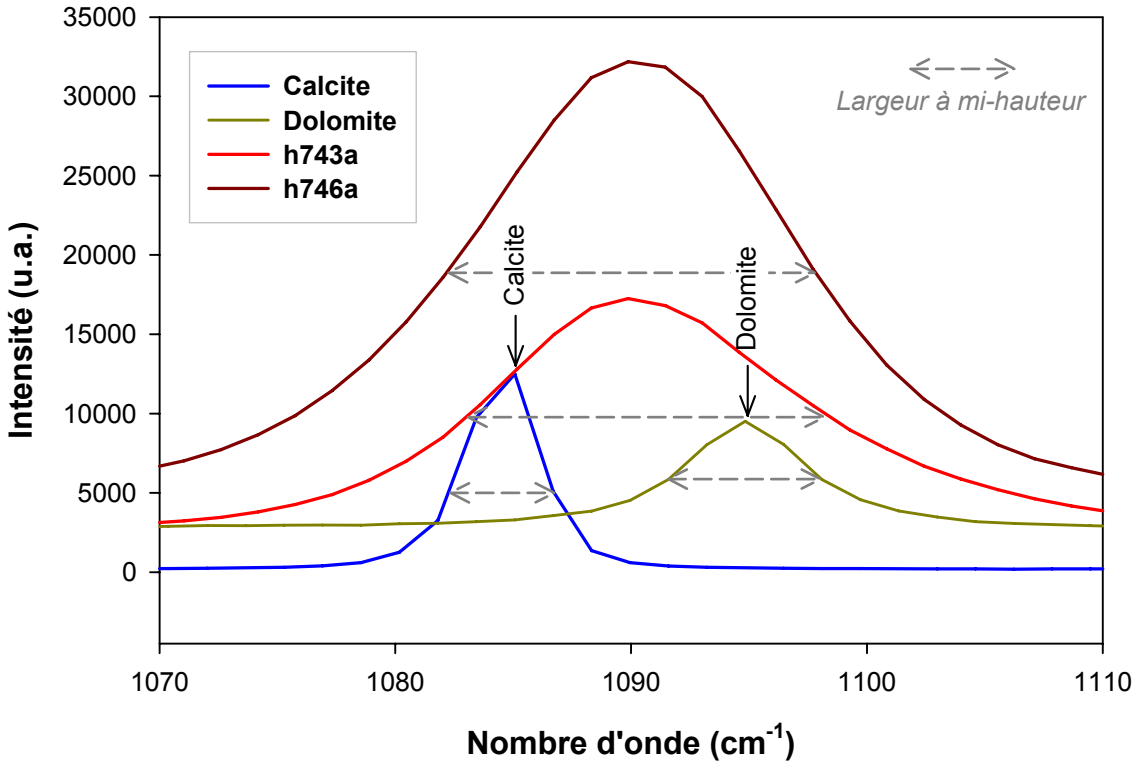

Figure V.37 : Spectres Raman des carbonates observés, comparés aux spectres de la calcite et de la dolomite pour des nombres d'onde compris entre 1070 et 1110 cm^{-1}.

1.2.3.3 Analyse des roches par DRX

Les fragments ont été réduits en poudre porphyrisée et analysés par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est comparé au diffractogramme de la roche avant expérimentation (Figure V.38). Les mêmes pics sont observables sur les deux diffractogrammes indiquant la présence des mêmes espèces minérales, c'est-à-dire calcite, quartz, chlorite, illite, dolomite, kaolinite, ankérite et pyrite. Il n'y a pas de nouveau pic sur le diffractogramme après expérimentation ce qui veut dire qu'il n'y a pas eu de formation d'une espèce minérale en assez grande quantité pour être

détectable par la méthode de diffraction des rayons X. Cependant, nous pouvons noter que si l'intensité de la plupart des pics est identique sur les deux diffractogrammes, le pic de la calcite semble être plus intense après expérimentation.

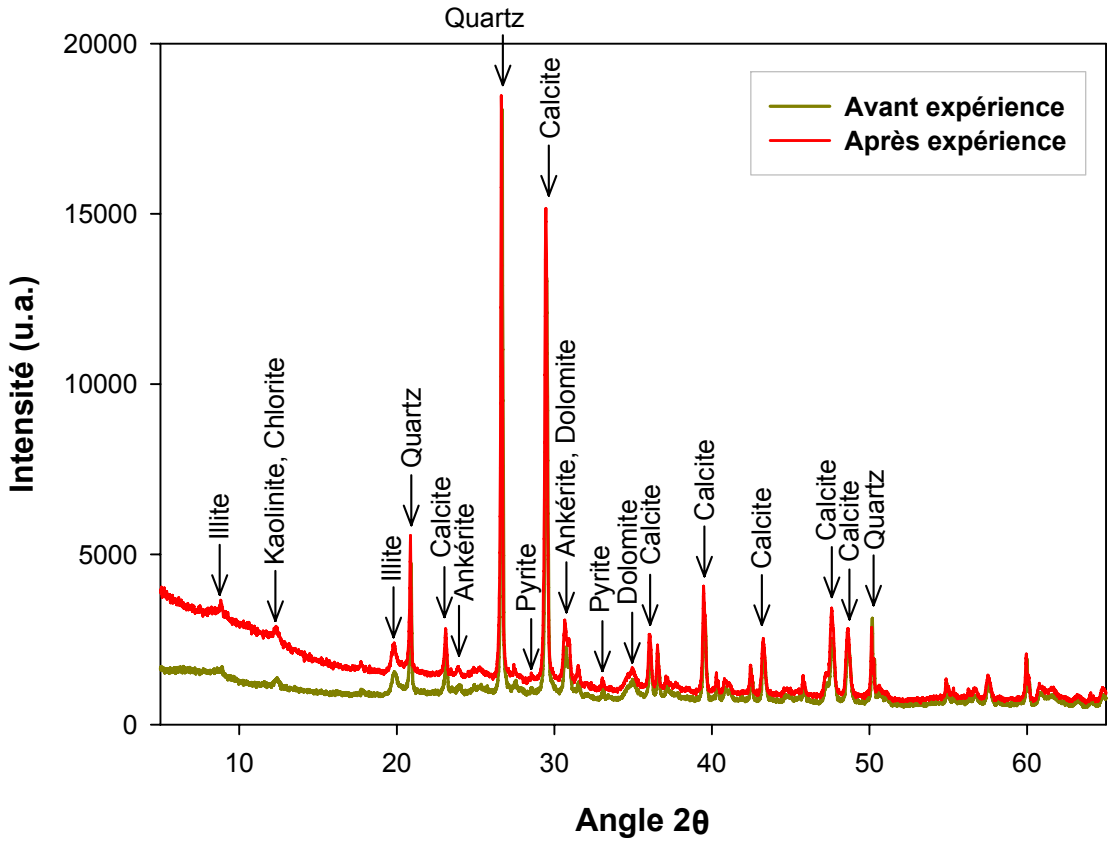

Figure V.38 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de EST16565 avant et après expérience.

La figure V.39 est un diffractogramme de rayons X obtenu sur la fraction fine des échantillons de Bure avant et après expérimentation en présence de CO_2. Les courbes présentent les mêmes pics indiquant la présence de minéraux identiques. Les intensités relativement différentes entre les deux échantillons sont dues à l'appareillage. L'analyse DRX sur la fraction fine indique la présence de l'illite et de la kaolinite, confirmée par la disparition du pic quand on chauffe la fraction fine à 550°C. Les interstratifiés ne gonflent toujours pas, indiquant une faible proportion de smectites par rapport aux illites et chlorites. Comme pour l'échantillon avant expérimentation, le pic de la chlorite ne disparait pas à 550°C. Il existe une bonne

homogénéité entre les deux échantillons avant et après expérimentation en présence de CO_2 qui présentent les mêmes pics de diffraction.

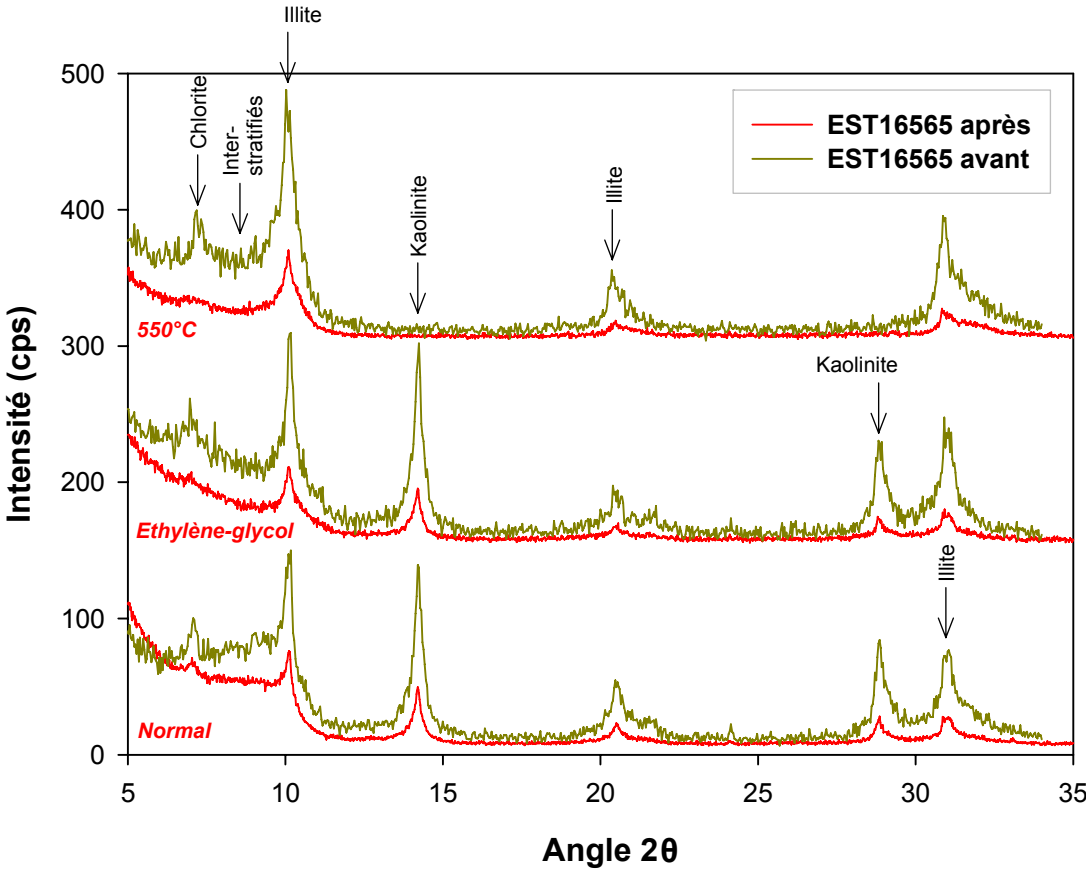

Figure V.39 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de Bure avant et après expérimentation. Il y a 3 séries de courbes : une série sur lame normale, une série à l'éthylène-glycol pour faire gonfler les argiles gonflantes et une série chauffée à 550°C pour discriminer la chlorite de la kaolinite qui disparait.

1.2.3.4 Analyse de la surface au MEB

Lors de l'observation de la surface des échantillons vieillis en présence de CO_2, une nouvelle phase cristalline est apparue, l'anhydrite, un sulfate anhydre de calcium $Ca(SO)_4$ de forme tabulaire et mal cristallisé (Figure V.40.1).

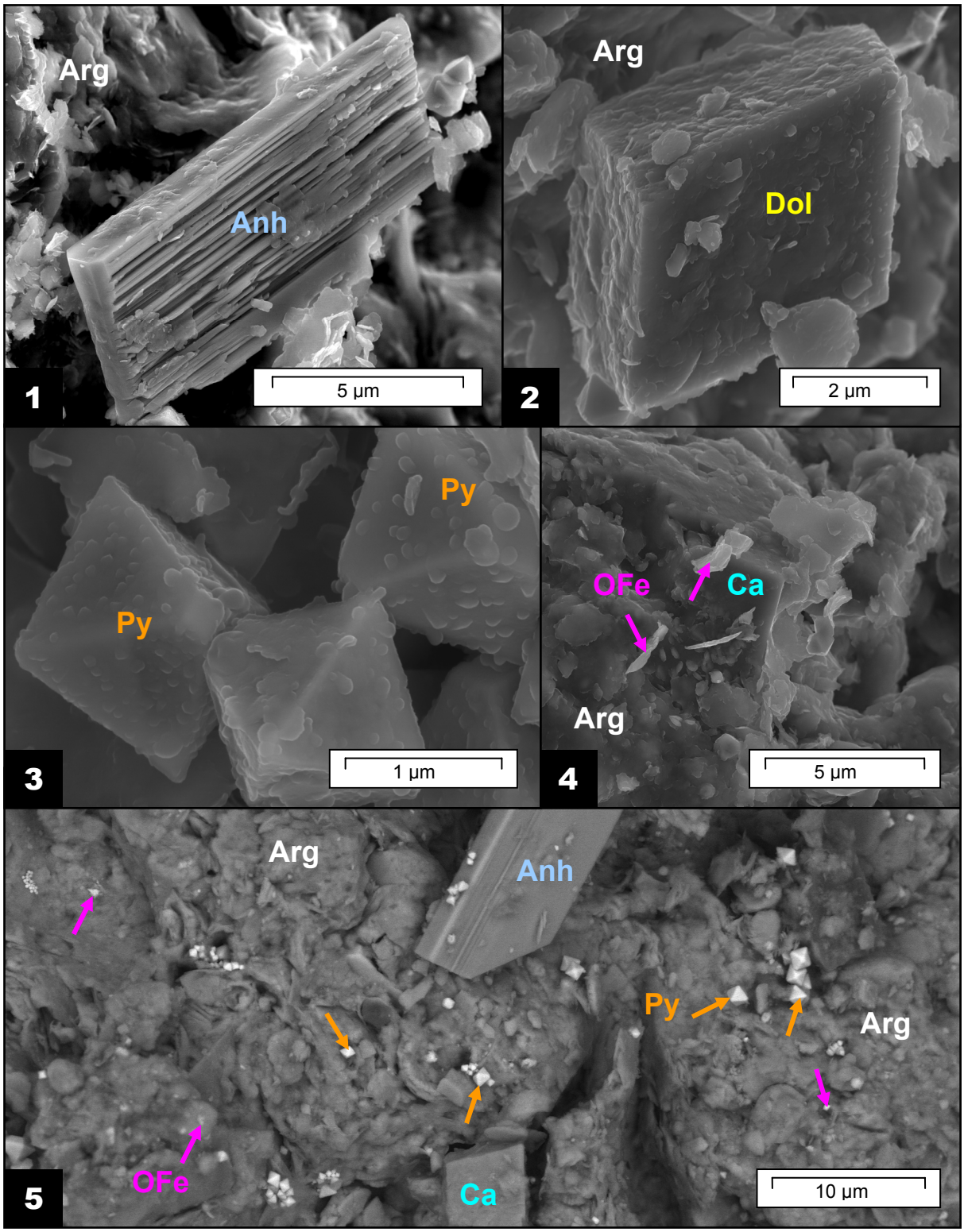

Figure V.40 : Photomicrographies au microscope électronique à balayage de la roche après expérience. Anhydrite néoformée (1), dolomite (2) et pyrite (3). De petits oxydes de fer sont observables sur les calcites (4). (5) vue d'ensemble. Ca = calcite ; Dol = dolomite ; Anh = anhydrite ; Py = pyrite ; Arg = argile ; OFe = oxyde de fer.

L'anhydrite est facilement reconnaissable sur la surface de l'échantillon car elle semble s'être « déposée » sur la matrice argileuse. Les pyrites et les pyrites framboïdales observées semblent être intactes, préservées d'une éventuelle dissolution (Figure V.40.3). Pour les carbonates, on doit distinguer les carbonates qui sont intimement liés à la matrice de ceux qui semblent avoir précipité sur la surface de l'échantillon. Ces derniers sont automorphes et montrent des surfaces lisses (Figure V.40.5). Enfin, l'échantillon est recouvert de petits oxydes de fer (taille inférieure à 2 µm) plus ou moins regroupés par endroit (Figure V.40.4).

1.2.3.5 Etude par microsonde électronique

L'analyse par microsonde électronique a été réalisée principalement sur les bords des échantillons avant et après expérimentation. Les cartographies élémentaires ont permis de construire des cartes minéralogiques qui sont présentées figure V.41.

Aucun front de dissolution n'apparaît en observant les minéraux présents du bord de l'échantillon vers le cœur. Cependant, de la fissuration nette de la roche est observable systématiquement après expérimentation en présence de CO_2 (Figure V.41.3). Les échantillons vieillis ne semblent donc pas être marqués par une dissolution ou précipitation de phases particulières en bordure ou même le long des fissures. De même, les anhydrites observées au MEB ne sont pas visibles en microsonde. Sur l'image V.41.2, un petit filon fissuré de calcites associées à des pyrites est visible en bas à droite. La technique ne permet pas de savoir si cette calcite était déjà présente avant expérimentation ou si elle a précipité au cours du vieillissement en présence de CO_2. Au niveau des argiles, vu la résolution de l'appareil et la taille des particules, il est très difficile d'identifier et de séparer des minéraux interstratifiés, des illites ou des smectites. Ces minéraux sont donc regroupés sous le terme « argiles ».

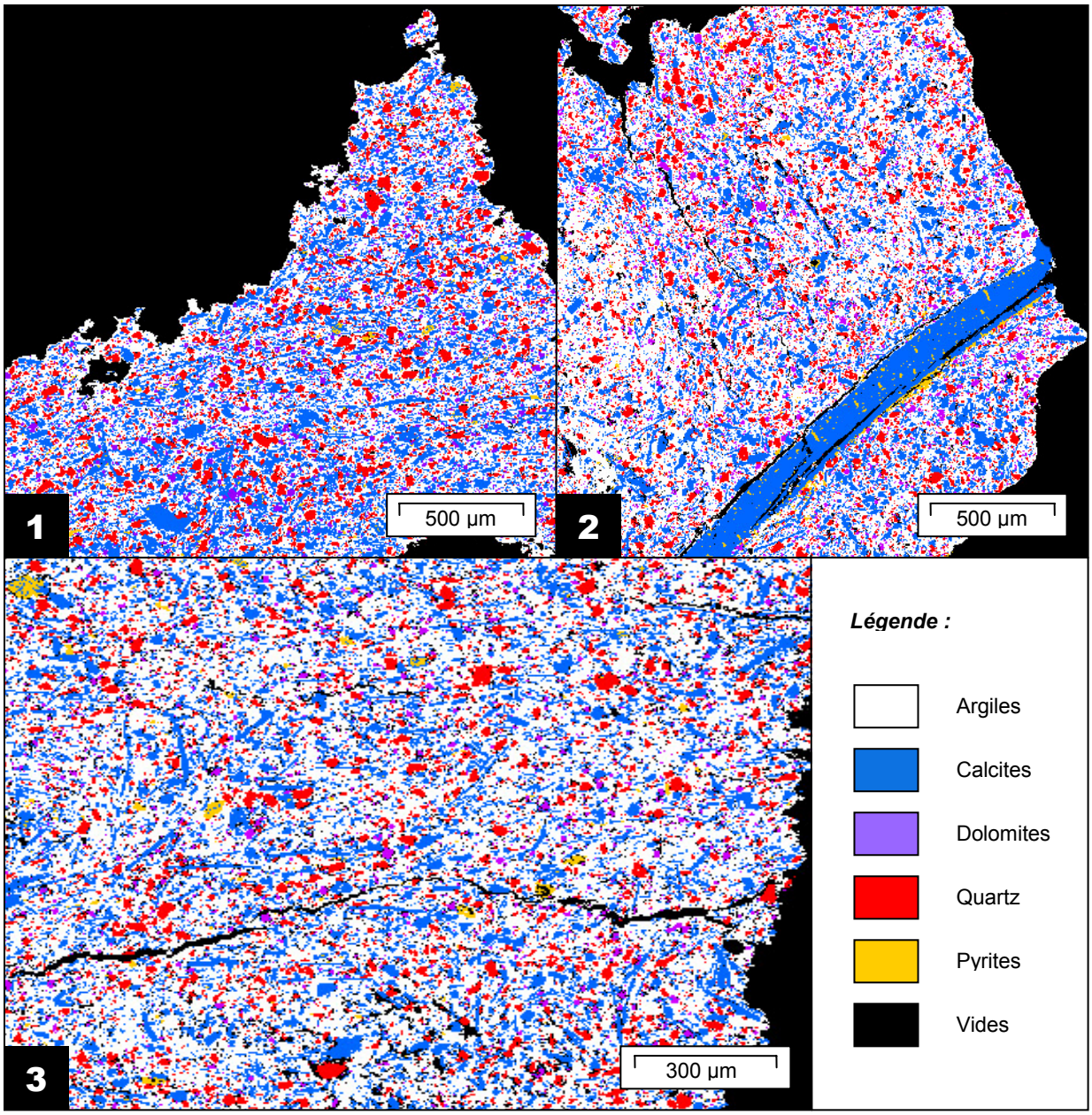

Figure V.41 : Microcartographies minéralogiques obtenues d'après les microphotographies élémentaires réalisées par microsonde électronique de l'échantillon EST16565 avant expérimentation (1) et après expérimentation en présence de CO_2 (2 et 3).

Cependant, l'observation des cartographies élémentaires de l'aluminium et du magnésium, éléments constitutifs des argiles, ne montre pas de différence de composition des phases argileuses situées sur les bords ou au cœur de l'échantillon (Figure V.42). L'aluminium est représenté par un dégradé de bleue fonction de sa concentration dans la phase observée. Les tâches bleu claires représentent des kaolinites par exemple. Le magnésium, moins abondant dans nos argiles, est aussi représenté par un dégradé de bleu mais plus foncé que pour l'aluminium. Il est à

noter que le magnésium entre aussi dans la constitution des dolomites qui sont représentées par les tâches jaunâtres et verdâtres.

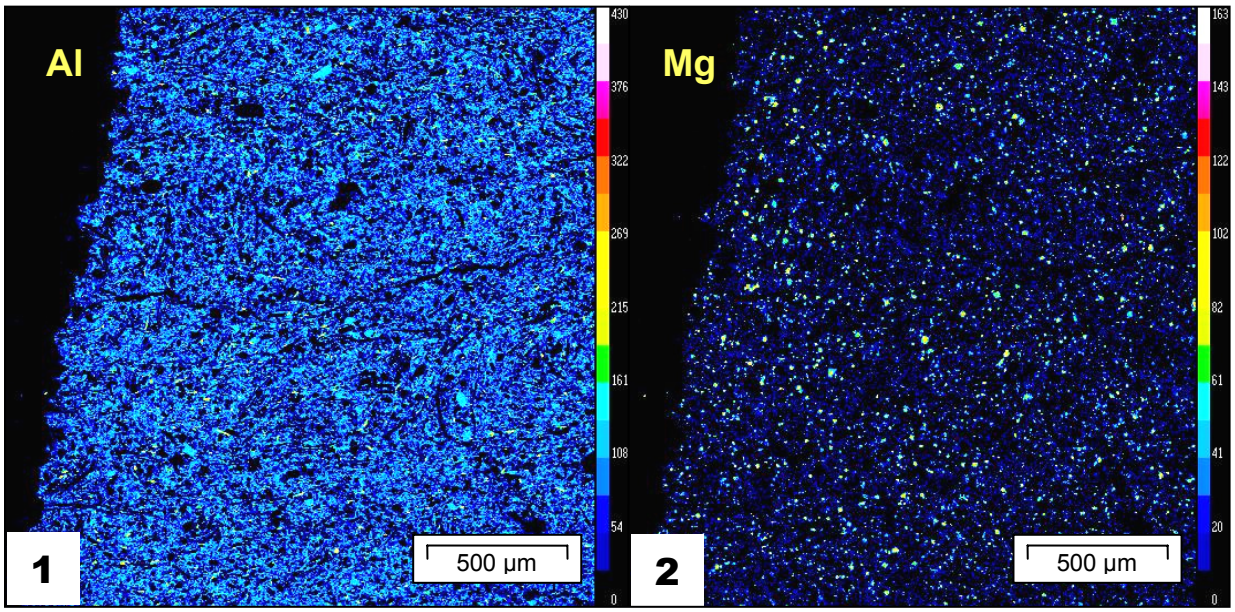

Figure V.42 : Microcartographies élémentaires réalisées par microsonde électronique de l'échantillon EST16565 après expérimentation en présence de CO_2. Les répartitions de deux éléments caractéristiques des argiles sont représentées, l'aluminium (1) et le magnésium (2).

La répartition de ces éléments est toujours homogène après expérimentation en présence de CO_2. L'aluminium est un élément représentatif du tétraèdre et de l'octaèdre, tandis que le magnésium est un élément exclusivement présent dans l'octaèdre. Les mêmes observations ont été effectuées sur les cartographies élémentaires du silicium du potassium et du fer. La très faible quantité de calcium et de sodium dans les interstratifiés ne permet pas une exploitation correcte des images.

1.2.3.6 Analyse des phases au MET

La figure V.43 présente des photomicrographies obtenues au microscope électronique en transmission sur des phases présentes dans l'échantillon de Bure après expérimentation. La pyrite n'est pas oxydée et ses bords sont restés intacts.

Les interstratifiés illite-chlorite sont toujours présents ainsi que les kaolinites qui sont souvent regroupées en amas de tablettes hexagonales (Figures V.43.2 et V.43.3).

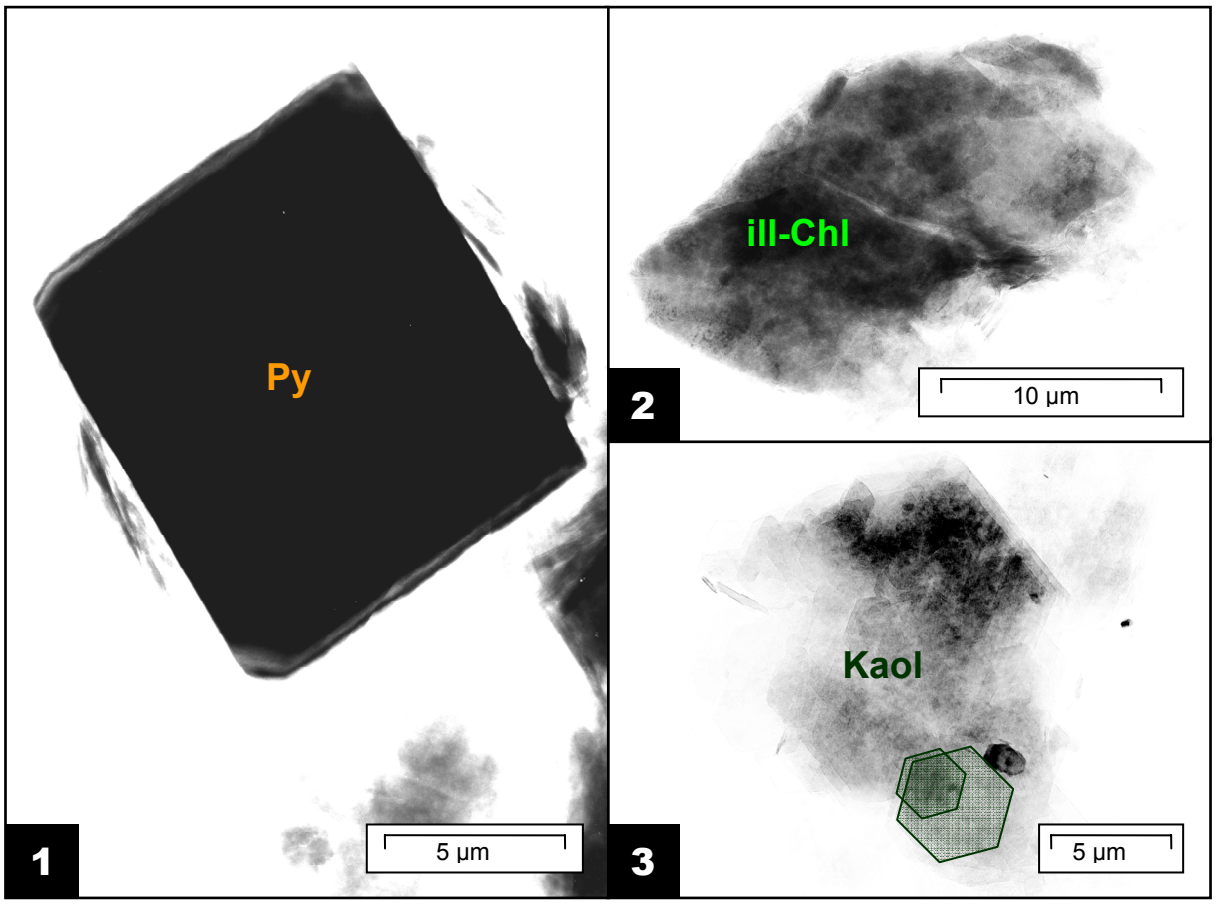

Figure V.43 : Photomicrographies obtenues au MET sur l'échantillon après expérience. Pyrite non oxydée (1), interstratifié illite-chlorite (2) et agrégat de kaolinites (3). Les kaolinites sont des particules très fines (on distingue la structure seulement à fort grossissement) et elles sont difficilement séparables. Py = pyrite ; ill-Chl = interstratifié illite-chlorite ; Kaol = kaolinite.

La figure V.44 présente les résultats obtenus après le calcul des formules structurales des phyllosilicates dans un diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.). Contrairement à la roche initiale où la dispersion des points se situe principalement dans les domaines des illites et des interstratifiés illite-smectite, nous ne retrouvons plus d'illites « senso-stricto ». Les autres phases sont situés dans le domaine des interstratifiés illite-chlorite-smectite avec quelques phases qui tendent vers le pôle kaolinite.

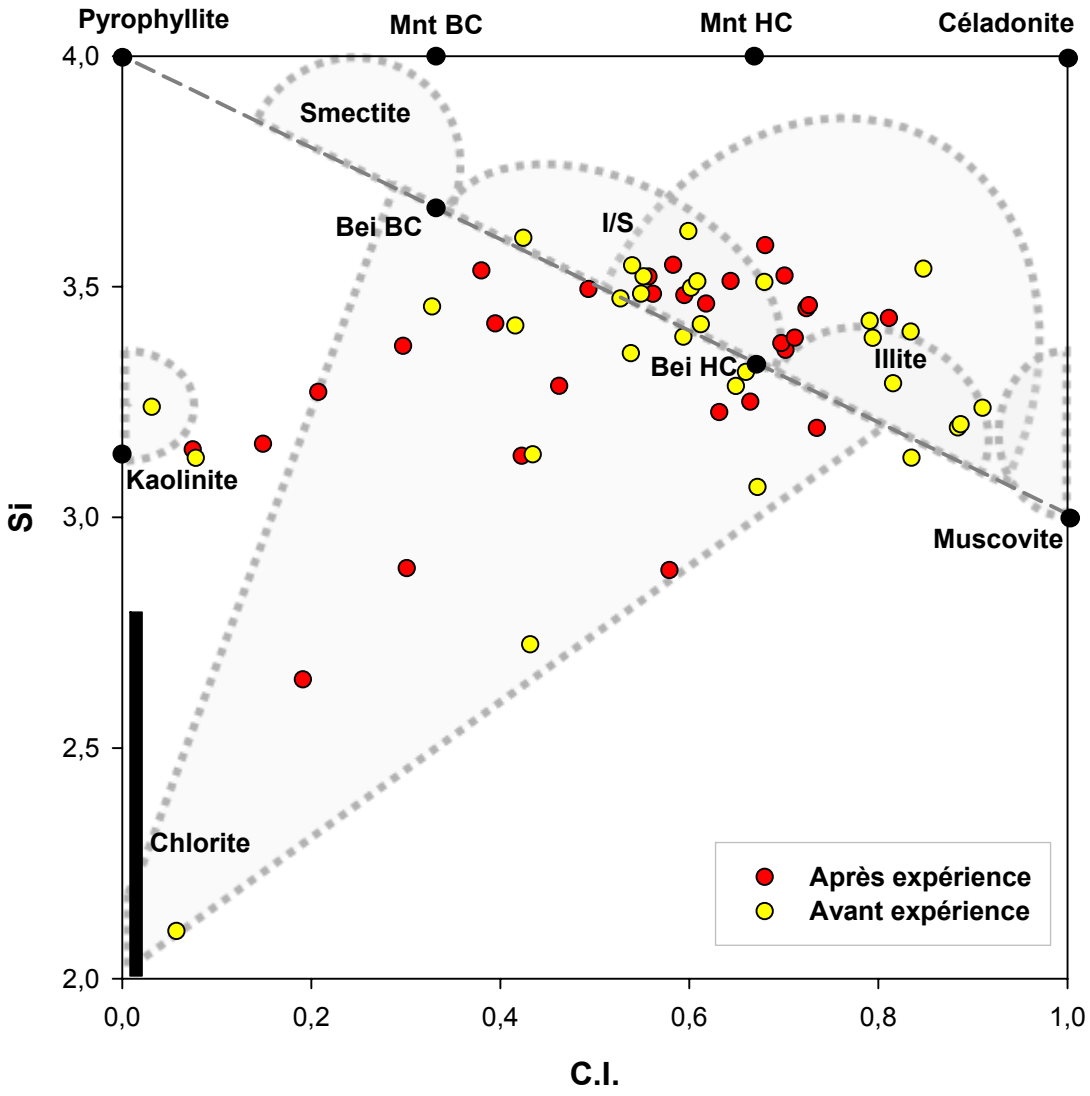

Figure V.44 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

A l'observation du diagramme de Velde (Figure V.45), les interstratifiés illite-chlorite-smectite, riches en chlorite, ressortent bien entre le pôle illitique et le pôle chlorite que ce soit avant ou après l'expérimentation en présence de CO_2. Pour les phyllosilicates en 2:1, la tendance observée dans le diagramme précédent, à savoir une disparition des illites, n'est plus observable car les domaines des illites et des interstratifiés illite-smectite sont très proches dans ce type de diagramme. Enfin, il est à noté l'absence de phases illitiques à forte charge interfoliaire et riche en silicium qui

se regroupaient le long de l'axe muscovite-céladonite avec plus de 50% de MR^3 dans les expérimentations en capsule d'or.

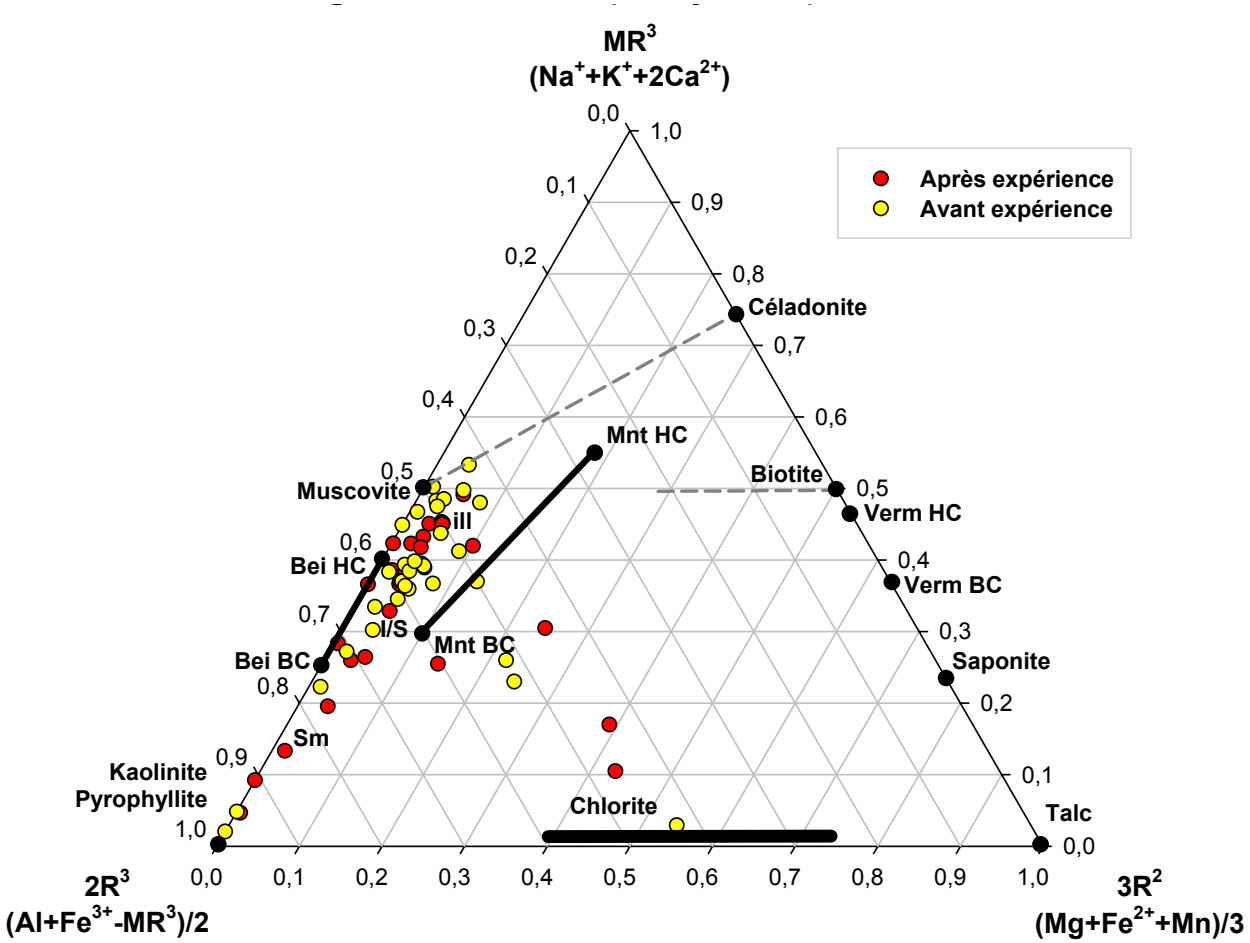

Figure V.45 : Diagramme triangulaire MR^3 vs. $3R^2$ vs. $2R^3$ (Velde, 1985) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes (sauf la chlorite). Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite ; Ill = illite ; Sm = smectite.

Si les particules argileuses du type 2:1 ne sont pas discriminables dans un diagramme de Velde, elles le sont plus en revanche dans le diagramme triangulaire de Meunier et Velde (Figure V.46). Les phyllosilicates se dispersent principalement entre le pôle muscovite, smectite et céladonite mais la tendance est au regroupement vers des phases à 0,5 en 4Si et 0,4 en M+, on ne retrouve pas de muscovites et très peu d'illites. Les points qui apparaissent entre le pôle céladonite et

le pôle chlorite sont les interstratifiés illite-chlorite-smectite riches en Mg et Fe en site octaédrique.

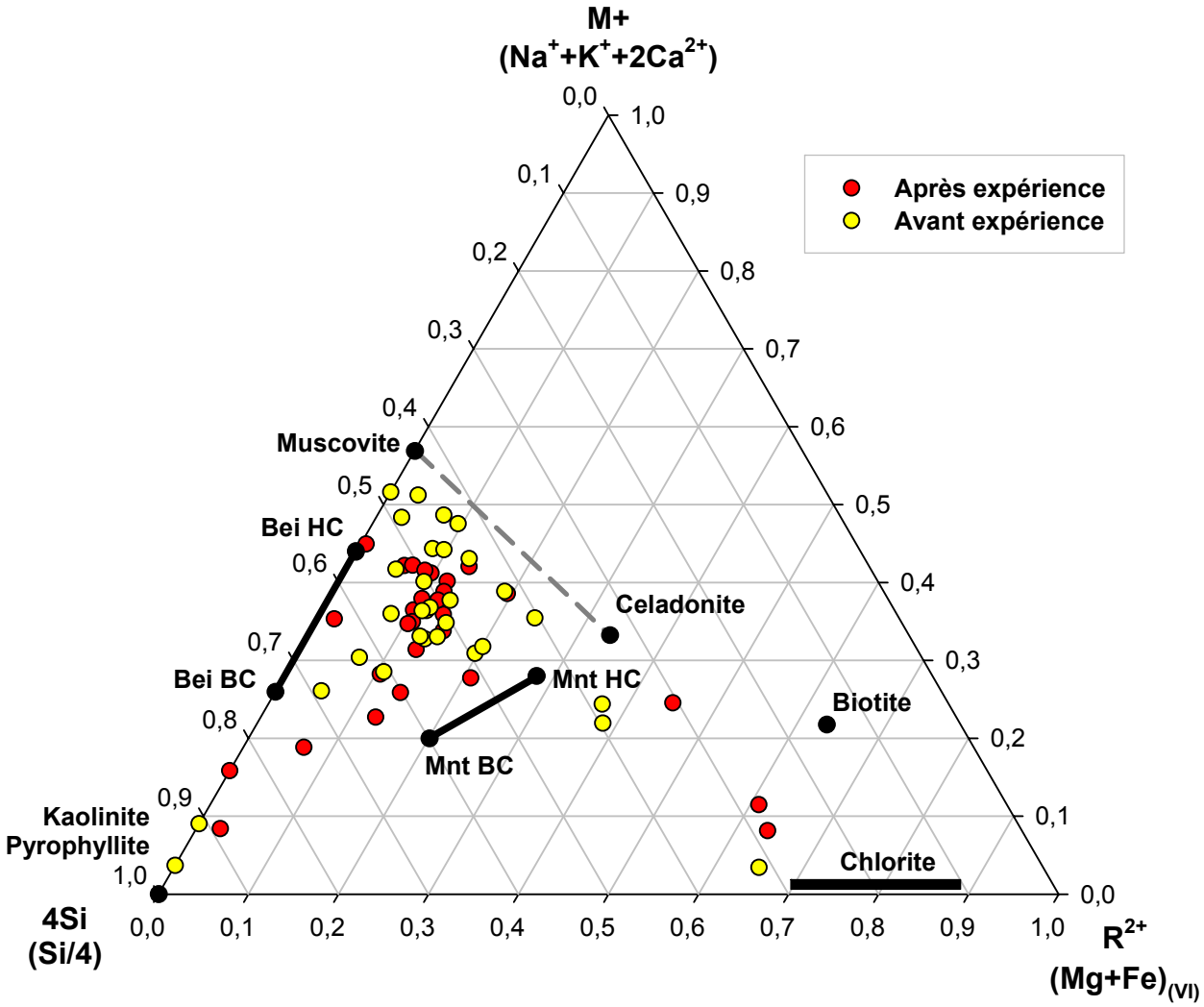

Figure V.46 : Diagramme triangulaire M+ vs. R^{2+} vs. 4Si (Meunier et Velde, 1989) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge.

Les phyllosilicates en 2:1 dans un diagramme Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Figure V.47) indiquent la même tendance vue dans les diagrammes précédents, c'est-à-dire un regroupement des phases analysées vers un pôle interstratifié iliite-smectite. Certains points se situent dans une zone proche des beidellites haute charge indiquant la présence de particules d'interstratifiés riches en

aluminium dans l'octaèdre. Les particules qui ont un pourcentage élevé en céladonite dans le diagramme peuvent avoir subi des substitutions Al par Mg/Fe dans l'octaèdre.

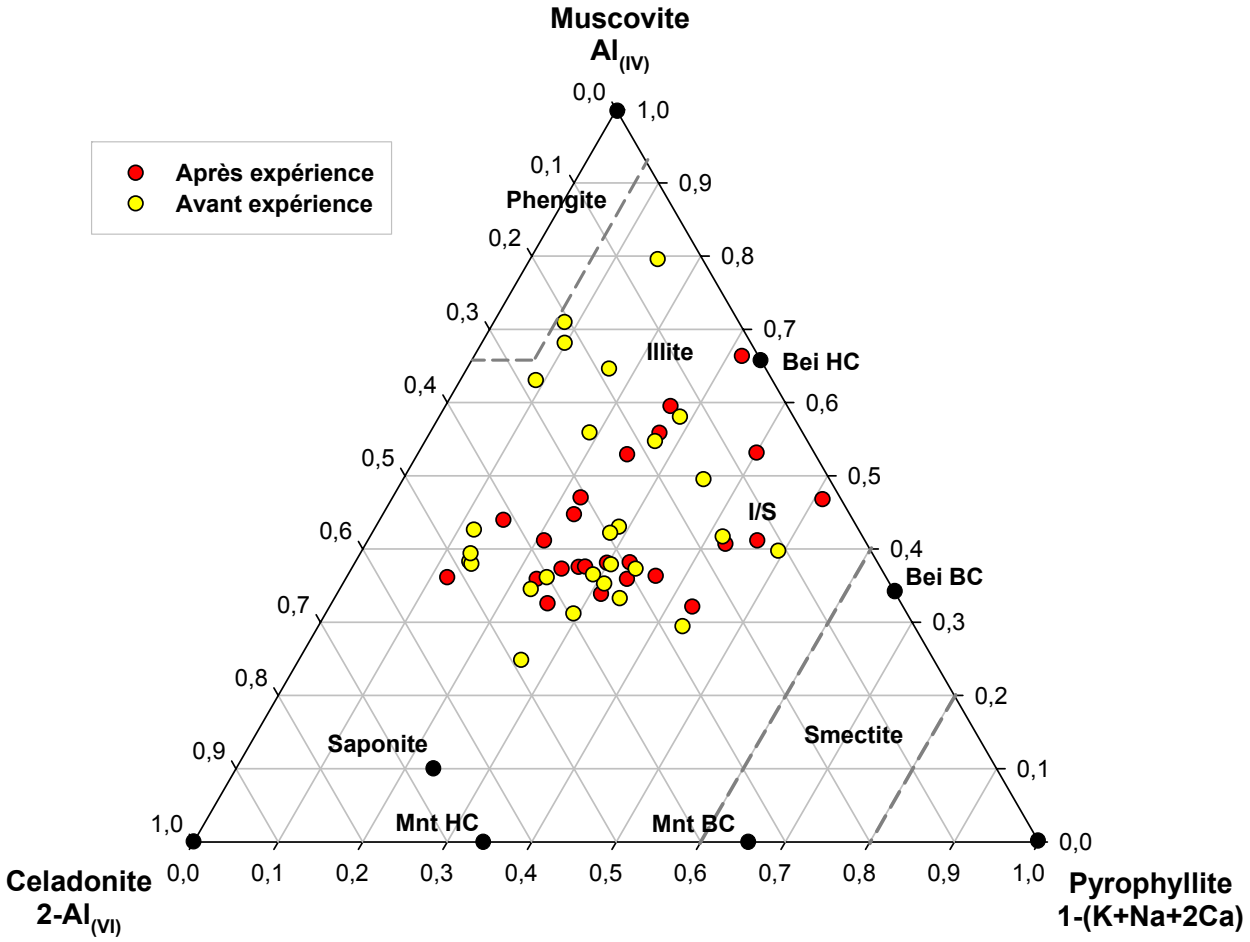

Figure V.47 : Diagramme triangulaire Muscovite vs. Pyrophyllite vs. Céladonite (Hower et Mowatt, 1966) des analyses MET des particules observées dans les échantillons avant et après expérience en autoclave. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

1.2.3.7 Analyse des propriétés texturales

L'analyse des propriétés texturales (surface spécifique et volume microporeux) a été effectuée sur l'échantillon de Bure avant et après expérimentation en présence de CO_2. Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par

point à l'azote à 77 K sont présentées figure V.48. L'allure des isothermes correspond à celle d'une isotherme de type II dans la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), isotherme caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (Sing *et al.*, 1985). La superposition des deux isothermes quasiment parfaite indique une faible, voir inexistante, variation de l'état de surface de la roche en présence de CO_2. L'observation d'une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est due aux phénomènes de condensation capillaire de l'azote dans les mésopores.

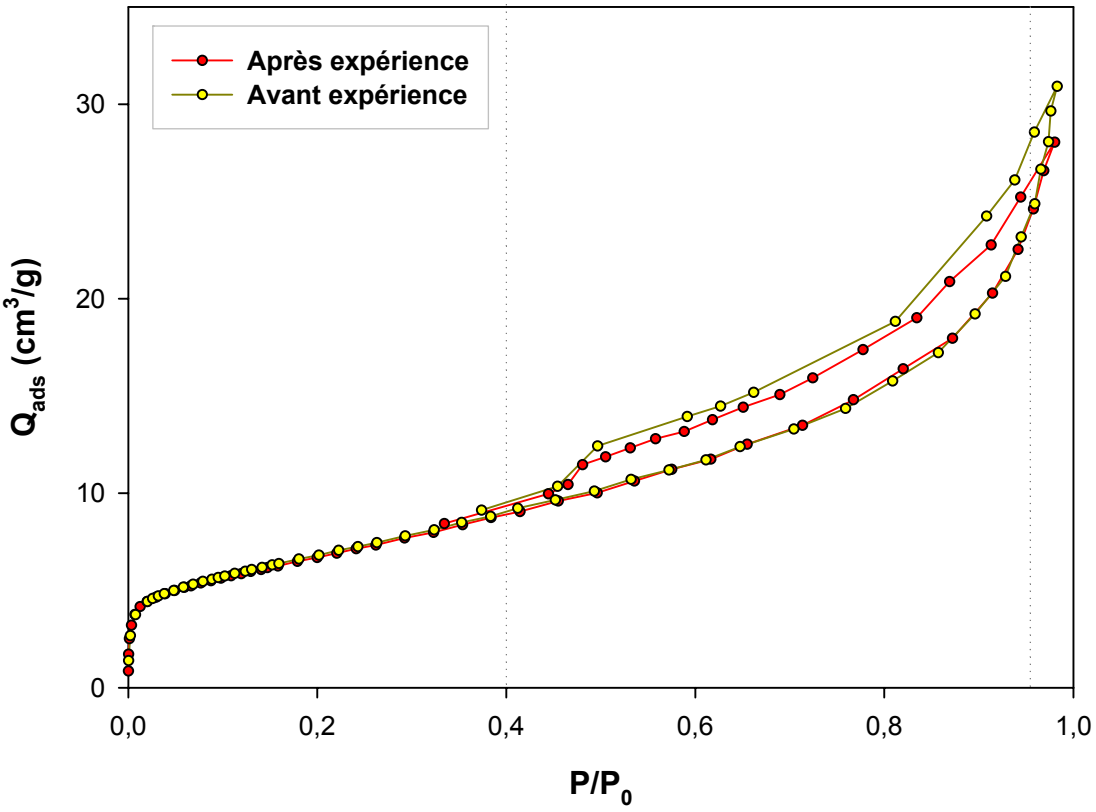

Figure V.48 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, obtenues par volumétrie point par point à 77K pour l'échantillon de Bure avant et après expérimentation.

Les isothermes d'adsorption sont traitées par la méthode de BET (Brunauer *et al.*, 1938) afin d'évaluer la surface spécifique S_{BET} déterminée par l'équation (15). Les courbes BET (Figure V.49a) donnent accès au volume d'azote correspondant à la monocouche et donc à la surface spécifique. Afin de mettre en évidence la microporosité nous avons utilisé la méthode du t-plot (De Boer *et al.*, 1965) dont le

principe repose sur la comparaison de l'isotherme de l'échantillon étudié à celle d'un échantillon de référence non poreux à la même température. Ainsi, les courbes t obtenues (Figure V.49b) passent par l'origine, les échantillons sont donc considérés comme non microporeux.

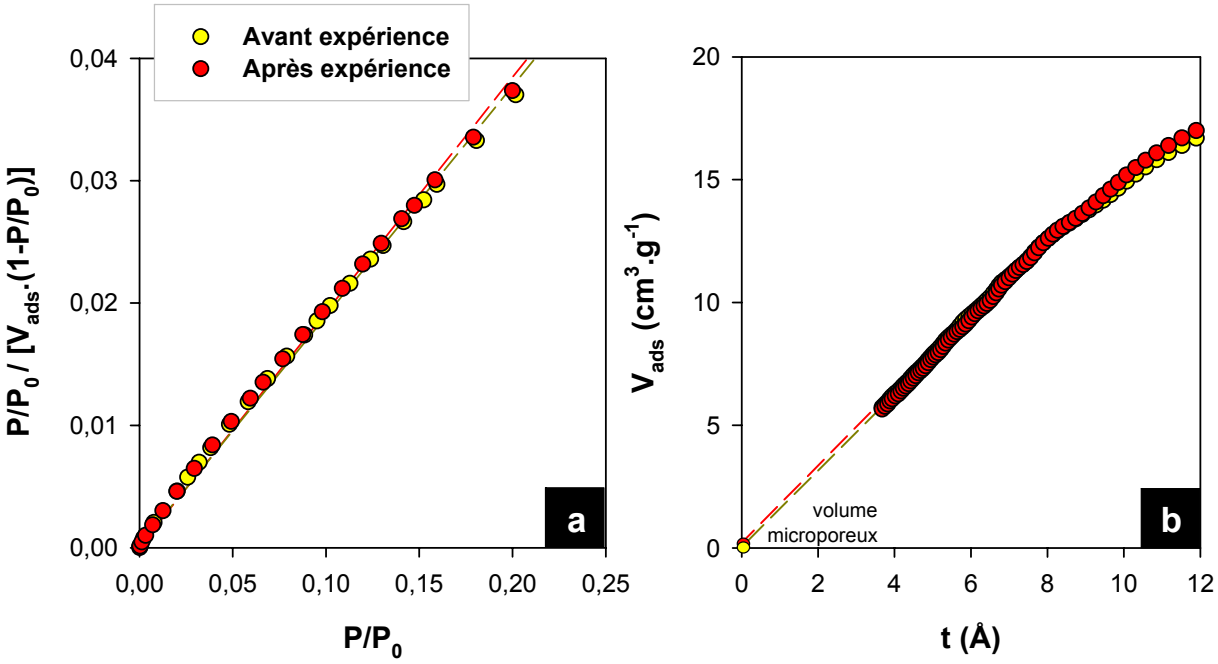

Figure V.49 : Courbes BET (a) et courbes t (b) des systèmes EST16565/N_2 à 77 K avant et après expérimentation au CO_2.

Les valeurs de surface spécifique et microporeuse obtenues à partir des courbes BET et t sont reportées dans le tableau V.8. Les surfaces BET S_{BET} sont identiques pour les échantillons avant et après expérimentation en présence de CO_2 (soit environ 24 $m^2.g^{-1}$). Les surfaces équivalentes des micropores S_μ quand à elles sont nulles, ce qui implique que la surface externe S_{ext} soit égale à la surface BET (environ 24 $m^2.g^{-1}$).

Echantillon	BET	t-plot		
	S_{BET}	S_{tot}	S_{μ}	S_{ext}
EST16565 Avant	*24,3*	*24,2*	*0,0*	*24,2*
EST16565 Après	*24,2*	*23,8*	*0,0*	*23,9*

Tableau V.8 : Résultats obtenus par la méthode BET et la méthode t-plot sur l'échantillon EST16565 avant et après expérimentation. Les surfaces sont exprimées en $m^2.g^{-1}$. S_{BET} = surface spécifique BET ; S_{tot} = surface totale (S_{μ} + S_{ext}) ; S_{μ} = surface équivalente des micropores ; S_{ext} = surface externe (hors micropore).

Les isothermes d'adsorption-désorption obtenues au dioxyde de carbone à 180 et 273 K sont respectivement présentées dans les figures V.50 et V.51. Les isothermes ne montrent pas d'évolution significative entre la roche avant et après expérimentation.

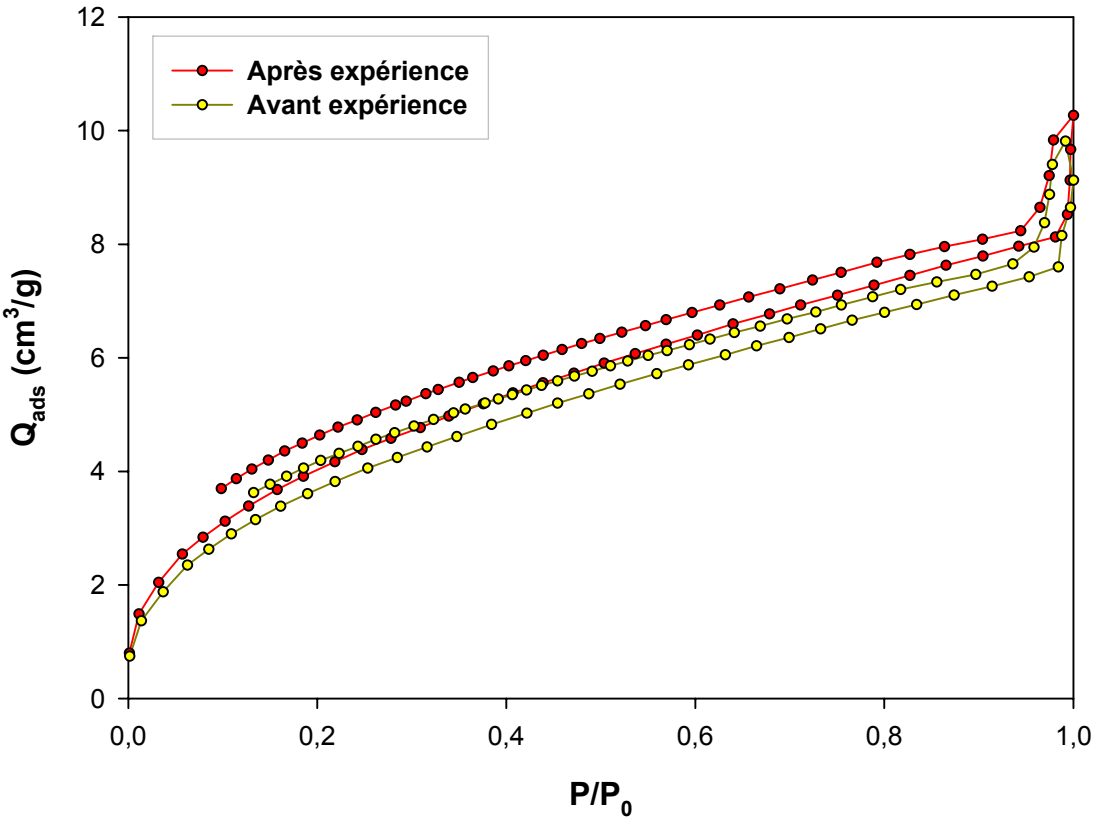

Figure V.50 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 180K pour l'échantillon de Bure avant et après expérimentation.

Avec le dioxyde de carbone, les isothermes d'adsorption-désorption sont identiques pour les quatre échantillons que ce soit à 180 ou à 273 K. Les variations observées à 273 K ne sont pas significatives. L'allure générale des isothermes ne varie pas en fonction de l'échantillon ce qui appuie les résultats obtenus à l'azote.

La détermination du volume microporeux a été effectuée par la méthode de Dubinin (Dubinin, 1965). Les courbes Dubinin (Figure V.52), obtenues via l'équation (17), donnent accès au volume microporeux (équivalent gaz) qui peut alors être transformé en volume microporeux équivalent liquide par l'équation (18).

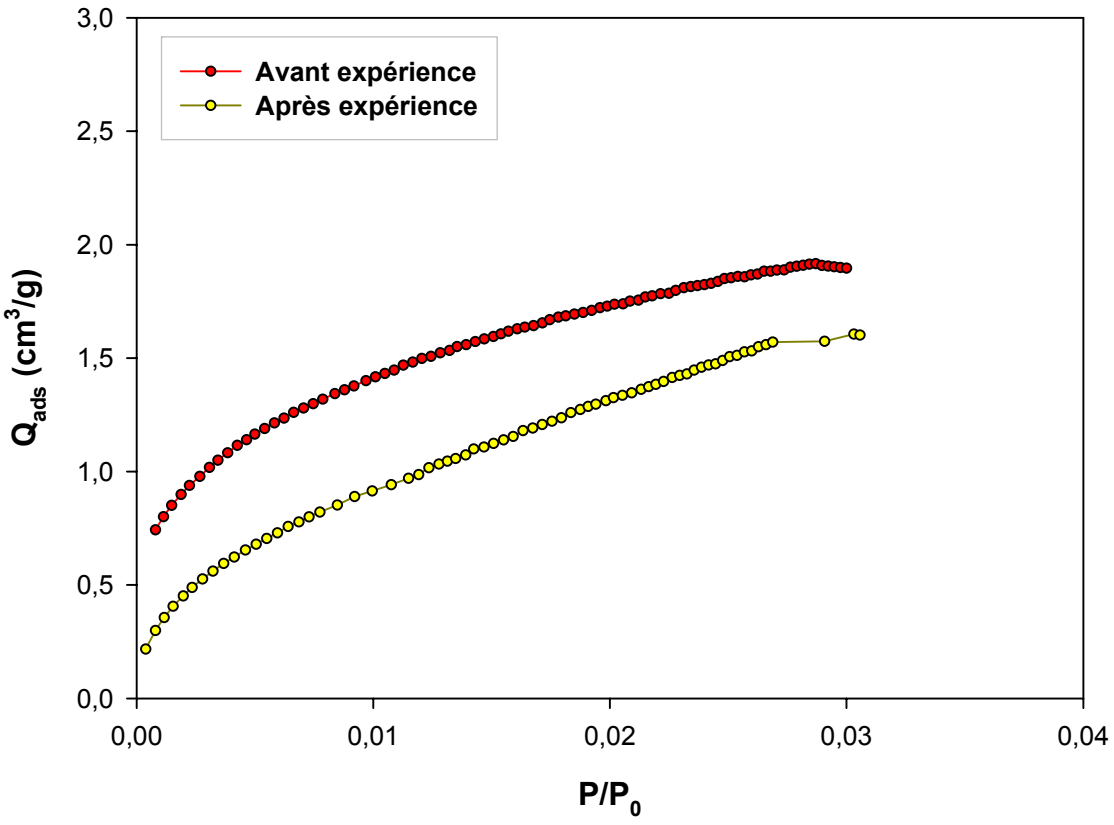

Figure V.51 : Isothermes d'adsorption-désorption obtenues par volumétrie point par point au dioxyde de carbone à 273K pour l'échantillon de Bure avant et après expérimentation.

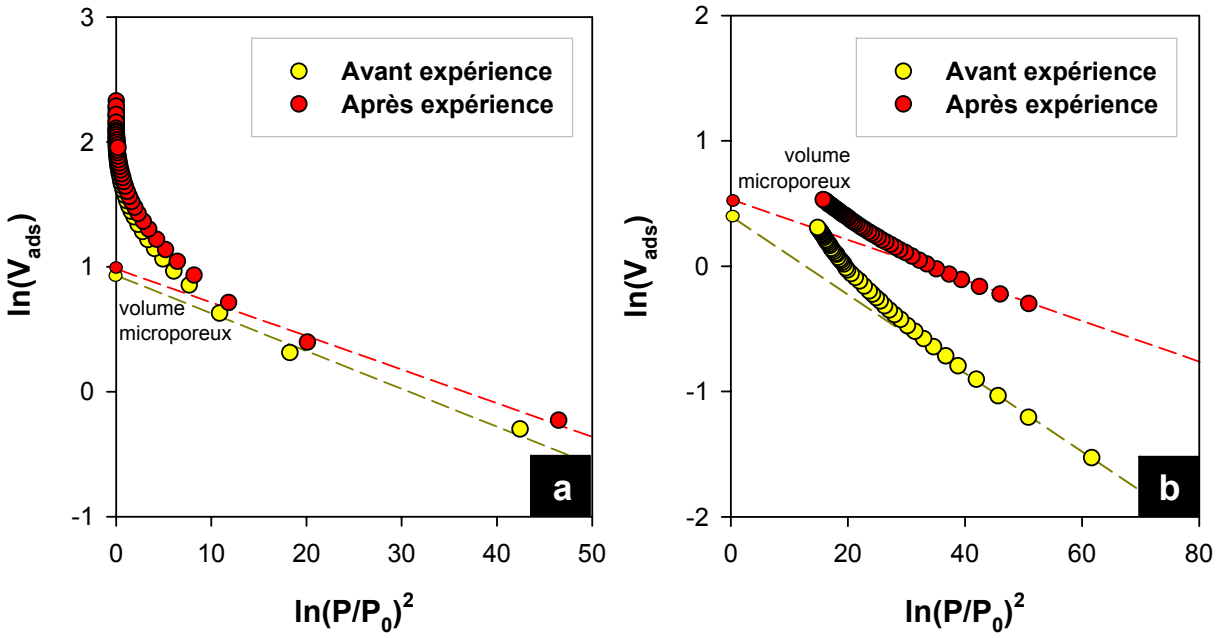

Figure V.52 : Courbes de Dubinin obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de CO_2 à 180 K (a) et 273 K (b) sur l'échantillon EST16565 avant et après expérimentation.

Les résultats obtenus sur l'échantillon de Bure avant et après expérimentation sont présentés dans le tableau V.9. Les volumes microporeux calculés en équivalent liquide $V_{0(liq)}$ sont très faibles (inférieurs à 10^{-2} $cm^3.g^{-1}$) et similaires que ce soit avant ou après expérimentation en présence de CO_2.

Echantillon	180K		273K	
	$V_{0(gaz)}$	$V_{0(liq)}$	$V_{0(gaz)}$	$V_{0(liq)}$
EST16565 avant	*2,7058*	*0,0087*	*1,4415*	*0,0028*
EST16565 après	*2,6698*	*0,0086*	*1,6779*	*0,0032*

Tableau V.9 : Résultats obtenus par la méthode Dubinin à 180 et 273 K sur l'échantillon EST16565 avant et après expérimentation. Les volumes sont exprimés en $cm^3.g^{-1}$. $V_{0(gaz)}$ = volume microporeux gaz ; $V_{0(liq)}$ = volume microporeux équivalent liquide.

2 Expérimentations sur des minéraux de référence

Afin de pouvoir observer le comportement de certaines phases minérales des marnes argileuses présentes dans la roche de couverture, des expérimentations en vieillissement de CO_2 ont été réalisées sur des minéraux de référence, à savoir sur une montmorillonite calcique et sur une chlorite.

2.1 Expérimentations sur des montmorillonites calciques

2.1.1 Conditions expérimentales

Une Ca-Montmorillonite a été extraite et purifiée à partir d'une bentonite commerciale du Wyoming (Wy2) (Montes-Hernandez *et al.*, 2006). Après avoir éliminé les carbonates avec de l'acide acétique à 80°C pendant 8 h, la phase solide a été dispersée dans une solution de $CaCl_2$ à 1 M et agitée à 25°C pendant 24 h. Ensuite, des lavages successifs ont été réalisés à l'eau pure, puis l'argile purifiée a été séchée à 60°C pendant 48 h. Environ 3 g d'argile ont été introduits dans un autoclave de 200 cm^3 à agitation magnétique (500 rpm) avec 100 mL de solution salée à 0,5 M de NaCl. Plusieurs expérimentations ont ainsi été réalisées à 150°C et 200 bar en présence de CO_2 ou d'argon (Tableau V.10).

Expérience	P (bar)	T (°C)	Roche (g)	Eau (mL)	Gaz	Temps (j)
CO_2 15j	*200*	*150*	*3*	*100*	*CO_2*	*15*
CO_2 60j	*200*	*150*	*3*	*100*	*CO_2*	*60*
Argon 15j	*200*	*150*	*3*	*100*	*Ar*	*15*
Argon 60j	*200*	*150*	*3*	*100*	*Ar*	*60*

Tableau V.10 : Tableau récapitulatif des expérimentations menées sur les Ca-Montmorillonites avec une description des milieux réactionnels et des quantités de réactifs introduits.

L'injection du CO_2 dans l'autoclave n'a pas été réalisée avec une pompe. La pression dans l'autoclave lors de l'injection était donc égale à la pression de vapeur saturante du CO_2 contenu dans la bouteille, soit environ 58 bar à 20°C. La pression d'équilibre du système a été atteinte au bout de 72 h, sous ces conditions, 4,5 g de CO_2 ont été dissous dans la solution salée (Montes-Hernandez *et al.*, 2006). Ensuite, de l'argon a été injecté afin d'ajuster la pression dans l'autoclave jusqu'à environ 200 bar pour 150°C. Afin d'évaluer la réactivité du CO_2, les mêmes expérimentations ont été entreprises en présence d'argon seul. Enfin, ces deux types d'expérimentations ont été réalisés sur deux durées de temps différentes, 15 et 60 jours.

2.1.2 Résultats

2.2.2.1 Analyse de l'eau expérimentale

L'eau, récupérée à la sortie de l'autoclave après les expérimentations a été filtrée a 0,02 µm et immédiatement acidifiée par une solution d'acide nitrique (1% v/v) afin d'être analysée. Le tableau V.11 présente les résultats par ICP-OES des analyses totales des principaux cations dans l'eau après expérimentation à l'argon et au CO_2 sur 15 et 60 jours. Les analyses d'eau des expérimentations à l'argon sur 60 jours n'ont pas été réalisées.

Expérience	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Ca/Na	K	Al
Argon 15 jours	*78,60*	*<LD*	*0,32*	*13,80*	*448,00*	*10273*	*0,044*	*<LD*	*8,83*
CO_2 15 jours	*47,10*	*<LD*	*0,04*	*<LD*	*274,80*	*10463*	*0,026*	*16,70*	*10,51*
CO_2 60 jours	*87,20*	*<LD*	*0,48*	*18,00*	*529,60*	*11536*	*0,046*	*19,90*	*16,10*

Tableau V.11 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. LD = limite de détection.

Pour la plupart des cations analysés, les résultats observables après expérimentation à l'argon pendant 15 jours sont identiques à ceux du CO_2 après 60

jours. Les solubilités en présence de CO_2 après 15 jours sont 1,5 à 2 fois moins importantes. Cette observation valable pour Si, Mn, Mg, Ca et Na ne l'est cependant pour K et Al. Les quantités observées pour l'argon sont plus faible que celle observées pour le CO_2 à 15 et 60 jours. Les concentrations en K et Al du CO_2 à 15 jours sont intermédiaires entre l'argon 15 jours et le CO_2 60 jours.

Le tableau V.12 présente les résultats des analyses des anions dans l'eau avant et après expérimentation. Les données correspondent aux analyses brutes pour les fluorures, les chlorures, les nitrates, les phosphates et les sulfates. Pour les hydrogénocarbonates, les analyses n'ont pas été réalisées donc les concentrations ont été recalculées afin d'obtenir la neutralité électrique de l'eau.

Expérience	F^-	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	HCO_3^- *
Argon 15 jours	*3,00*	*14665*	*0*	*0*	*1,54*	*25618*
CO2 15 jours	*1,73*	*16719*	*0*	*0*	*2,04*	*25432*
CO2 60 jours	*1,57*	*15312*	*0*	*0*	*2,14*	*29046*

Tableau V.12 : Analyses chimiques des anions de l'eau expérimentale après expériences. Les résultats sont exprimés en mg/L. *Recalculé d'après la neutralité électrique de l'eau.

On peut observer une très légère augmentation des sulfates et une forte augmentation de la teneur en hydrogénocarbonates, principalement pour l'expérimentation en présence de CO_2 à 60 jours. Les concentrations en chlorures après expérimentation diminuent par rapport à la concentration théorique présente dans l'eau de départ qui est de 17 726 mg/L.

2.1.2.1 Analyse des roches par DRX

Les montmorillonites ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus pour les quatre expérimentations sont comparés au diffractogramme de la roche avant expérimentation (Figure V.53). Le pic de la Ca-Montmorillonite avant expérimentation se situe autour de 15 Å avec une très forte

intensité, tandis que les pics observés après expérimentation se situent autour de 12,5 Å. Cependant, quelques différences sont observables au niveau de l'intensité et de la largeur des pics après expérimentation. Le diffractogramme obtenu après 60 jours à l'argon semble se détacher des autres de par son intensité plus forte et un pic plus étroit.

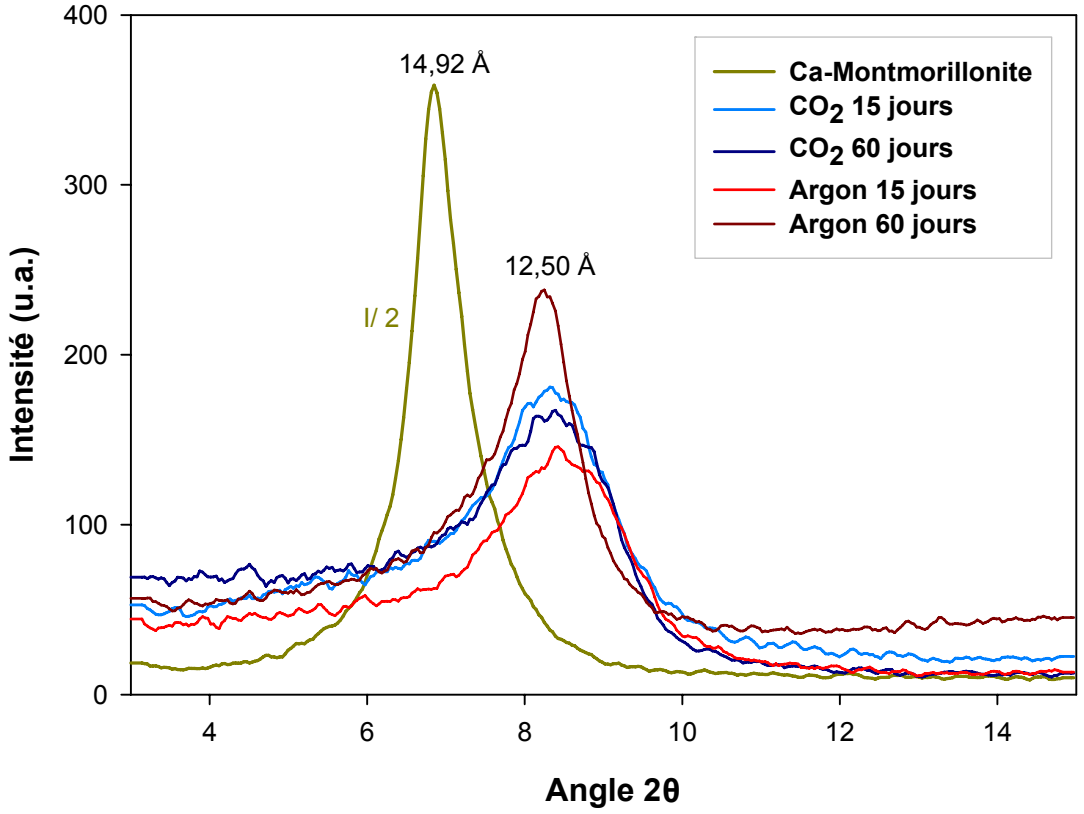

Figure V.53 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de montmorillonite avant et après expérimentations.

Afin de mieux visualiser ces phases par diffraction des rayons X, une analyse sur les fractions fines à été réalisée sur tous les échantillons. Les diffractogrammes obtenus sont présentés figure V.54. La Ca-Montmorillonite présente toujours un pic autour de 15 Å mais cette fois encore plus intense (ici l'intensité du pic à été divisée par 5). Les pics observés sur les échantillons après expérimentation ont aussi leur maximum autour de 12,5 Å. L'individualisation du pic obtenue pour l'argon 60 jours se confirme avec une intensité presque deux fois supérieure à celle des autres pics et une largeur à mi-hauteur plus faible. L'analyse sur la fraction fine permet de mettre

en évidence une différence de largeur de pic entre les expérimentations en présence de CO_2. Le pic obtenu pour le CO_2 15 jours semble plus étroit et un peu plus intense que le pic obtenu pour le CO_2 60 jours. Cependant, l'allure des diffractogrammes du CO_2 60 jours et de l'argon 15 jours est identique.

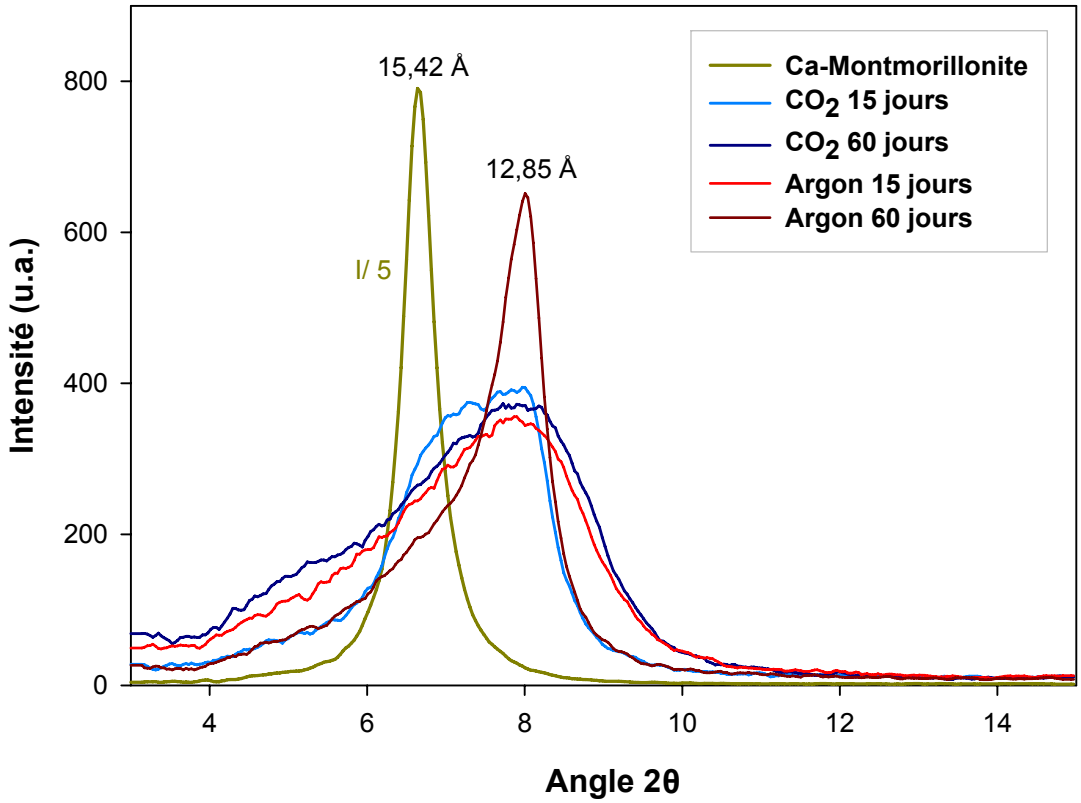

Figure V.54 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de montmorillonite avant et après expérimentations.

Avec l'analyse des fractions fines, plusieurs traitements ont été réalisés. Le premier diffractogramme est réalisé sur la poudre sans traitement, appelé lame normale, le deuxième diffractogramme est obtenu après traitement à l'éthylène glycol, le but étant de faire gonfler les smectites gonflantes, et le dernier diffractogramme est réalisé après chauffage de la roche à 550°C pendant 4 h de façon à fermer les argiles. Les résultats obtenus pour la Ca-Montmorillonite avant expérimentation sont présentés dans la figure V.55. Les Ca-Montmorillonites présentent un pic à 15,42 Å à l'air sec (lame normale) qui se déplace vers des valeurs plus grandes, autour de 17 Å lorsque les argiles sont traitées à l'éthylène

glycol. Une fois chauffées à 550°C, les montmorillonites calciques se referment autour de 9,6 Å.

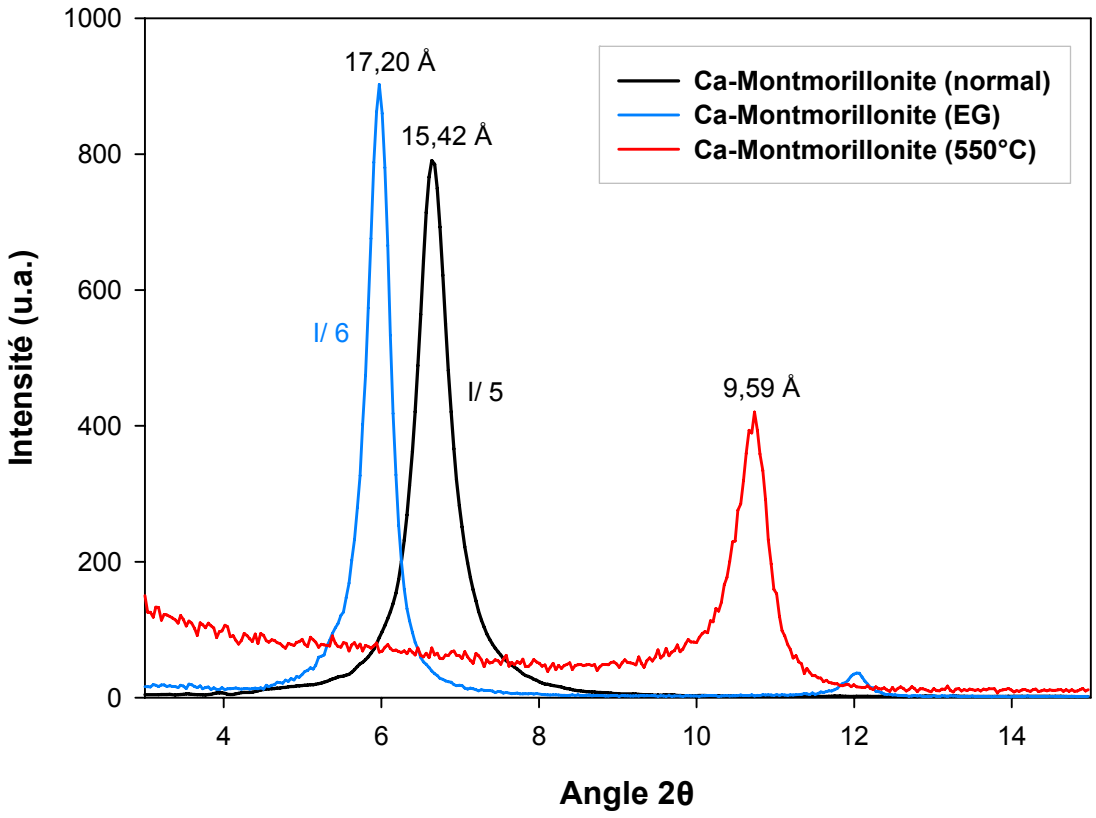

Figure V.55 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de montmorillonite avant expérimentation en présence de CO_2. Il y a trois courbes : lame normale, éthylène-glycol (EG) et chauffée à 550°C.

Les mêmes résultats obtenus après expérimentation en présence de CO_2 pendant 60 jours sont présentés figure V.56. Le pic obtenu à l'air sec se situe entre 12 et 13 Å. Il est beaucoup plus large que le même pic obtenu pour la Ca-Montmorillonite avant expérimentation et aussi dix fois moins intense. Cependant, une fois la lame traitée à l'éthylène glycol, les argiles dessinent un pic fin centré sur 17,35 Å, valeur comparable à celle obtenue avant expérimentation. La même observation est effectuée après chauffage à 550°C, avec un pic situé à 9,68 Å. Les intensités relatives des pics après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 550°C sont deux fois moins importantes qu'avant expérimentation. La faible intensité observée à l'air sec couplée à la largeur importante du pic semble indiquer la

coexistence de deux phases dont la principale présente une distance basale de 12,86 Å et l'autre proche de 18 Å.

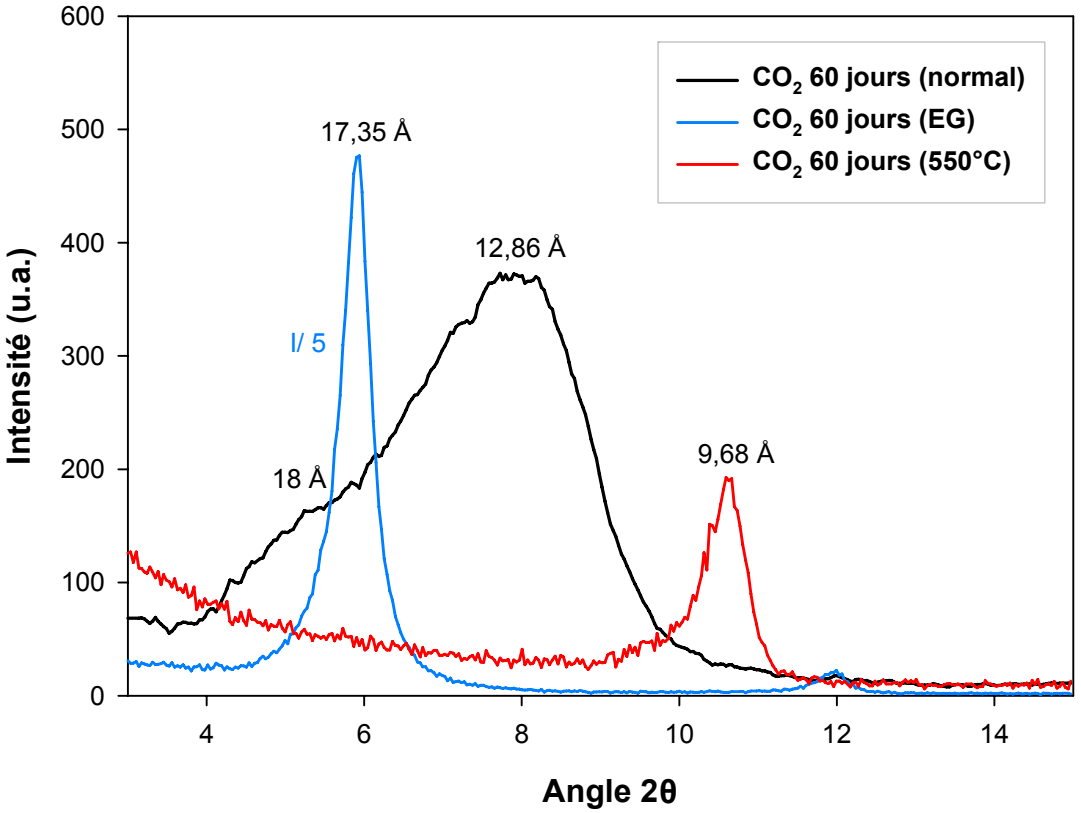

Figure V.56 : Diffractogrammes de rayons X sur fraction fine pour les échantillons de montmorillonite après expérimentation en présence de CO_2 à 60 jours. Il y a trois courbes : lame normale, éthylène-glycol (EG) et chauffée à 550°C.

2.1.2.2 Analyse des phases au MET

Les smectites ont été analysées au MET avant et après expérimentation au CO_2 et à l'argon. Les analyses exprimées en pourcentage atomique sont reportées dans les tableaux en Annexe A3.

La figure V.57 présente les résultats obtenus dans un diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.). La dispersion des points se situe principalement dans les domaines des smectites et notamment autour du point de la montmorillonite basse charge. Si la quantité de silicium dans le tétraèdre semble inchangée (autour de 3,8), une nette évolution des smectites vers des charges interfoliaires plus faibles est observable après expérimentation. La charge interfoliaire des montmorillonites avant

expérimentation se situe dans un intervalle de 0,4 à 0,5, puis diminue autour de 0,35 après expérimentation à l'argon pendant 15 et 60 jours et au CO_2 pendant 15 jours. C'est après expérimentation au CO_2 pendant 60 jours que les valeurs obtenues sont les plus faibles, autour de 0,2.

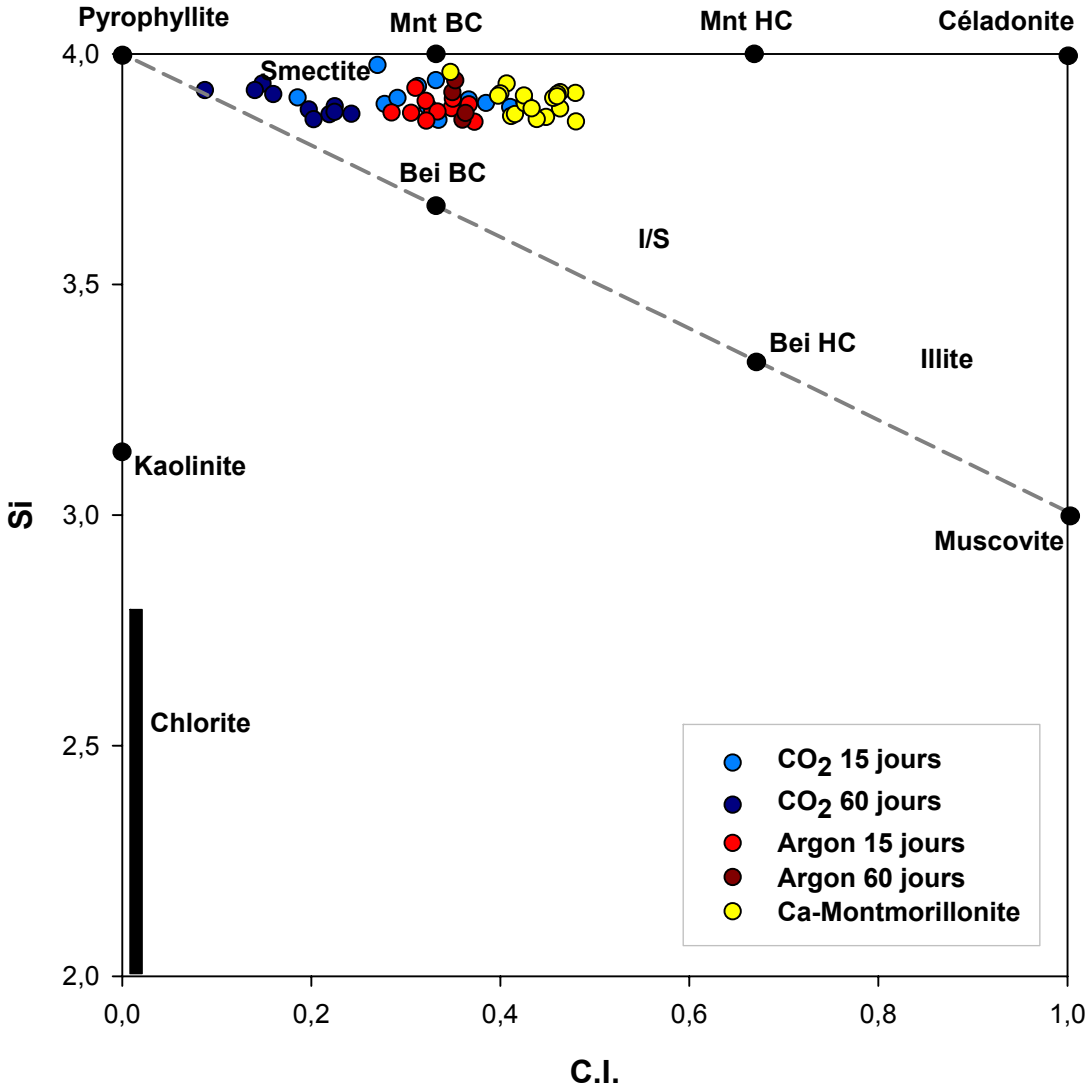

Figure V.57 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des montmorillonites observées dans les échantillons avant et après expérience. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Si le tétraèdre n'évolue pas, l'octaèdre et l'interfoliaire semblent subir des modifications importantes. La quantité de fer et magnésium dans l'octaèdre se situe

entre 0,4 et 0,5 avant comme après expérimentation. L'aluminium augmente légèrement pour les expériences à 15 jours et nettement après expérimentation en présence de CO_2 pendant 60 jours (Figure V.58a). La figure V.58b est un diagramme Ca vs Na qui met en évidence la présence d'un échange cationique en position interfoliaire lors des expérimentations.

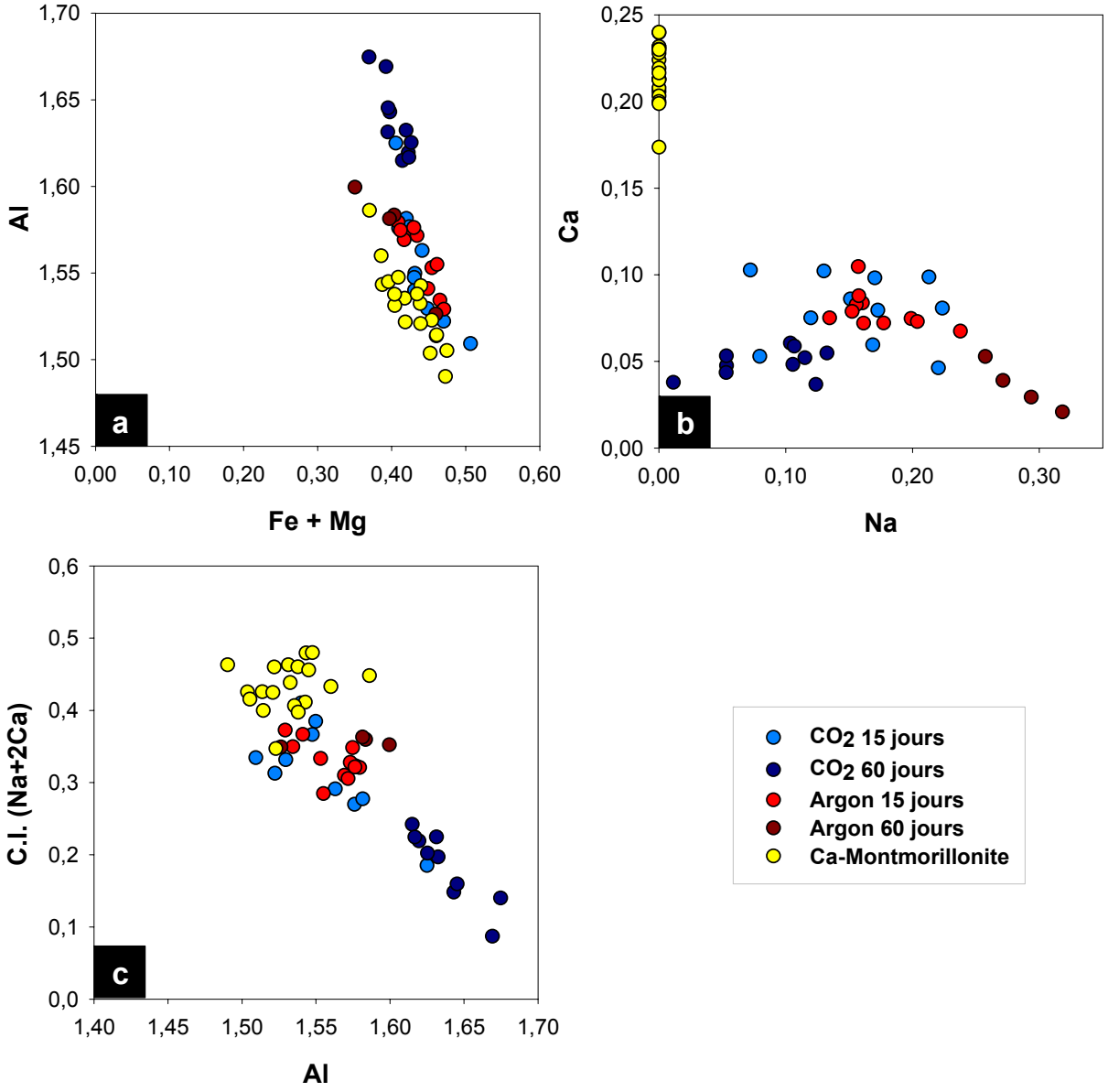

Figure V.58 : Diagrammes Al vs. Fe+Mg (a), Ca vs. Na (b)et C.I. vs. Al (c). Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Les expérimentations en présence de CO_2 à 60 jours se distinguent par un enrichissement en aluminium et une diminution de la charge interfoliaire tandis que la quantité de fer et de magnésium reste inchangée.

La forte concentration en sodium dans la solution de départ favorise les échanges cationiques avec le calcium de la montmorillonite. Ce phénomène est d'autant plus important que l'expérimentation est longue, sauf lorsque le vieillissement a lieu en présence de CO_2 pendant 60 jours, où l'on observe une perte de calcium non compensée par le sodium.

La figure V.58c montre que la diminution de la charge interfoliaire observée précédemment est accompagnée par une augmentation de la quantité d'aluminium total dans l'argile et principalement pour l'expérimentation en présence de CO_2 sur 60 jours. Les formules structurales moyennes ont été calculées pour chaque expérience sur 11 oxygènes selon la méthode de Harvey (1943) et sont équilibrées en termes de charge. Ces formules avant et après expérimentations montrent une légère augmentation du nombre d'aluminium dans l'octaèdre après expérimentation en présence d'argon et de CO_2 à 15 jours, et une plus forte augmentation avec le CO_2 à 60 jours (Tableau V.13). Cette augmentation en aluminium est accompagnée par un appauvrissement en sodium dans l'interfoliaire.

Echantillon	Formules structurales moyennes
Ca-Montmorillonite	$[Si_4]^{IV}\ (Al_{1,58}\ Mg_{0,21}\ Fe_{0,21})^{VI}\ Ca_{0,22}\ O_{10}\ (OH)_2$
Argon 15 jours	$[Si_4]^{IV}\ (Al_{1,6}\ Mg_{0,2}\ Fe_{0,2})^{VI}\ Na_{0,2}\ Ca_{0,1}\ O_{10}\ (OH)_2$
Argon 60 jours	$[Si_4]^{IV}\ (Al_{1,6}\ Mg_{0,2}\ Fe_{0,2})^{VI}\ Na_{0,3}\ Ca_{0,05}\ O_{10}\ (OH)_2$
CO_2 15 jours	$[Si_4]^{IV}\ (Al_{1,6}\ Mg_{0,2}\ Fe_{0,2})^{VI}\ Na_{0,2}\ Ca_{0,1}\ O_{10}\ (OH)_2$
CO_2 60 jours	$[Si_4]^{IV}\ (Al_{1,66}\ Mg_{0,2}\ Fe_{0,2})^{VI}\ Na_{0,1}\ Ca_{0,06}\ O_{10}\ (OH)_2$

Tableau V.13 : Tableau des formules structurales moyennes des montmorillonites avant et après expérimentation à l'argon et au CO_2 pendant 15 et 60 jours.

Cette observation est nettement visible sur un diagramme déficit de charge octaédrique en fonction de la charge interfoliaire (Figure V.59a) telle qu'elle est calculée traditionnellement (2xCa + Na + K). Le déficit de charge d'environ 0,4 observé pour les montmorillonites avant expérimentation est compensé par la charge interfoliaire composée de sodium et de calcium. Pour les échantillons en présence de CO_2 pendant 60 jours, ce déficit de charge, toujours autour de 0,4, n'est quand à lui

pas compensé par cette charge interfoliaire qui présente des valeurs inférieurs à 0,22. Lorsque l'on ajoute à la charge interfoliaire calculée précédemment, l'aluminium qui est en excès dans l'octaèdre, on arrive à compenser le déficit de charge octaédrique calculé (Figure V.59b).

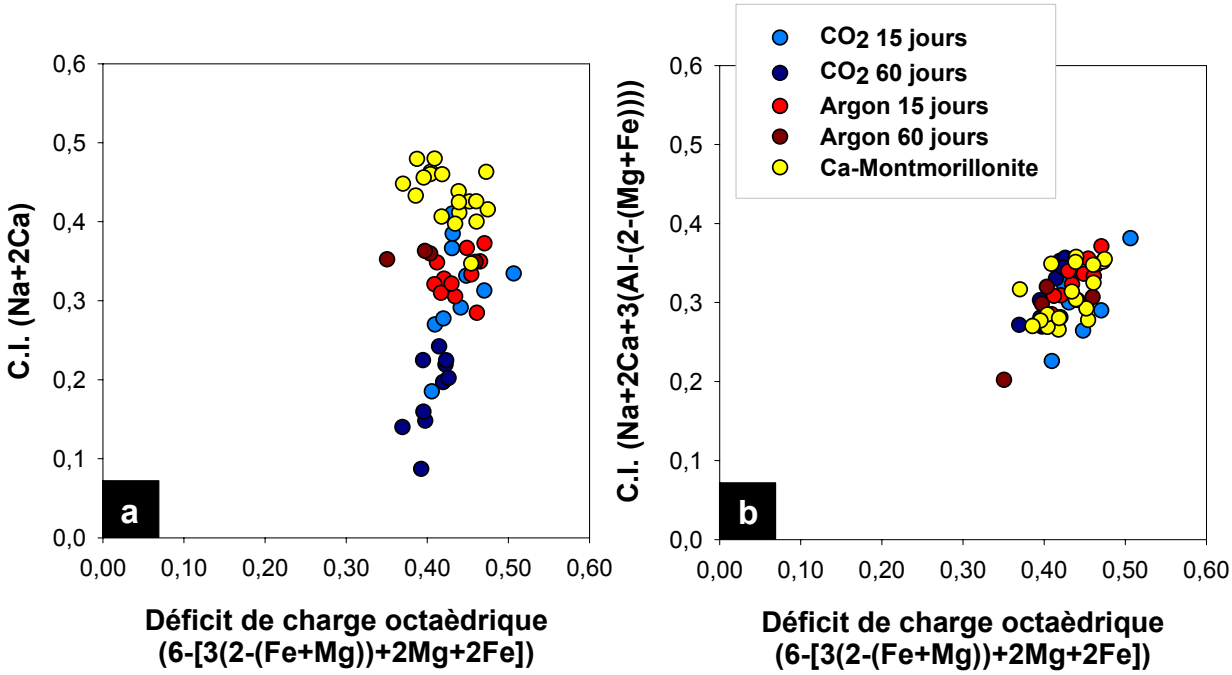

Figure V.59 : Diagrammes C.I. vs. Déficit de charge octaédrique (a) et C.I. corrigé avec l'aluminium vs. Déficit de charge octaédrique (b).

2.1.2.3 Analyse des propriétés texturale

L'analyse des propriétés texturales à été effectuée sur les montmorillonites avant et après expérimentation à l'argon et au CO_2. Les isothermes d'adsorption-désorption obtenus par volumétrie point par point à l'azote à 77 K sont présentés figure V.60. Les isothermes d'adsorption s'apparentent à celles du type II dans la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (Sing *et al.*, 1985). L'observation d'une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption est due aux phénomènes de condensation capillaire de l'azote dans les mésopores.

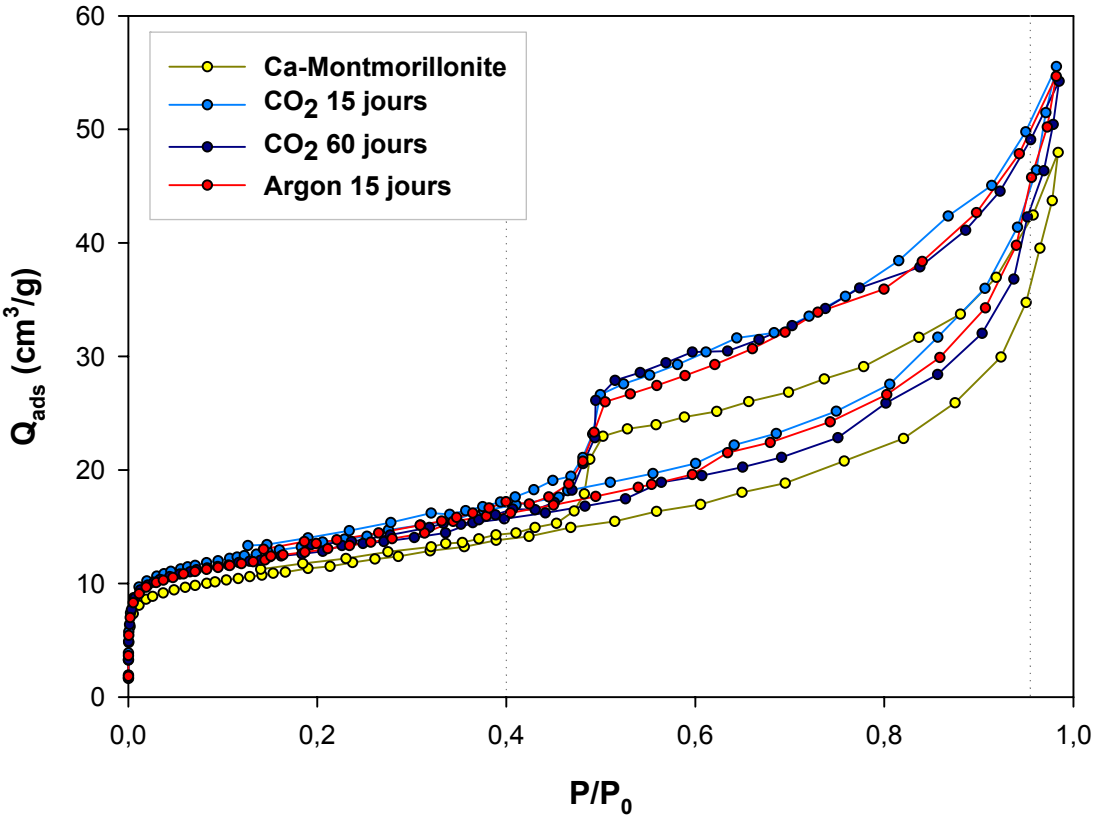

Figure V.60 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote, obtenues par volumétrie point par point à 77K pour les Ca-montmorillonites avant et après expérimentation.

La superposition des courbes montre que pour une même pression relative P/P_0, la capacité d'adsorption des montmorillonites après expérimentation à l'argon pendant 15 jours ou au CO_2 pendant 15 et 60 jours est supérieure à celle des montmorillonites calciques avant expérimentation.

Les isothermes d'adsorption, traitées par la méthode de BET (Brunauer *et al.*, 1938) permettent d'évaluer la surface spécifique S_{BET} calculée via l'équation (15). Les courbes obtenues donnent accès aux surfaces spécifiques par résolution graphique de l'équation (15) (Figure V.61a). La méthode du t-plot (De Boer *et al.*, 1965) permet quand à elle de mettre en évidence un volume microporeux. Les courbes t obtenues (Figure V.61b) ne passent pas par l'origine, les échantillons sont donc considérés comme microporeux et l'intersection entre les courbes t et l'axe des ordonnées donne accès au volume de gaz dans les micropores.

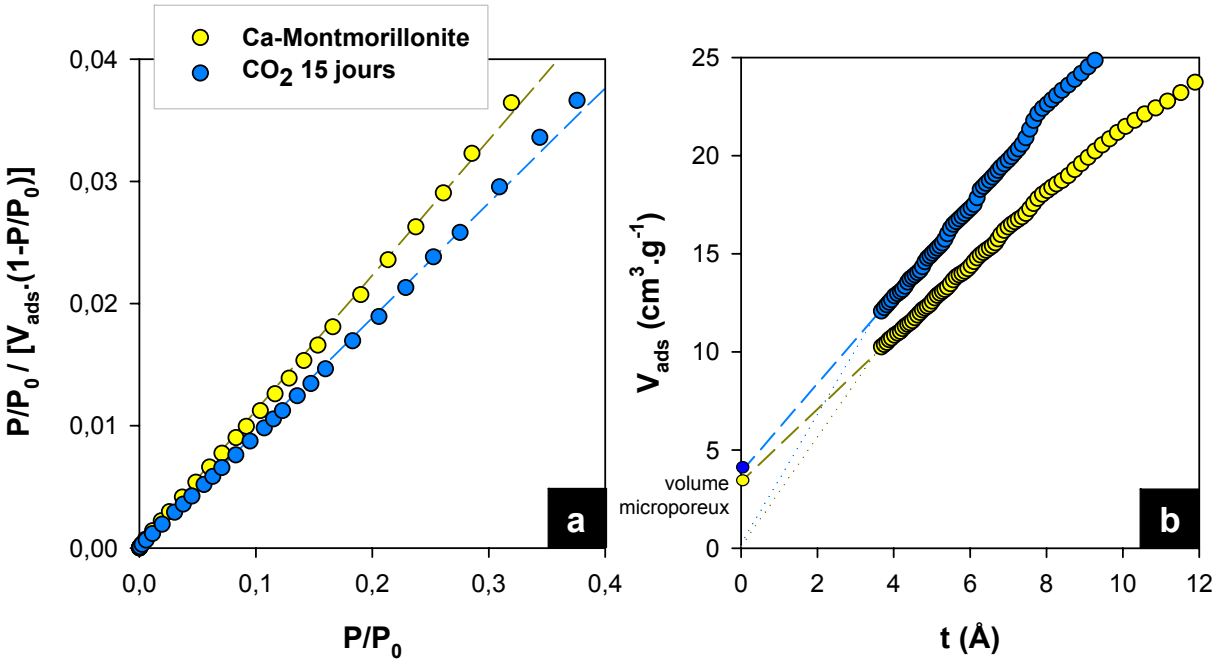

Figure V.61 : Courbes BET (a) et courbes t (b) des systèmes Ca-Montmorillonite/N_2 à 77 K avant et après expérimentation au CO_2 pendant 15 jours.

Les valeurs de surface spécifique et microporeuse obtenues à partir des courbes BET et t sont reportées dans le tableau V.14. Les surfaces BET sont significativement plus importantes pour les échantillons après expérimentation à l'argon et au CO_2 (environ 46 $m^2.g^{-1}$) que celles obtenues avant expérimentation (40 $m^2.g^{-1}$).

Echantillon	BET	t-plot		
	S_{BET}	S_{tot}	S_{μ}	S_{ext}
Ca-Montmorillonite	*40,51*	*42,78*	*15,48*	*28,01*
Argon 15 jours	*46,01*	*48,10*	*16,27*	*32,64*
CO_2 15 jours	*47,95*	*50,69*	*16,46*	*34,73*
CO_2 60 jours	*45,76*	*48,47*	*17,99*	*31,08*

Tableau V.14 : Résultats obtenus par la méthode BET et la méthode t-plot sur les montmorillonites avant et après expérimentation. Les surfaces sont exprimées en $m^2.g^{-1}$. S_{BET} = surface spécifique BET ; S_{tot} = surface totale (S_{μ} + S_{ext}) ; S_{μ} = surface équivalente des micropores ; S_{ext} = surface externe (hors micropore).

2.2 Expérimentations sur des chlorites

Des expérimentations en vieillissement de CO_2 ont été menées sur des chlorites provenant de la carrière de Talc de Trimouns exploitée depuis 1905 par la compagnie Talc de Luzenac du groupe Rio Tinto (Kennedy, 1988 ; Schärer *et al.*, 1999). Une analyse initiale des chlorites, associées avec un peu de talc, a été effectuée au MEB, au MET ainsi qu'en DRX sur roche totale.

2.2.1 Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées dans l'autoclave à pression de gaz Parr Instrument® d'une contenance de 250 cm^3 (décrit précédemment). La roche a été déposée sous forme de fragments et de poudre au fond de l'autoclave puis on a ajouté de l'eau distillée. Le CO_2 a été injecté avec une pompe dans l'autoclave afin d'ajuster la pression. La montée en température est assurée par le four annulaire et la pression dans l'autoclave est contrôlée par une vanne de fuite. Enfin, un manomètre et un thermocouple permettent l'enregistrement de la pression et de la température au cours du temps (Figure V.62).

Après un mois d'expérimentation, la vanne de fuite est ouverte très lentement de façon à évacuer le dioxyde de carbone présent dans l'autoclave. Une fois revenu à pression atmosphérique, l'autoclave est plongé dans de l'eau froide à environ 14°C pendant une demi-heure. Après ouverture de l'autoclave, les échantillons de roche et l'eau sont récupérés pour les analyses.

L'expérimentation à été menée à 150°C et 150 bars pendant 31 jours et mettait en contact 9,16 g de roche en fragments millimétriques à centimétriques avec 175 mL d'eau distillée, sous pression de CO_2. La montée en pression et en température de l'autoclave a duré environ 1h30 et les variations de pressions observables sur cette courte période sont dues à l'ouverture régulière de la vanne de fuite lors de la phase de régulation de la pression par l'utilisateur (Figure V.62). La pression a été maintenue autour de 175 bar afin d'atteindre une valeur proche de 150 bar après solubilisation du CO_2 dans la phase aqueuse. Une fois à la

température et à la pression souhaitée, la puissance du four est autorégulée par l'ordinateur.

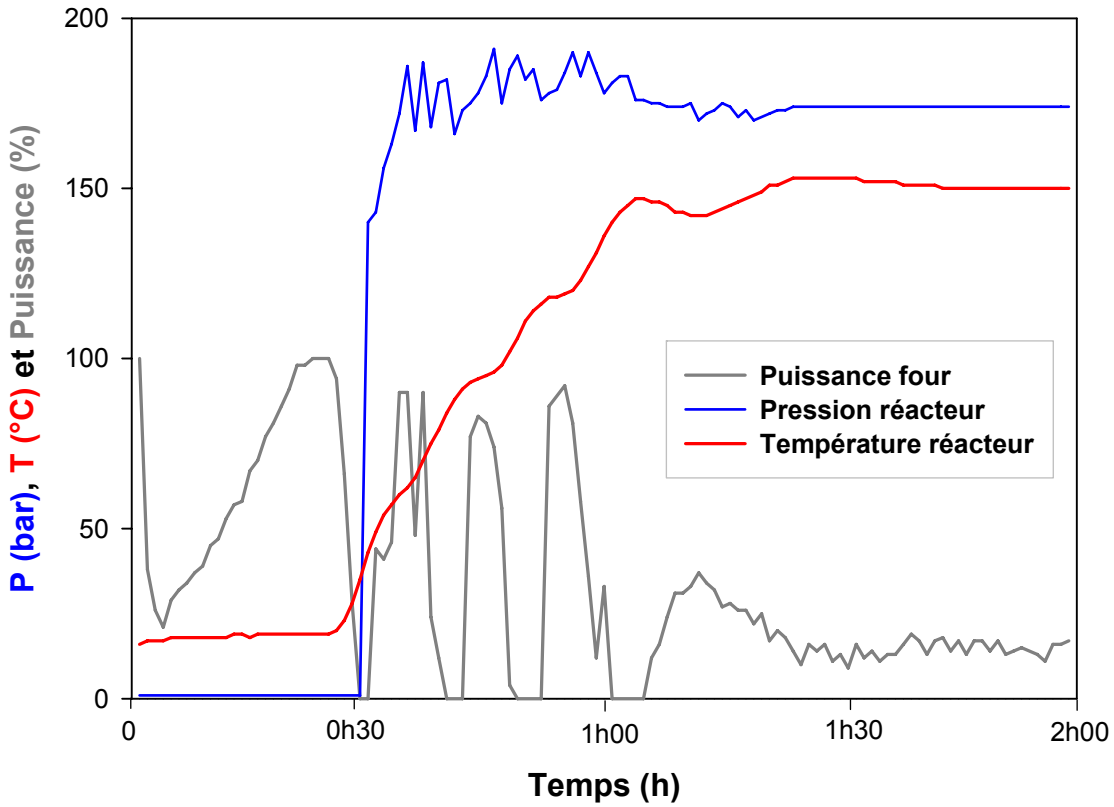

Figure V.62 : Suivi en pression, température et puissance du four au début de l'expérience, lors de la montée en pression et température de l'autoclave.

Sur cette période de 31 jours, la température ne varie pas et reste constante à 150°C tandis que la pression change au cours du temps (Figure V.63). Après solubilisation du CO_2, la pression se stabilise autour de 167 bar et diminue jusqu'à 165 bar en cinq jours. Au neuvième jour, la pression remonte jusqu'à 168 bar puis diminue régulièrement pendant neuf jours pour atteindre une pression qui se stabilise à 163 bar et ce jusqu'au terme de l'expérimentation. Ces variations de pression observées ne sont pas accompagnées de variations de température et se produisent après les phénomènes de solubilisation du CO_2 dans l'eau.

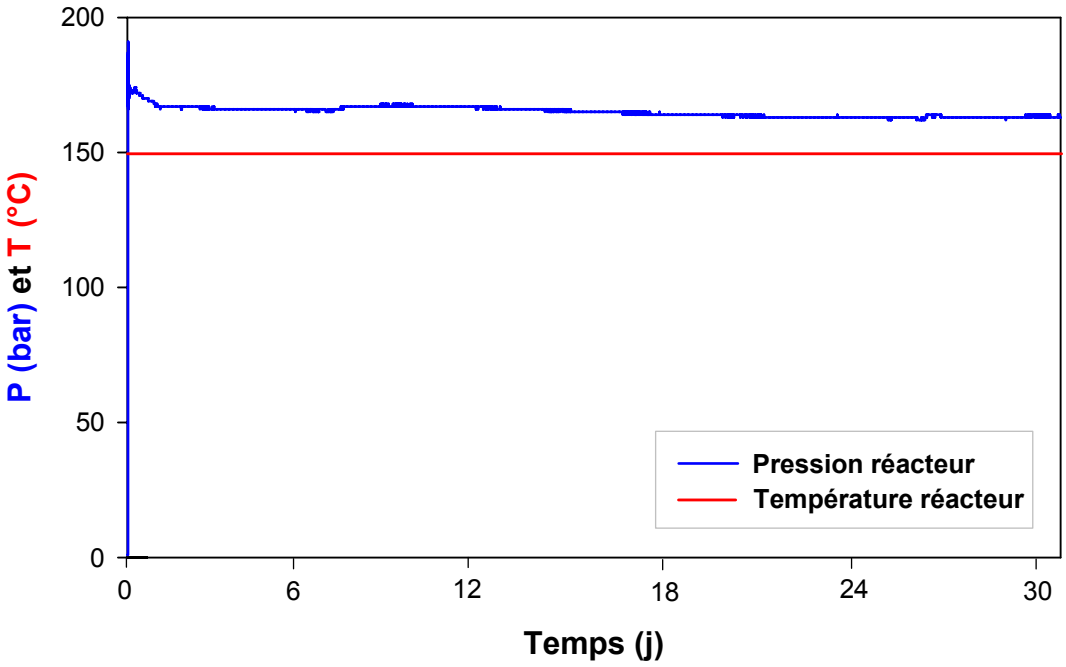

Figure V.63 : Suivi en pression et température de l'enceinte de l'autoclave tout au long de l'expérience. La diminution de la pression en début d'expérimentation est due à la solubilisation du CO_2 dans l'eau qui prend ici environ 2 jours.

2.2.2 Résultats

A la sortie de l'autoclave, les fragments de chlorite ont perdu leur belle couleur verte pour une couleur rougeâtre nettement visible sur les plus gros fragments (Figure V.64).

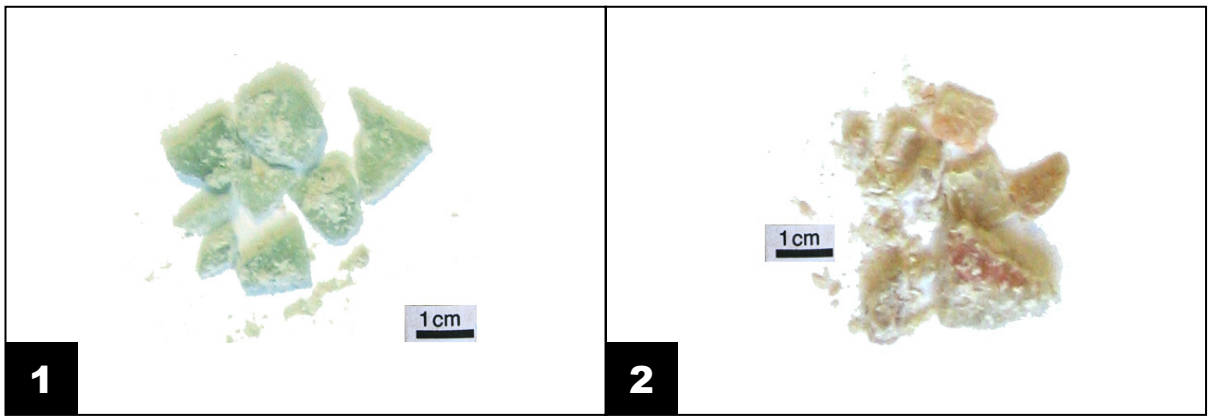

Figure V.64 : Photo des échantillons de chlorite avant (1) et après expérience (2).

Cette teinte rougeâtre, comme pour les marnes argileuses de Bure, est certainement caractéristique de la présence d'oxyde de fer sur la surface des échantillons. L'eau expérimentale, de couleur rougeâtre à la sortie, est redevenue limpide une fois filtrée à 0,2 µm pour les analyses.

2.2.2.1 Analyse de l'eau expérimentale

A l'ouverture de l'autoclave, l'eau a été récupérée séparément de la roche et filtrée a 0,2 µm afin d'être analysée et de comparer sa composition à celle de l'eau initiale (eau distillée). Le tableau V.15 présente les résultats des analyses totales des principaux cations dans l'eau, avant et après expérimentation.

Expérience	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	Al*	P
Avant	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*	*<LD*
Après	*3,154*	*<LD*	*0,041*	*0,689*	*0,619*	*<LD*	*0,16*	*<LD*	*2,615*	*<LD*

Tableau V.15 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en mg/L. *L'aluminium est exprimé en µg/L. LD = limite de détection.

Les résultats montrent une augmentation de la concentration en silicium jusqu'à environ 3,1 mg/L. Pour les autres cations, l'augmentation de la concentration est moindre, voir même non significative comme pour le manganèse ou l'aluminium dont les concentrations restent inférieures à 0,1 mg/L. Le magnésium, le calcium et le potassium voient leur concentration augmenter mais toujours avec des valeurs inférieures à 0,7 mg/L. Il est à noter l'absence du fer dans l'eau que ce soit avant ou après expérimentation.

Au niveau des éléments traces, nous observons principalement une légère augmentation des concentrations en cuivre, zinc et rubidium et une forte augmentation du nickel (Tableau V.16). En revanche, le strontium ne semble pas bouger. Le nickel, comme pour l'expérimentation sur roche de couverture, provient certainement d'une contamination par l'autoclave.

Exp.	Cu	Ni	Rb	Sr	Zn
Initial	*0,050*	*<LD*	*0,010*	*3,406*	*0,246*
Final	*0,973*	*26,073*	*0,163*	*3,113*	*2,228*

Tableau V.16 : Analyses chimiques sur les éléments traces de l'eau expérimentale avant et après expérience. Les résultats sont exprimés en µg/L. LD = limite de détection.

2.2.2.2 Analyse des roches par DRX

Les fragments réduits en poudre porphyrisée ont été analysés par diffraction des rayons X. Le diffractogramme obtenu est comparé au diffractogramme de la roche avant expérimentation (Figure V.65). Seules deux espèces minérales sont présentes avant et après expérimentation et sont la chlorite et le talc. Il n'y a pas d'apparition de nouvelle phase après expérimentation en quantité suffisante pour être détectée.

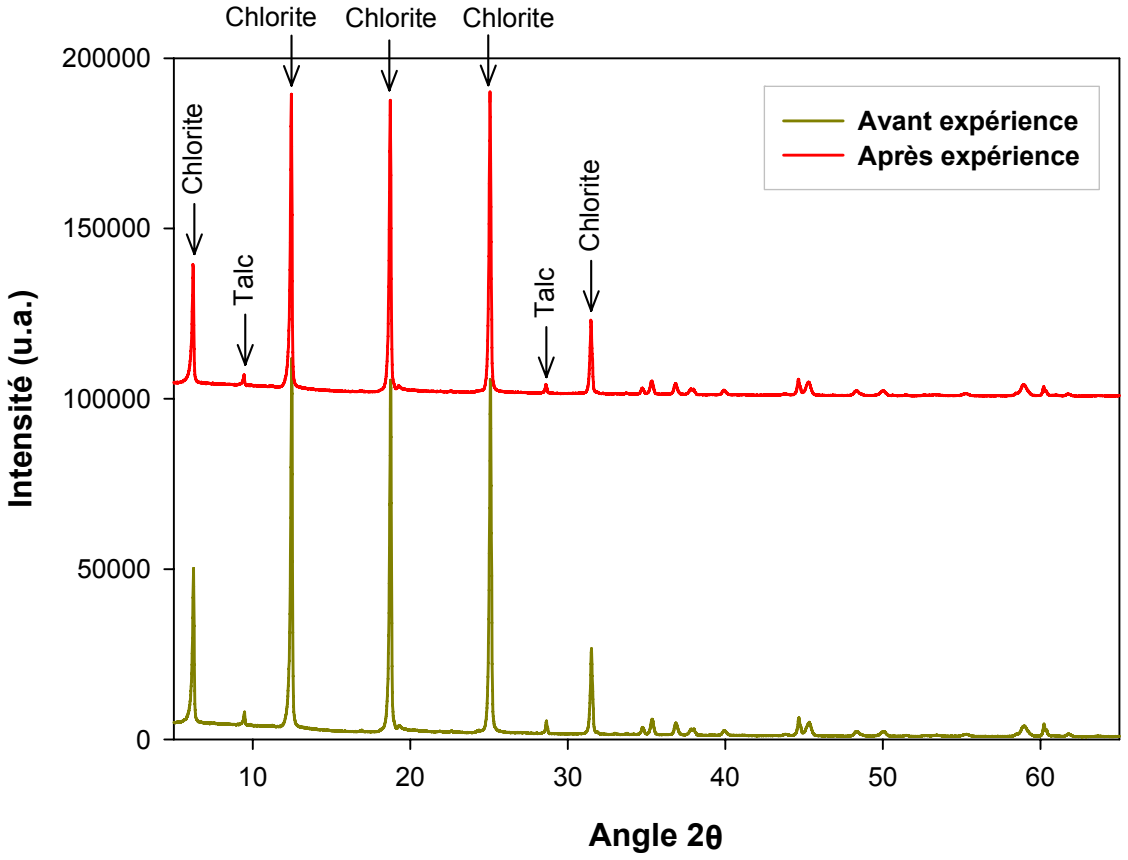

Figure V.65 : Diffractogrammes de rayons X sur roche totale pour les échantillons de chlorite avant et après expérience.

2.2.2.3 Analyse des surfaces au MEB

La microscopie électronique à balayage a été utilisée sur cet échantillon afin d'observer minutieusement la surface externe des fragments, de couleur rougeâtre. L'aspect général de la roche avant et après expérimentation ne semble pas changer (Figure V.66.1 et 2). Une différence est cependant notable lorsque l'on observe la surface de plus près. En effet, certaines chlorites présentent en leur surface une accumulation de particules lourdes (blanches en mode rétrodiffusé), ovoïdes et de taille inférieure au micron, soit environ 400 nm de diamètre (Figure V.66.3). Enfin, le talc est présent mais difficilement observable du fait de sa rareté et de son faible contraste avec la chlorite en mode rétrodiffusé (Figure V.66.4).

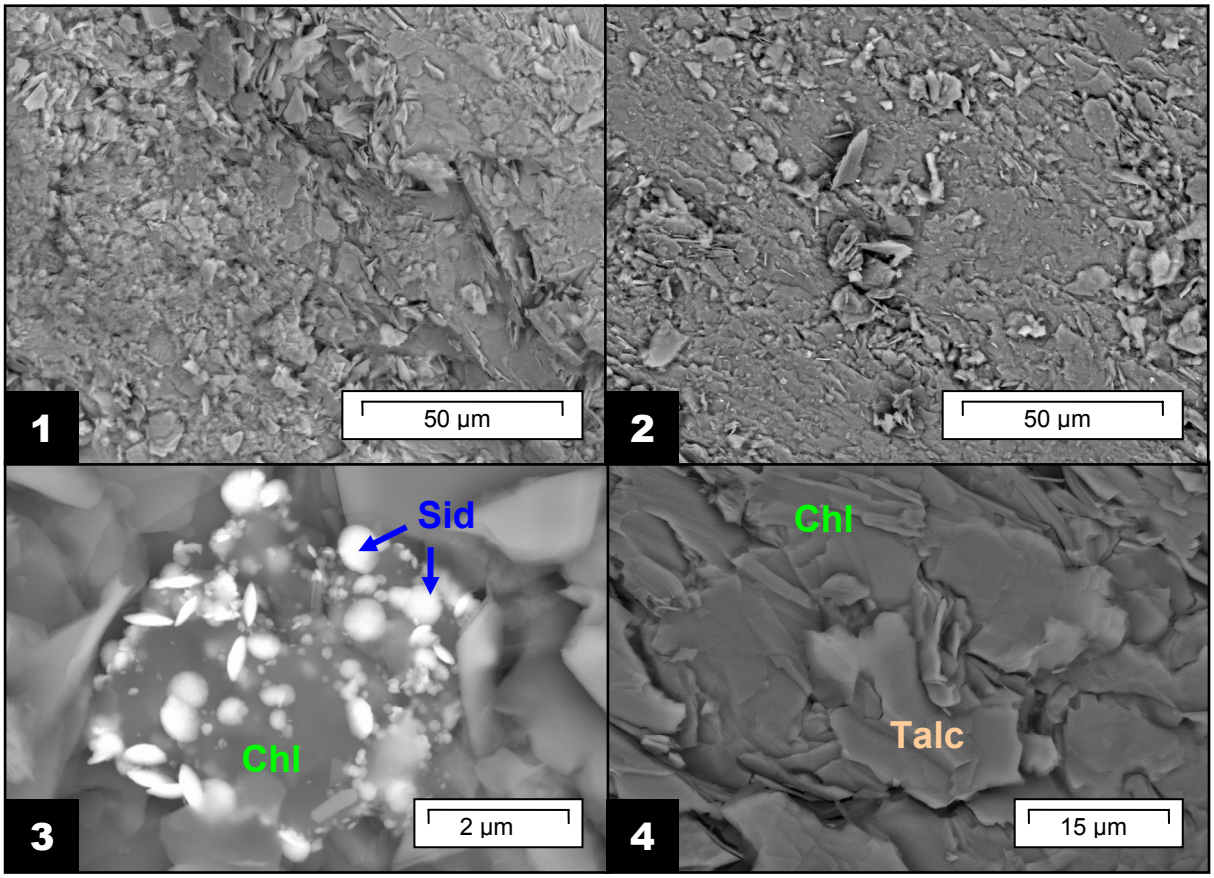

Figure V.66 : Photos des échantillons de chlorite avant (1) et après (2) expérience prises au MEB en mode rétrodiffusé. Ces deux vues d'ensemble sont assez similaires. Dans l'échantillon vieilli, quelques chlorites sont recouvertes de petites particules de sidérite (3). Le talc est présent mais il est très difficile de le distinguer des chlorites (4). Sid = sidérite ; Chl = chlorite.

Afin de déterminer la composition chimique de l'élément lourd associé à certaines chlorites, deux spectres EDX ont été réalisés sur la chlorite de la figure V.66.3 avec et sans la particule blanche. Les résultats superposés dans la figure V.67 montrent un excédent en carbone, oxygène et fer par rapport au spectre de la chlorite seule. Ces particules ont donc une composition proche de la sidérite ($FeCO_3$). Il est à noter que la chlorite observée autour de ces sidérites ne contient plus de fer.

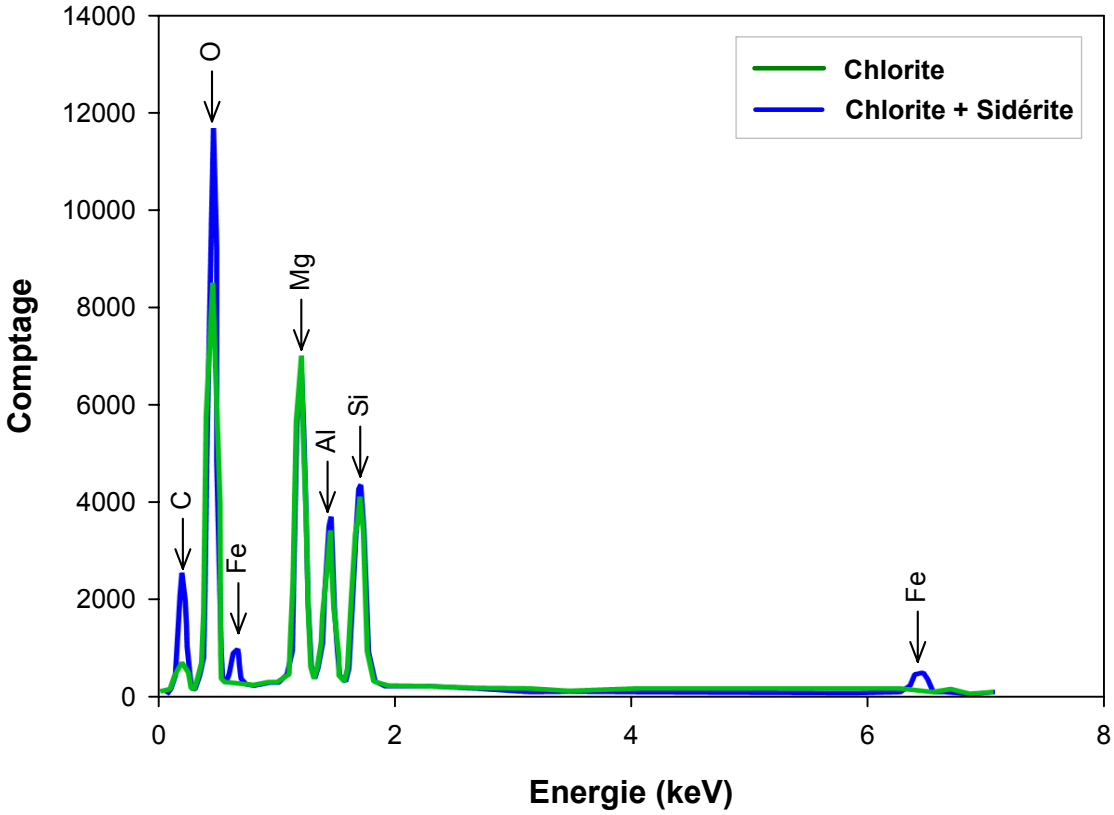

Figure V.67 : Spectre EDX de la chlorite comparé au spectre de la chlorite associée à une particule lourde. La différence semble indiquer la présence de sidérite.

2.2.2.4 Analyse des phases au MET

Les chlorites ont été analysées au MET avant et après expérimentation au CO_2. Les analyses exprimées en pourcentage atomique sont reportées dans les tableaux en Annexe A2.

Les photomicrographies obtenues sur les chlorites avant et après expérimentation en présence de CO_2 (Figure V.68.1 et 3) montrent dans les deux cas des particules bien cristallisées, ce qui est confirmé par le cliché de diffraction réalisé sur un monocristal mettant en évidence la symétrie cristalline des chlorites (Figure V.68.2). Le spectre EDX typiquement obtenu sur une chlorite avant ou après expérimentation est présenté en figure V.68.4 et correspond à la formule structurale d'un clinochlore avec un peu de fer $[Si_3\ Al]\ (Al\ Mg_{4,9}\ Fe_{0,1})\ O_{10}\ (OH)_8$.

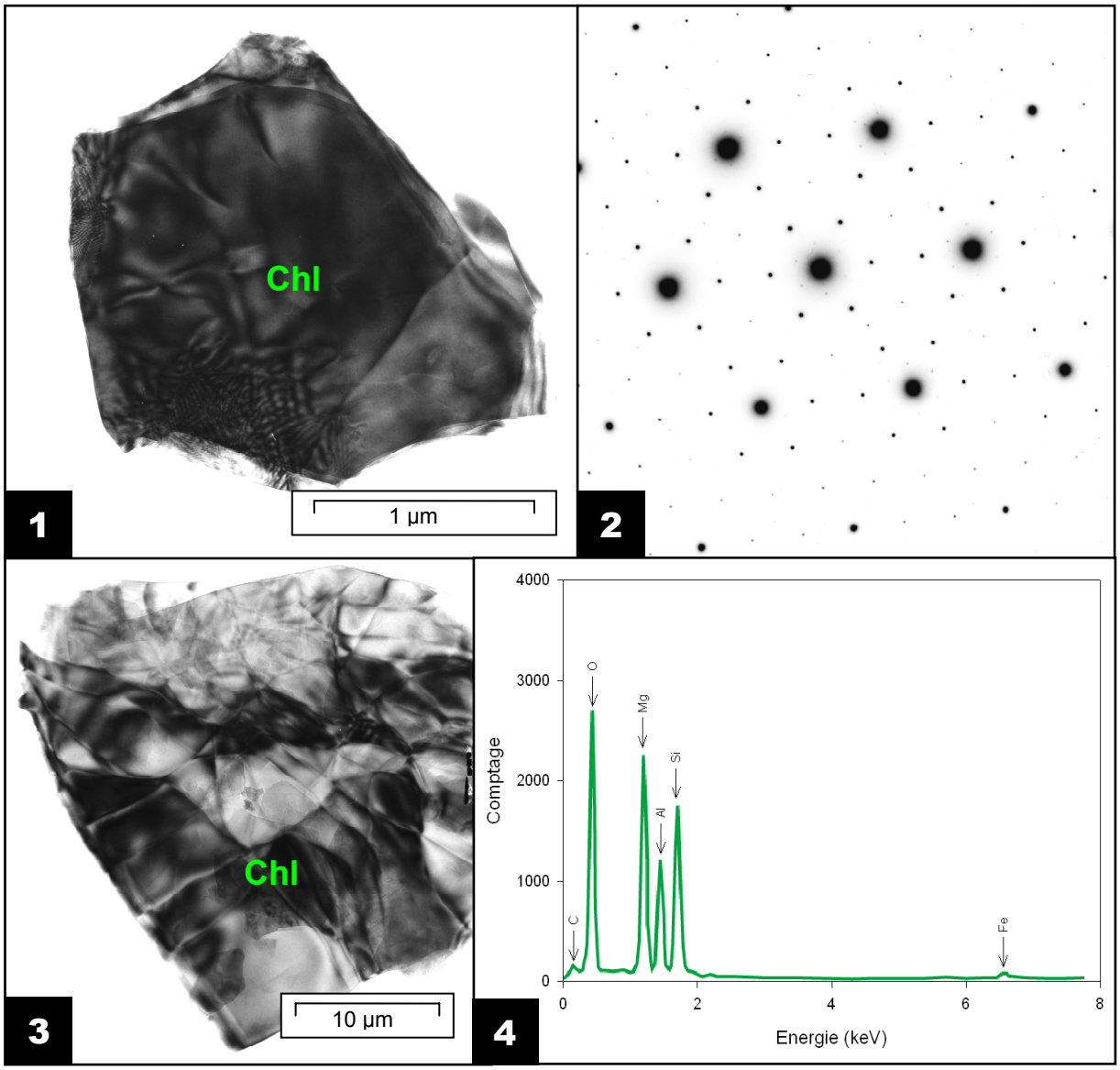

Figure V.68 : Photomicrographies obtenues au MET sur des chlorites avant expérience (1) et après expérience (3). Le cliché de diffraction (2) montre que ces pyrites sont parfaitement cristallisées et le spectre EDX (4) indique que les chlorites ont une composition de clinochlore $[Si_3\ Al]\ (Al\ Mg_{4,9}\ Fe_{0,1})\ O_{10}\ (OH)_8$. Chl = chlorite.

La figure V.69 présente les résultats obtenus dans un diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.) où sont aussi représentés les points obtenus sur l'échantillon de Bure avant expérimentation à titre d'information. Deux populations de points s'individualisent nettement autour du pôle Talc et du pôle Chlorite. Les chlorites semblent garder la même composition que ce soit avant ou après expérience. Le talc est toujours présent après expérimentation en présence de CO_2.

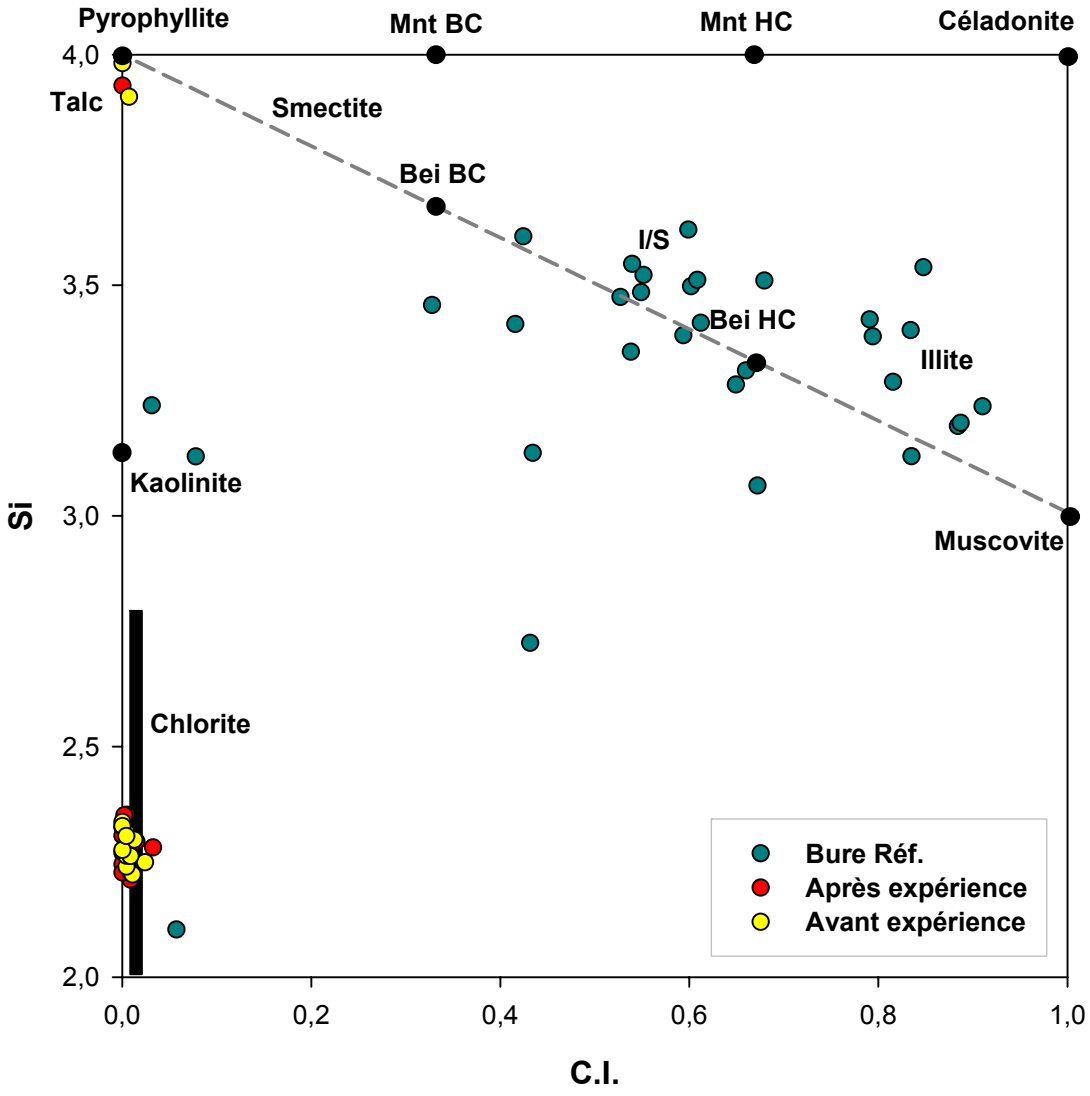

Figure V.69 : Diagramme Silicium (Si) vs. Charge interfoliaire (C.I. = Na + K + 2Ca) des analyses MET des chlorites observées dans les échantillons avant et après expérience. Calcul des formules structurales effectué sur 11 oxygènes. Mnt BC = montmorillonite basse charge ; Mnt HC = montmorillonite haute charge ; Bei BC = beidellite basse charge ; Bei HC = beidellite haute charge ; I/S = interstratifiés illite/smectite.

Cependant, le diagramme Si vs. Charge Interfoliaire (C.I.) ne permet pas de définir précisément la nature des chlorites présentes dans l'échantillon. L'utilisation d'un diagramme triangulaire Silicium vs. Aluminium vs. Magnésium permet de balayer l'ensemble du domaine des chlorites et les résultats obtenus indiquent que les particules analysés ont toutes une composition du type clinochlore (Figure V.70).

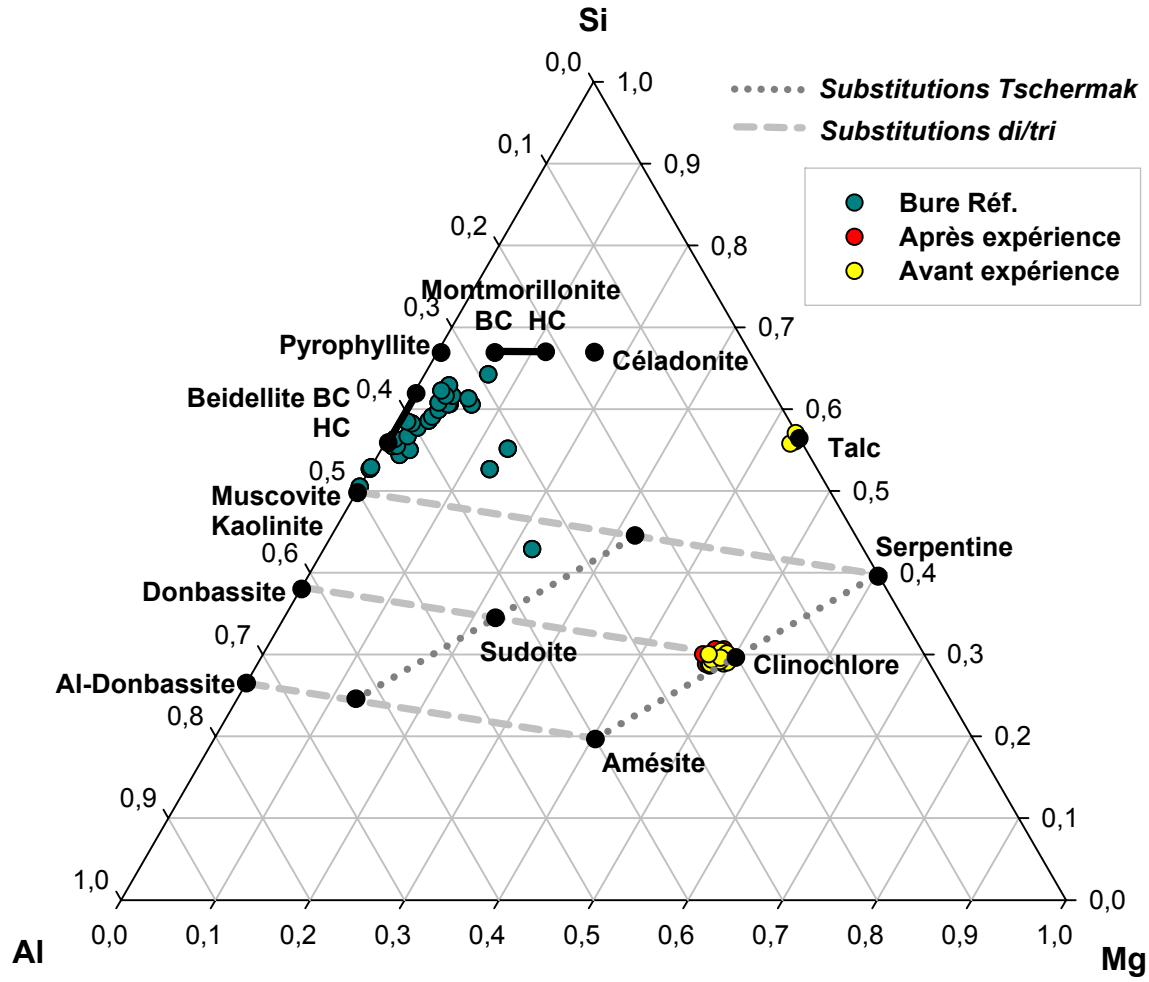

Figure V.70 : Diagramme triangulaire Silicium vs. Aluminium vs. Magnésium des analyses MET des chlorites observées dans les échantillons avant et après expérience. Calcul des formules structurales effectué sur 14 oxygènes. Les pôles chlorites sont représentés ainsi que les substitutions Tschermak et di/tri. Les points obtenus sur l'échantillon de Bure sont représentés à titre indicatif.

Même si toutes les chlorites analysées ont la composition d'un clinochlore riche en magnésium, certaines possèdent du fer en position octaédrique.

3 Expérimentations sur les roches de réservoir

3.1 Principe expérimental

Pour réaliser ces expériences, un réacteur batch a été développé au laboratoire. L'autoclave IMAGES, d'une contenance de 2 L, est en acier inoxydable de type 316SS inerte au CO_2. Il est connecté à deux pompes pour l'entrée d'eau et de CO_2 (Figure V.71). Ce dispositif permet de travailler à des températures de 20 à 200°C et des pressions maximales de 350 bar. L'autoclave est relié à un rack qui permet de réguler la température et d'enregistrer les variations de pression et de température du système (Figure V.72).

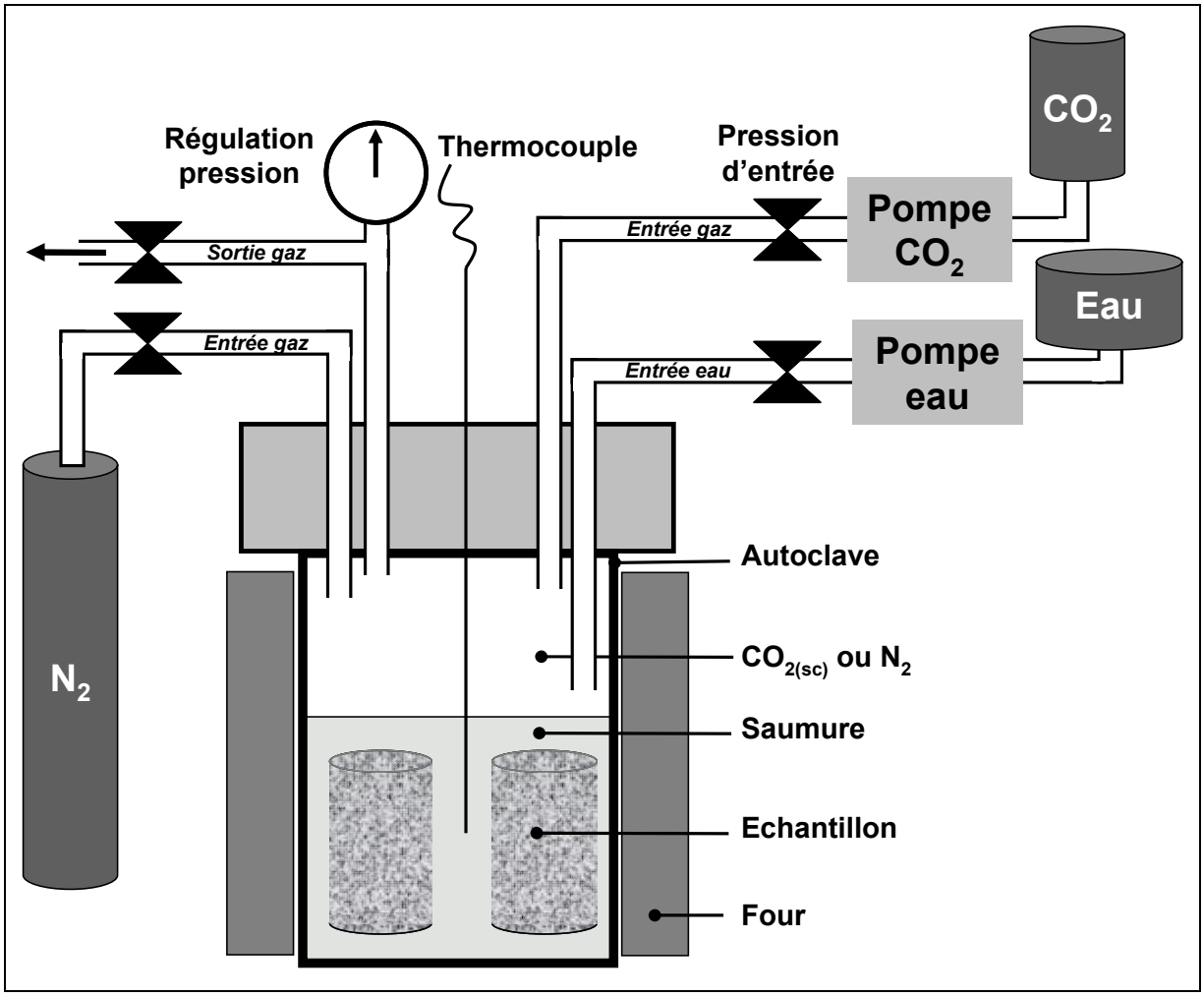

Figure V.71 : Schéma de principe l'autoclave IMAGES (Sterpenich *et al.*, Annexe A4).

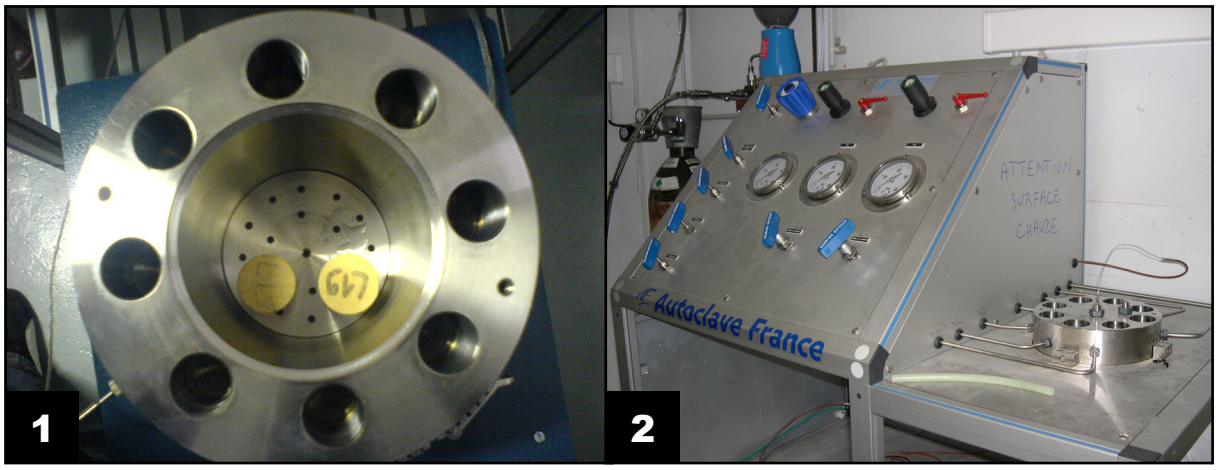

Figure V.72 : Photos de l'autoclave IMAGES (1) et du système d'admission de gaz et d'eau (2).

3.2 Conditions expérimentales

Trois types d'expériences ont été réalisés dans le cadre du projet ANR Géocarbone Injectivité (ANR-05-CO2-00607) :

- une carotte de calcaire de Lavoux a été placée dans l'autoclave en présence d'eau et de CO_2 à 150 bar et 80°C pendant 1 mois (EXP01).

- une carotte de calcaire de Lavoux saturée en eau a été placée dans l'autoclave en présence de CO_2 supercritique à 150 bar et 80°C pendant 1 mois (EXP02).

- une carotte de calcaire de Lavoux a été placée dans l'autoclave en présence d'eau et de N_2 à 150 bar et 80°C pendant 1 mois (EXP03).

Après chaque expérimentation, une imprégnation des échantillons par une résine fluorescente a été réalisée et des lames épaisses confectionnées. Ces lames ont été comparées à un échantillon (EXP00) avant expérimentation et donc témoin de l'état initial de la roche (Cf. Sterpenich *et al.*, Annexe A4).

3.3 Analyse des échantillons après expérience

Parmi les trois types d'expériences, les données concernant l'expérimentation sous CO_2 supercritique n'ont pas pu être traitées. Des problèmes techniques liés à la

préparation des échantillons et à la qualité de la résine injectée ont rendu impossible l'observation des porosités par microscopie confocale à balayage laser (fluorescence insuffisante). De ce fait, seules les expériences EXP01 et EXP03 sont exploitées dans cette étude (Tableau V.14).

3.3.1 Etude 2D de la porosité

Une étude statistique de caractérisation de la porosité 2D des échantillons avant et après vieillissement a été réalisée. Cette étude a été réalisée à partir d'images 2D obtenues par microscopie confocale (Figure V.73).

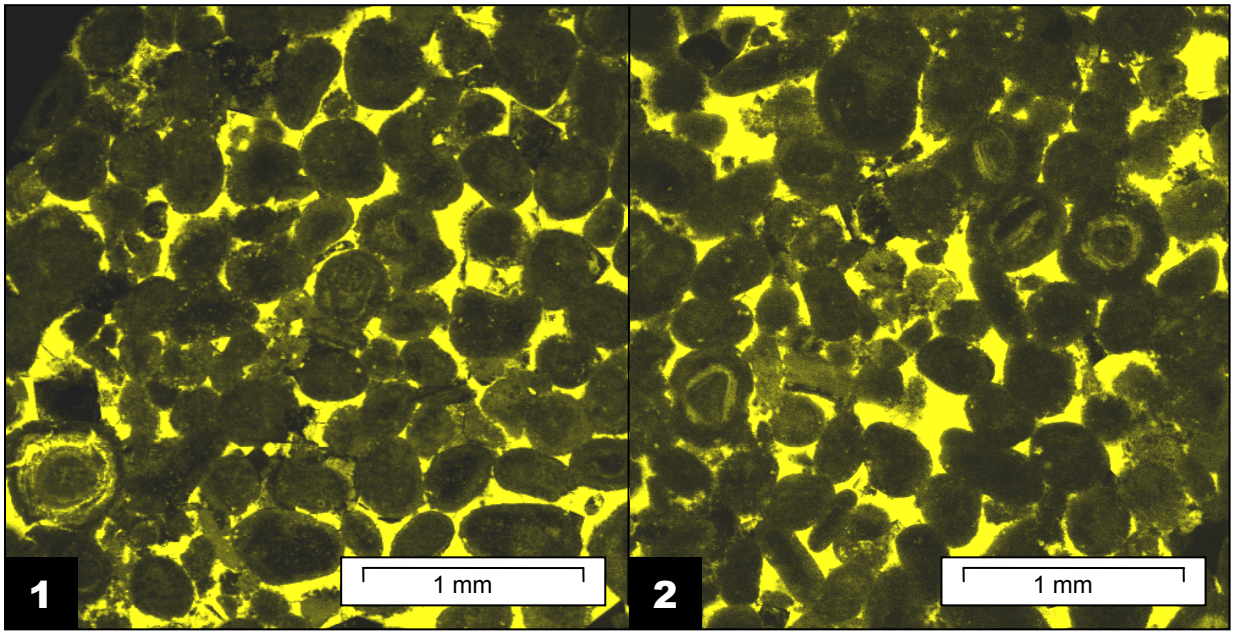

Figure V.73 : Images 2D CSLM obtenues sur deux lames différentes (1) avant et (2) après vieillissement en présence de CO_2. La fluorescence qui apparait en jaune correspond à la porosité effective, accessible à la résine.

La porosité mesurée par cette technique, à la résolution de l'objectif x4, est essentiellement la porosité inter-oolithes, accessible à la résine. Soixante images au total ont été acquises par CSLM sur 11 lames imprégnées et traitées suivant la méthodologie développée dans le chapitre II (Tableau V.17).

Expérimentation	EXP00	EXP01	EXP03
Nombre de lames	*6*	*3*	*2*
Nombre d'images traitées	*28*	*16*	*16*

Tableau V.17 : Nombre de lames épaisses réalisées et nombre d'images traitées et étudiées par CSLM pour l'ensemble des expérimentations.

3.3.1.1 Porosité effective globale

La comparaison entre les échantillons de calcaire de Lavoux avant et après expérimentation montre une légère diminution de la porosité effective (accessible au fluide, en particulier à la résine, et visible à la résolution de l'objectif x4) et ce quel que soit le type de vieillissement subi (CO_2 ou N_2).

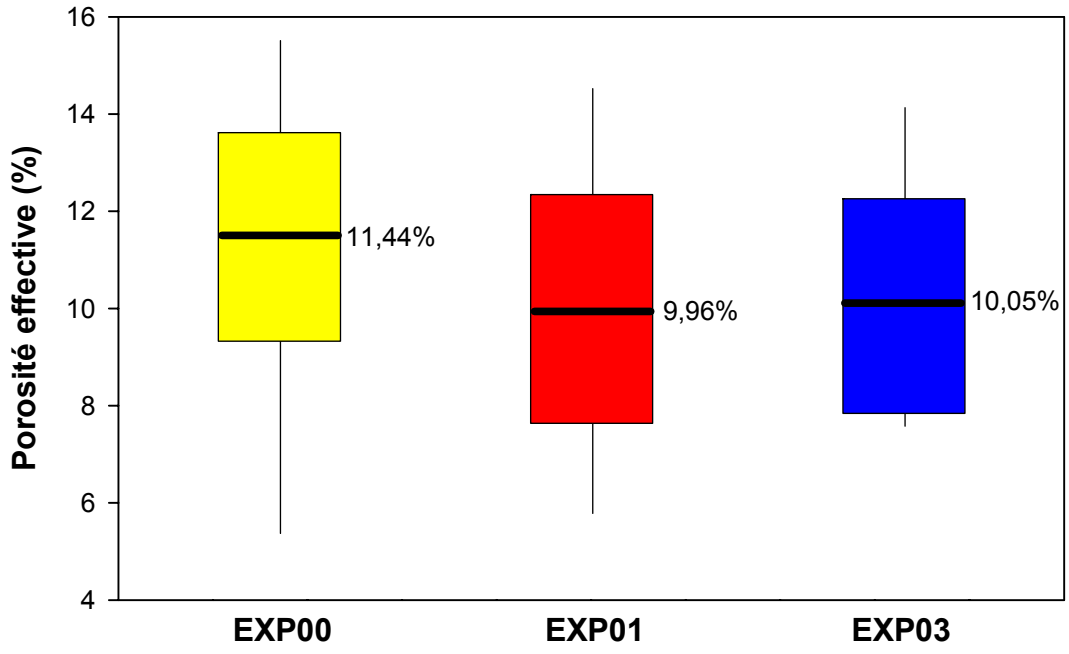

Figure V.73 : Evolution des valeurs de porosité effective (boite des écart-types : minimum maximum et moyenne ±écart-type des valeurs pour l'ensemble des images CSLM) pour les 2 expérimentations EXP01 et EXP03 et comparaison avec l'échantillon témoin EXP00.

Les porosités effectives ont été déterminées par sommation des pixels noirs et blancs des images CSLM après seuillage. Des porosités moyennes de

11,44 ± 2.21%, 9,96 ± 2.47% et de 10,05 ± 2.31% sont obtenues respectivement pour EXP00, EXP01 et EXP03 (Figure V.73). Ces valeurs sont caractérisées par de forts écart-types qui ne permettent donc pas de conclure à une diminution de porosité induite par le traitement au CO_2 ou à l'argon.

3.3.1.2 Etude morphométrique des pores

Outre cette porosité globale, une étude statistique plus poussée a donc été engagée pour caractériser la distribution des tailles de pores et leur morphométrie. Pour cela, chaque image CSLM, après binarisation, a été analysée de façon à recenser et caractériser chaque pore individuellement. Une base de données recensant les aires, périmètres, diamètres de Ferret et circularité a été acquise représentant un peu plus de 60 000 pores sur l'ensemble des images.

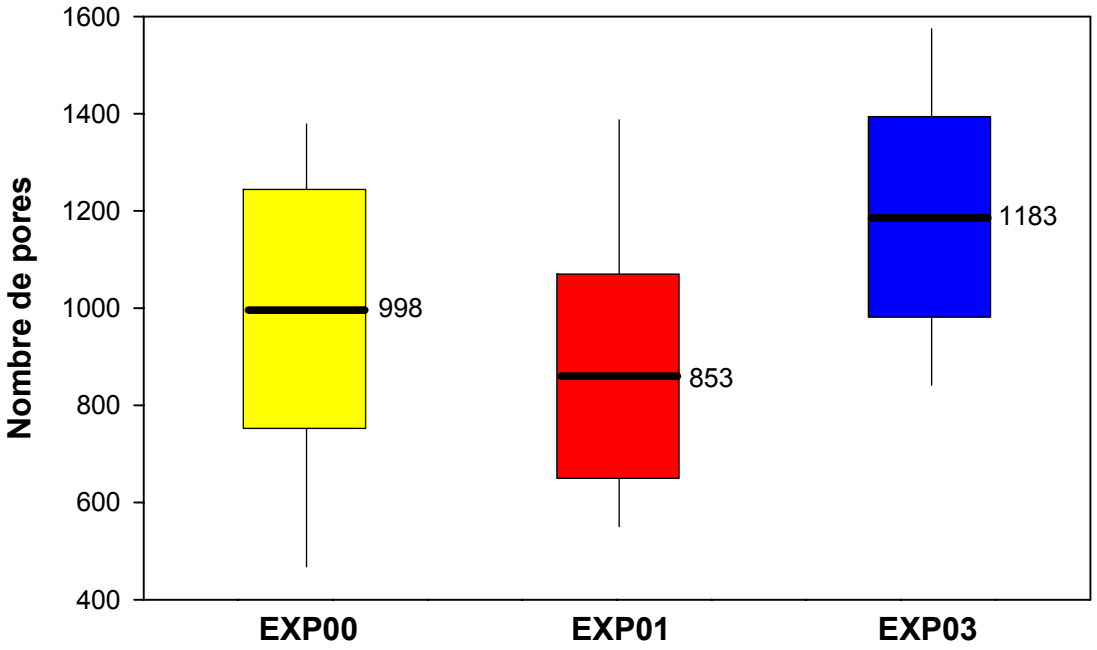

Figure V.74 : Evolution du nombre de pores (boite des écart-types : minimum maximum et moyenne ±écart-type des valeurs (barres) pour l'ensemble des images CSLM) pour les 2 expérimentations EXP01 et EXP03 et comparaison avec l'échantillon témoin EXP00.

Le nombre de pores varie en fonction des expérimentations avec une moyenne de 998 ± 253, 853 ± 211 et 1183 ± 209 pores recensés respectivement sur les lames

EXP00, EXP01 et EXP03. Cette différence est significative malgré un écart-type important mais identique pour les trois échantillons (Figure V.74).

L'étude de la distribution des tailles de pores montre également une variabilité des aires en fonction des images étudiées EXP00, EXP01 et EXP03. Les aires des pores varient de 8,91 μm^2 (surface d'un pixel image) à 100 000 μm^2. L'histogramme de fréquences présenté figure V.75 illustre cette large distribution et montre un mode principal entre 0 et 3 000 μm^2 correspondant à une majorité de petits pores (environ 95% de l'ensemble de la distribution). L'étude de la morphométrie de ces petits pores a donc été détaillée. Les pores d'aires plus importantes, entre 20 000 et 100 000 μm^2 sont par contre moins fréquents apparaissant par nombre de 2 ou 3 au maximum par image traitée (Figure V.75).

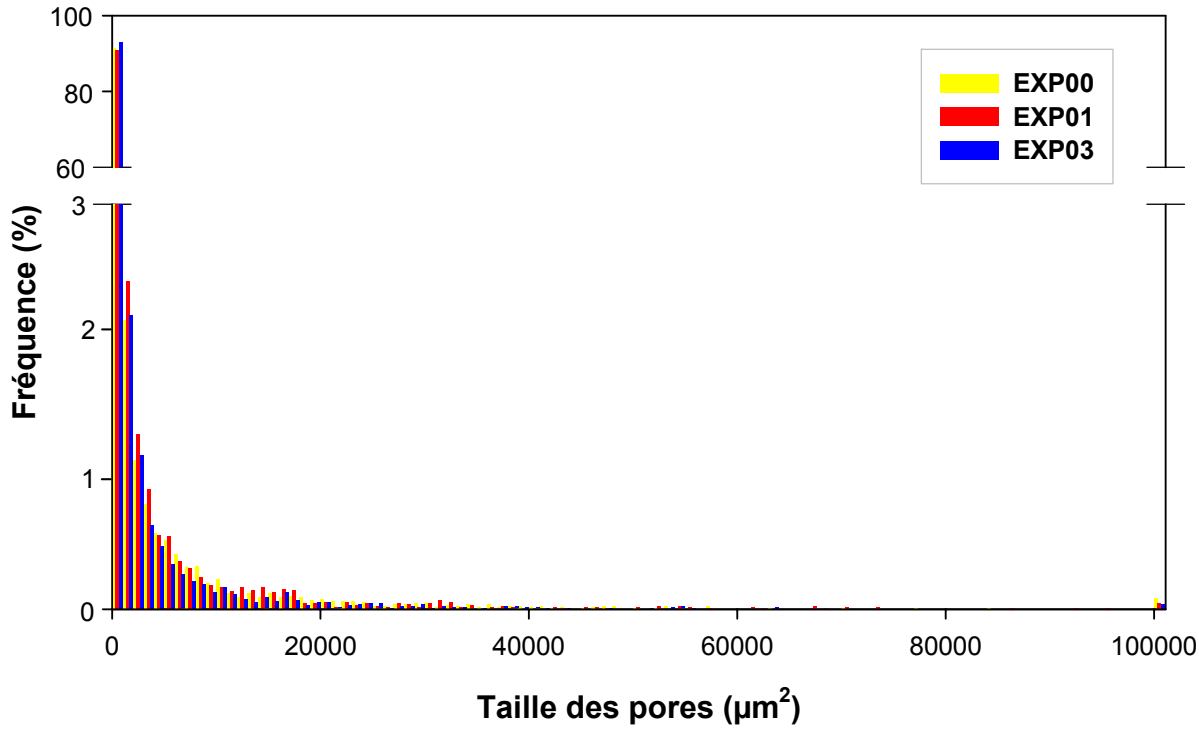

Figure V.75 : Histogramme de fréquences, distribution des aires des pores dans le cas des trois échantillons avant et après vieillissement.

Les trois distributions sont globalement similaires dans leur ensemble. Cependant, si on précise cette distribution pour les classes d'aires comprises entre 0 et 30 000 μm^2, certaines différences de répartition des fréquences apparaissent en fonction du type d'expérimentation. La figure V.76 représente la variation relative de

fréquences des deux séries d'échantillons EXP01 et EXP03 rapportées aux fréquences de l'échantillon témoin qui sont prises comme référence. Ainsi, des fréquences relatives positives indiquent une augmentation de fréquence pour une taille de pores donnée tandis qu'une valeur négative indique une diminution de cette même fréquence. Une variation relative nulle indique que la fréquence d'une classe de pores donnée n'a pas variée avant et après vieillissement.

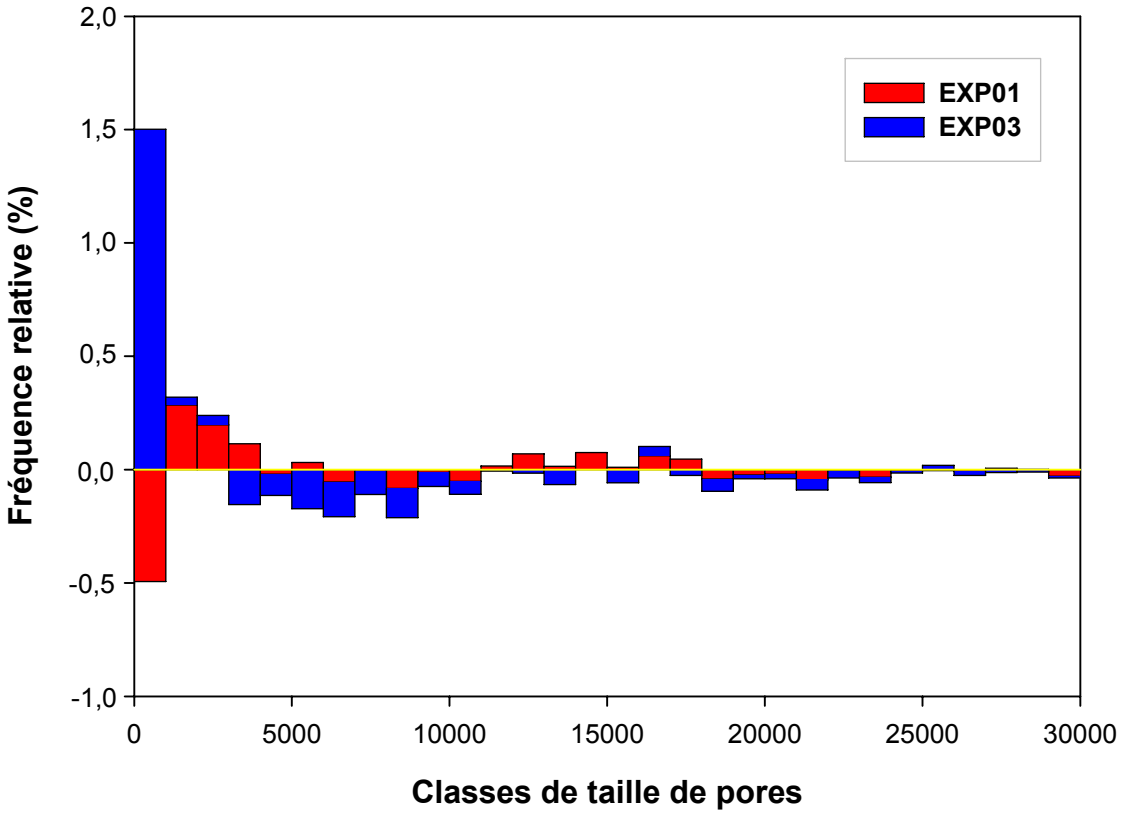

Figure V.76 : Histogramme des fréquences relatives, distribution des aires des pores dans le cas des deux échantillons après vieillissement. Les fréquences relatives sont calculées par différence entre les fréquences caractéristiques des échantillons EXP01 et EXP03 avec celles de l'échantillon témoin EXP00.

Les plus petits pores, d'aires comprises entre 0 et 1 000 μm^2, présentent les variations de fréquences relatives les plus significatives et montrent deux comportements opposés en fonction des conditions expérimentales. Une augmentation de la proportion des petits pores est observée pour l'expérimentation EXP03 tandis qu'une diminution de cette proportion est observée dans le cas de l'expérimentation EXP01. Les pores de tailles plus importantes montrent ensuite un

comportement contraire à ces évolutions. Effectivement, dans le cas de l'expérimentation EXP01, les pores d'aires comprises entre 1 000 et 3 000 µm^2 sont plus nombreux que dans l'échantillon témoin et dans le cas de l'expérimentation EXP03, les pores d'aires comprises entre 3 000 et 10 000 µm^2 sont moins nombreux que dans l'échantillon témoin (Figure V.76).

D'autres paramètres morphométriques ont été étudiés tels que la circularité des pores qui représente le rapport entre le grand et petit axe d'une ellipse moyenne ajustée sur la forme spécifique de chaque pore. Pour éviter tout biais dans l'analyse statistique de la distribution des circularités, les pores isolés, de la taille du pixel et montrant donc artificiellement des circularités égales à 1, ont été écartés de la base de données. Au final, les circularités sont très variables avec une représentation de l'ensemble des valeurs entre un minima de 0 et un maximum de 1.

Sur l'ensemble des trois expériences, aucune différence notable de circularité des pores ne peut être notée avec des distributions similaires montrant dans chaque cas deux pôles principaux à 0,3-0,4 et à 0,7 (Figure V.77).

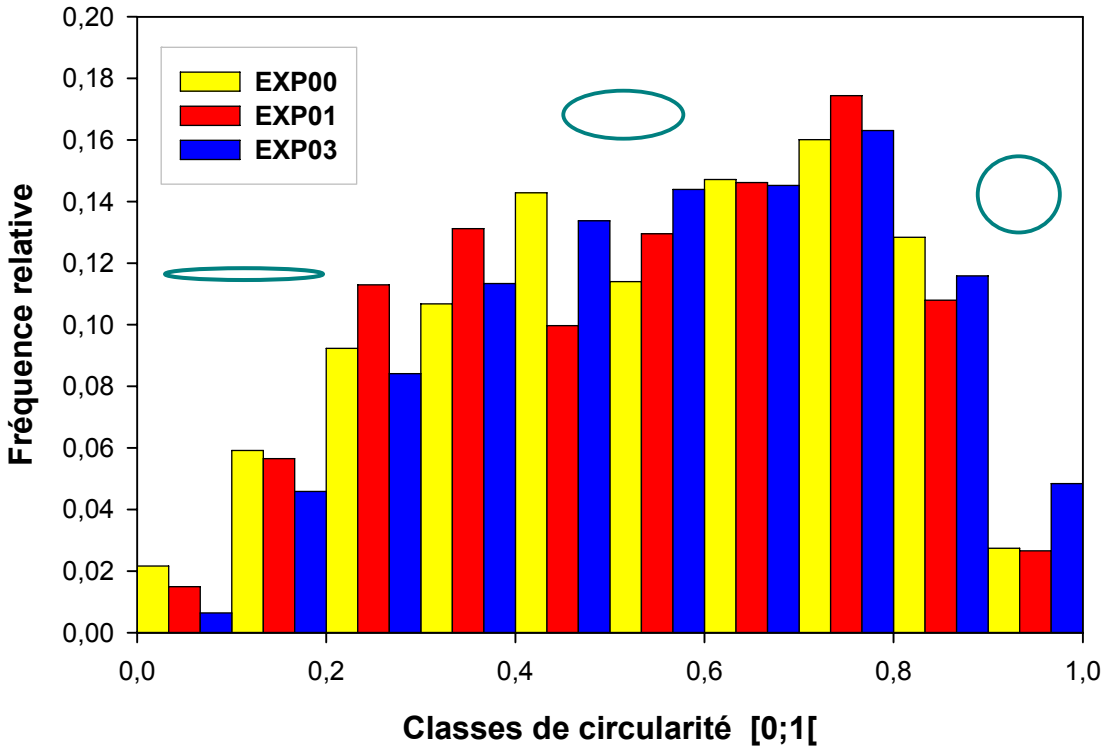

Figure V.77 : Histogramme des fréquences relatives des circularités des pores pour les trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03.

Cette dispersion des valeurs est également observée pour les diamètres de Feret qui restent très variables. De la même façon que pour l'étude des circularités, les pores isolés, surreprésentés, de diamètre égal à 4,125 µm ont été écartés de l'étude statistique. Des valeurs maximales de diamètre de Feret de 1 600 µm ont été observées pour les pores les plus importants (Figure V.78). A nouveau, aucune différence significative de valeurs n'est observée entre les trois expériences. Pour chacune des soixante images traitées (Tableau V.14), des diamètres de Feret maximum compris entre 600 et 1 200 µm sont systématiquement représentés pour chaque expérience ce qui permet de balayer tous les types de porosités rencontrées dans le calcaire de Lavoux. Cette constatation permet de valider les comparaisons des morphométries de pores réalisées entre les trois types d'expérience avant et après vieillissement.

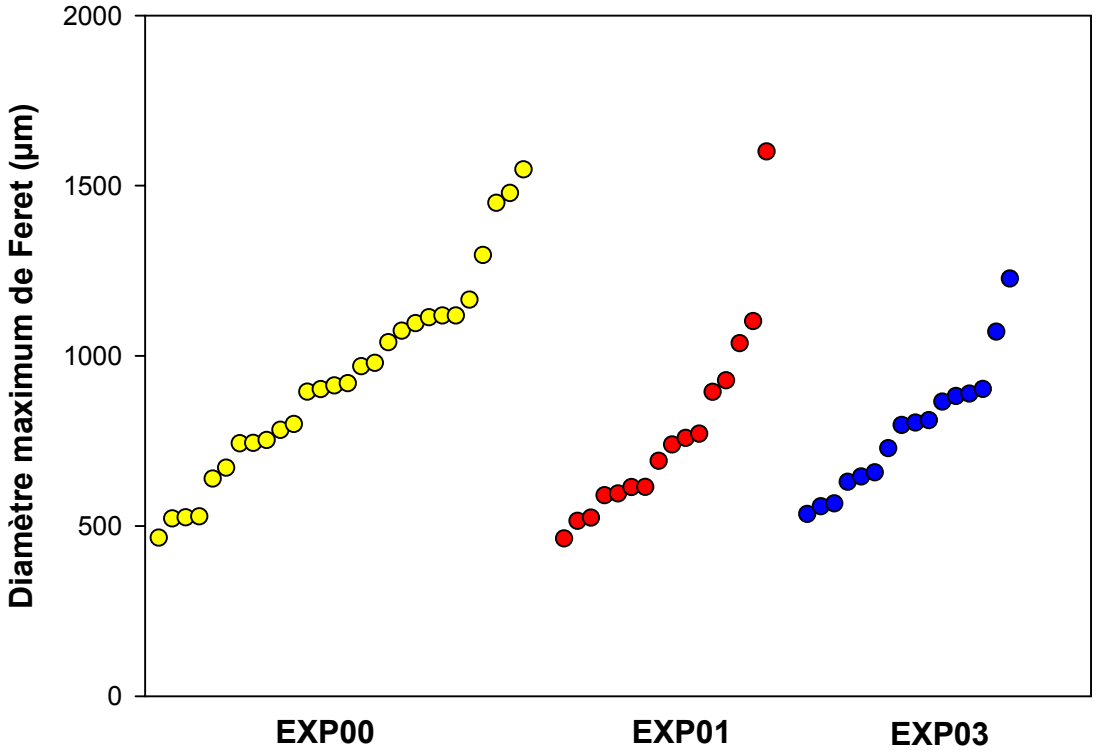

Figure V.78 : Valeurs maximales des diamètres de Feret par ordre croissant des pores représentés pour chacune des soixante images des trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03.

Les deux paramètres circularité et Feret ne semblent donc pas adaptés à la caractérisation précise des morphométries de pores car leur variabilité est trop importante pour permettre de mettre en lumière des comportements spécifiques. La circularité reste déduite d'une ellipse moyenne encadrant le pore et ne permet donc pas de décrire sa forme réelle, complexe et les éventuelles rugosités ou sinuosités de ses contours. Le diamètre de Ferret est également une mesure unique caractérisant la plus grande longueur du pore et occultant à nouveau sa complexité de forme. C'est pour ces raisons que l'étude a ensuite été orientée vers des paramètres morphométriques plus détaillés et descriptifs, s'attachant à caractériser le périmètre de chaque pore individuel.

3.3.1.3 Etude fractale de la rugosité des pores

Deux approches ont été utilisées pour déterminer la dimension fractale des contours des pores et donc caractériser leur rugosité. Dans chaque cas, l'analyse de rugosité a été réalisée en excluant tous les pores tronqués par les bords de l'image de façon a éviter tout biais dans l'analyse. La première approche utilise la relation Aire périmètre proposée en équation (13). Trois exemples de cette relation sont proposés en figure V.79 pour les trois expérimentations EXP00, EXP01 et EXP03. Dans chacun des cas, des lois de puissance sont ajustées et validées par des coefficients de détermination proches de 1. Ces lois permettent de déterminer les valeurs de dimension fractale respectant l'équation (13) c'est à dire 1,32, 1,21 et 1,22 respectivement pour les expériences avant vieillissement (EXP00) et après vieillissement (EXP01 et EXP03). Sur ces trois exemples, on observe une dimension fractale plus élevée pour l'échantillon avant vieillissement correspondant à une rugosité plus élevée et donc à un contour moyen plus sinueux de l'ensemble des pores analysés sur l'image CSLM.

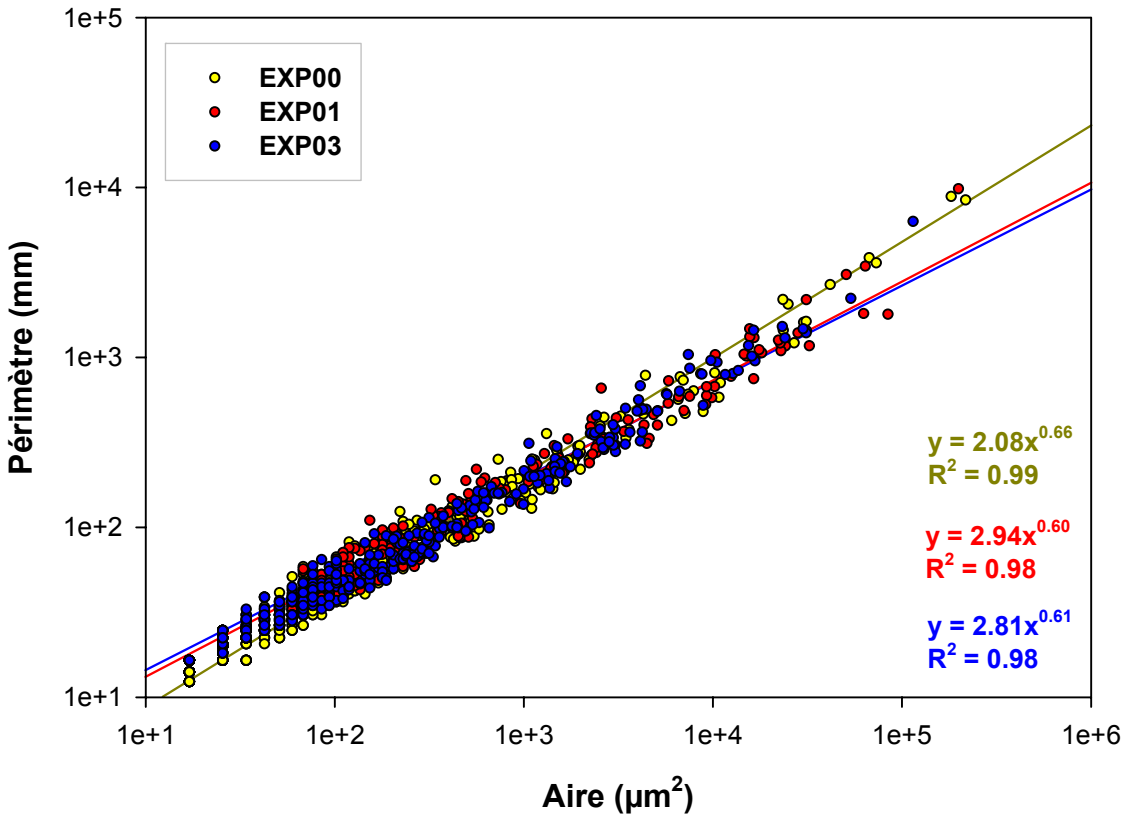

Figure V.79 : Lois de puissance reliant l'aire au périmètre des pores dans le cas de trois exemples d'images provenant des expériences EXP00, EXP01 et EXP03. Les lois de puissance sont ajustées, leur équation est proposée, validée par un coefficient de détermination.

Une autre approche utilise la technique classique du comptage de boites et permet également d'accéder aux valeurs de dimensions fractales déduites à nouveau de la loi de puissance reliant nombre et taille des boîtes décrites par l'équation (12).

Les valeurs de dimensions fractales obtenues pour les trois expériences sur l'ensemble des soixante images CSLM sont présentées en Figure V.80. Les valeurs de D sont légèrement inférieures à celles obtenues par la méthode Aire-Périmètre précédente. Cette différence est due à la fenêtre d'échantillonnage qui est égale au pixel pour la première méthode et à une taille de boîtes minimale de deux pixels pour la technique du comptage de boîtes. Cette différence est également observée par Giménez qui décrit une relation linéaire entre les deux paramètres (Giménez *et al.*, 1997). Cette différence de valeurs observées n'a pas d'importance dans le cadre de notre étude où seules les variations relatives de dimensions fractales sont retenues nous permettant une comparaison avant et après vieillissement. En effet, la Figure

V.80 montre une variation des dimensions fractales entre 1,14 (pores les moins rugueux) et 1,32 (pores les plus rugueux). Les dimensions fractales les plus faibles sont observées majoritairement pour les lames vieillies au CO_2 (EXP01) alors que des valeurs de D globalement supérieures sont observées pour les images avant vieillissement (EXP00) ou après vieillissement à l'azote (EXP03).

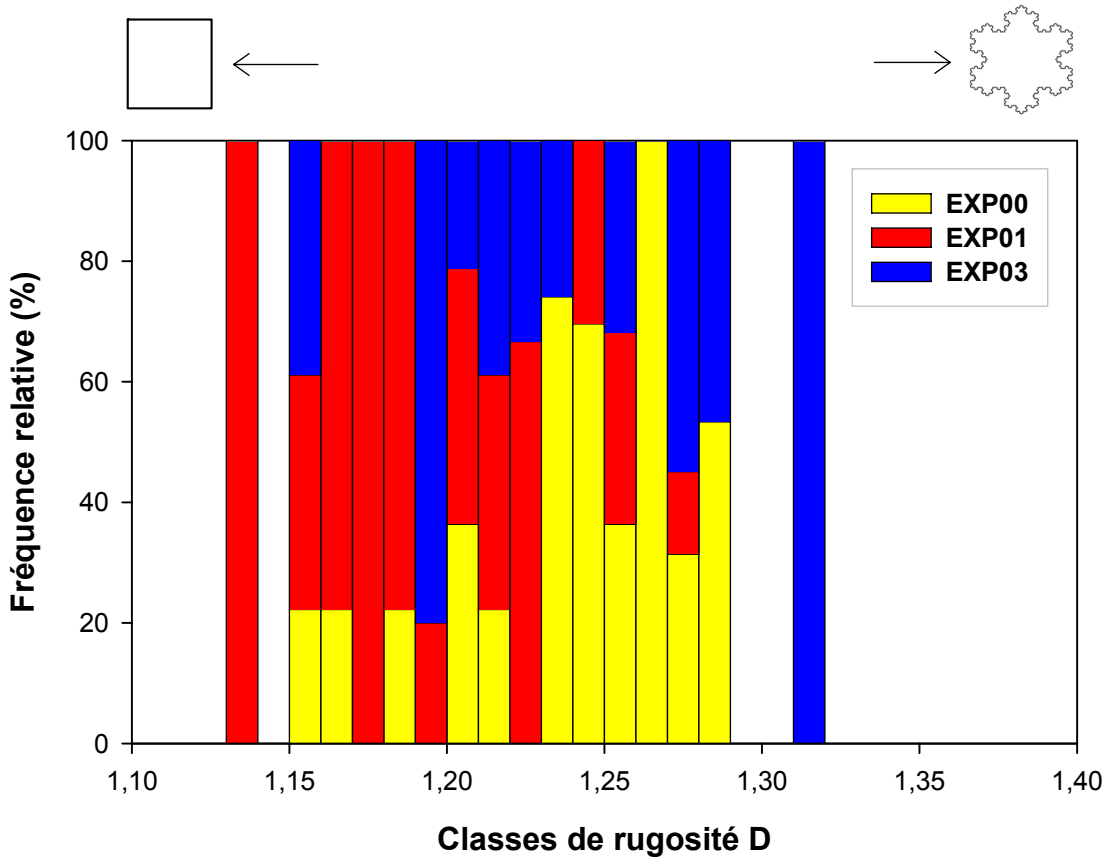

Figure V.80 : Distributions relatives des dimensions fractales D pour les trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03 ramenées à 100%.

3.3.1.4 Etude de la connectivité des pores

L'étude de la connectivité des pores et la détermination des proportions entre les chambres et liens de connexion a été étudiée pour les soixante images CSLM en utilisant les techniques d'érosion-dilatation proposées par Ehrlich (Ehrlich *et al.*, 1984), et décrites précédemment dans ce document.

Les connectivités de pore sont caractérisées par l'intermédiaire du paramètre Z^*, connectivité équivalente décrite par van den Berg (Van den Berg *et al.*, 2003) et qui varie entre 0,08 et 0,40 dans le cas des trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03. Une connectivité apparente égale à 1 implique un nombre de liens de connexions (nombre de pixels) équivalent à celui des chambres (nombre de pixels) et donc une très forte connectivité des espaces poreux. Une valeur minimale de 0,08 implique donc quasiment une absence des liens de connexion et par conséquent une très faible connectivité.

La figure V.81 illustre la relation entre la porosité effective et la connectivité apparente indiquant des valeurs de connexion différentes pour les trois expériences.

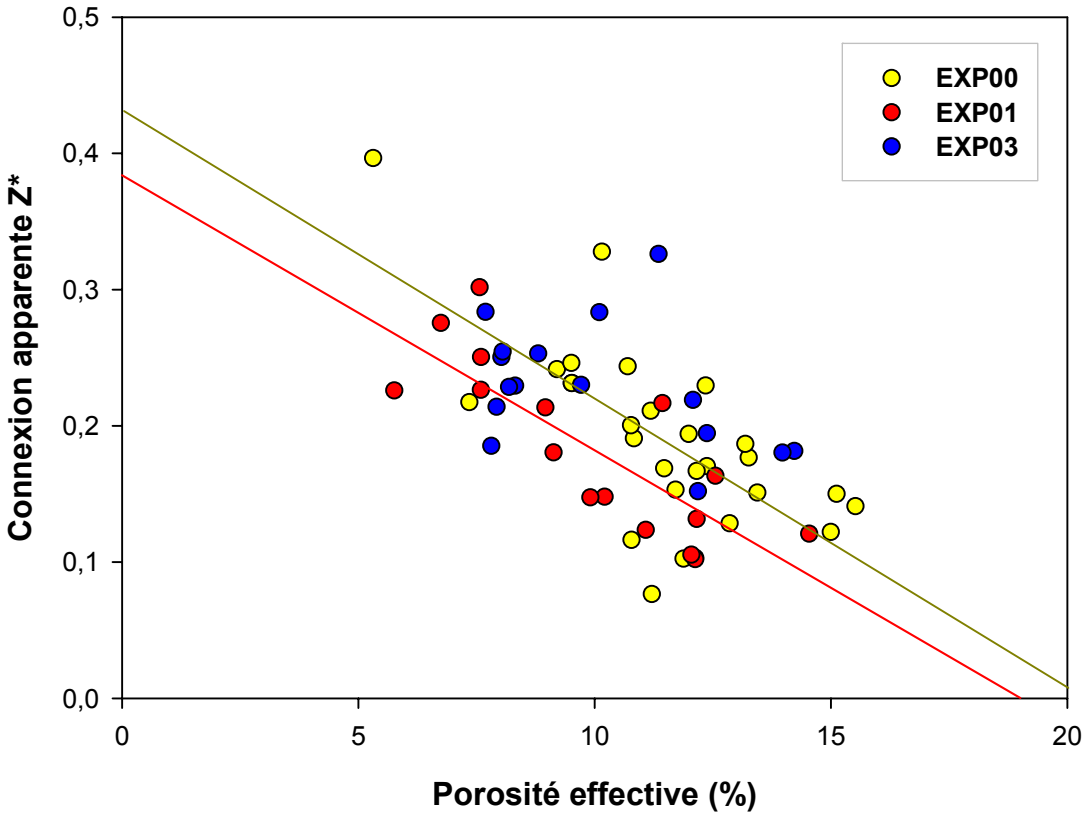

Figure V.81 : Distributions relatives des connexions apparentes Z* en fonction de la porosité effective en % pour les trois expériences EXP00, EXP01 et EXP03.

Deux corrélations négatives entre ces deux paramètres sont observées pour les expériences avant (EXP00) et après vieillissement en présence de CO_2 (EXP01). Les liens de connexions correspondent à une faible porosité contrairement aux

chambres qui s'accompagnent d'une forte porosité. Une forte connectivité des pores s'accompagne donc d'une diminution de la porosité totale. Ces deux corrélations sont parallèles mais un léger décalage vers des valeurs de connectivités moins élevées est observé dans le cas de l'expérience EXP01.

Pour une même porosité totale, les échantillons avant vieillissement semblent présenter des connectivités équivalentes plus élevées qu'après vieillissement sous CO_2. Par contre, les échantillons ayant subi un vieillissement en présence d'azote montrent une relation porosité totale connectivité totale moins évidente à analyser de part la dispersion des valeurs obtenues. Cependant les valeurs de connectivité semblent globalement supérieures à celles observées dans le cas de l'expérience de vieillissement en présence de CO_2.

L'étude de la connectivité équivalente et de la rugosité des pores semblent donc indiquer un lissage des pores et une perte de connexion dans le cas des échantillons vieillis en présence de CO_2 (EXP01). Dans le cas du vieillissement en présence d'azote, ces phénomènes sont absents avec des valeurs systématiquement similaires aux valeurs initiales avant vieillissement.

3.3.2 Etude 3D de la porosité

3.3.2.1 Acquisition et modélisation 3D

L'étude de la porosité 3D du calcaire de Lavoux a été réalisée sur un échantillon représentatif de l'état de la roche avant expérimentation. L'étude 3D n'a pas été appliquée à un échantillon vieilli car il s'agit d'une première approche méthodologique visant à valider la procédure. L'acquisition 3D, réalisée à l'aide du microscope confocal à balayage laser a permis d'obtenir une base de données de 110 images, au grossissement x40 et échantillonnées avec des pas x, y de 0,288 µm et un pas z équivalent de 0,276 µm (images 1024x1024). Ces images sont centrées sur un pore intra-oolithe majeur, encadrés de plus petits pores localisés à sa périphérie (Figure V.82). Cette étude a donc permis de caractériser la morphologie 3D de ces pores.

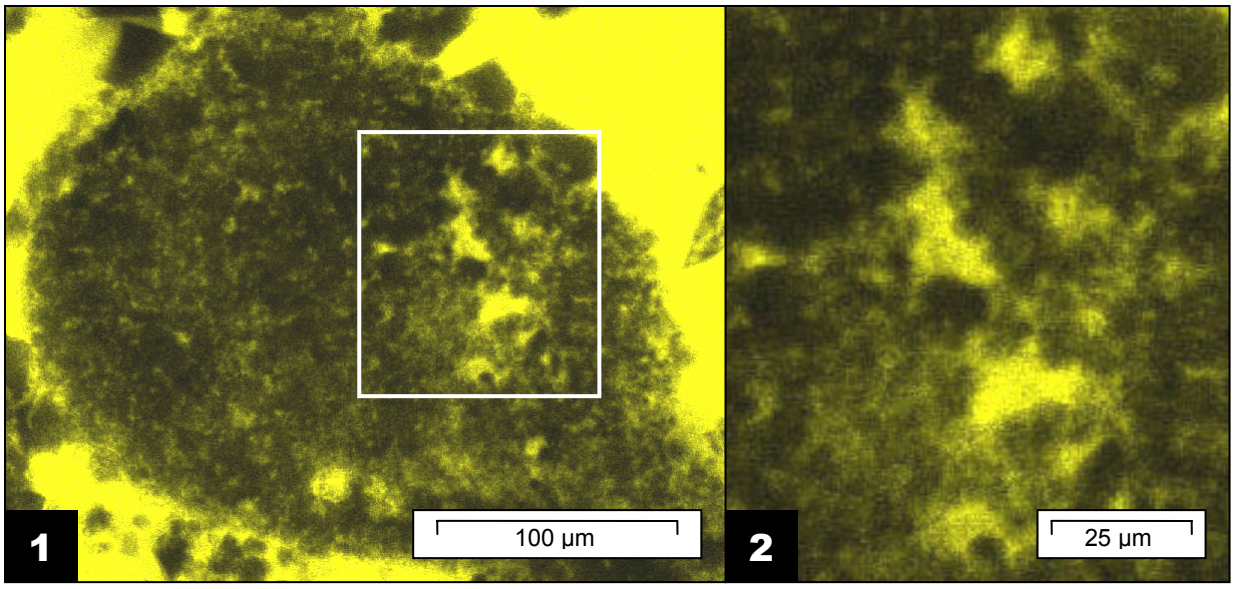

Figure V.82 : Image d'une oolithe du calcaire de Lavoux avant vieillissement (grossissement x40) obtenue parmi les 110 images acquises pour imager la porosité 3D intra oolithe (1). La zone d'étude est centrée sur le cadre de sélection dont le grossissement est proposé en (2).

Les 110 images ont été traitées sous ImageJ en suivant exactement la même procédure que celle présentée pour l'analyse 2D. Un seuillage a donc permis de récupérer des images binarisées qui ont ensuite été importées sous le géomodeleur gOcad (Earth Decision Sciences©, Paradigm®, (Mallet, 2002)). Cette base de données permet de visualiser un nuage de points correspondant à la porosité intra-oolithe ciblée. Ces points ont ensuite été importés dans une grille régulière 3D permettant un rendu volumique de la porosité (Figure V.83).

Cette grille permet d'isoler des régions volumiques (gOcad geobodies) correspondant aux différents pores présents dans la zone d'étude. Les outils gOcad permettent ensuite de dénombrer le nombre de ces régions volumiques, isolées et déconnectées les unes des autres, et de calculer leur volume et leur surface externe (enveloppe 3D). Ainsi 244 particules peuvent être individualisées et caractérisées par des volumes variant de 0.188 μm^3 (4 Voxels connectés) à 1052 μm^3.

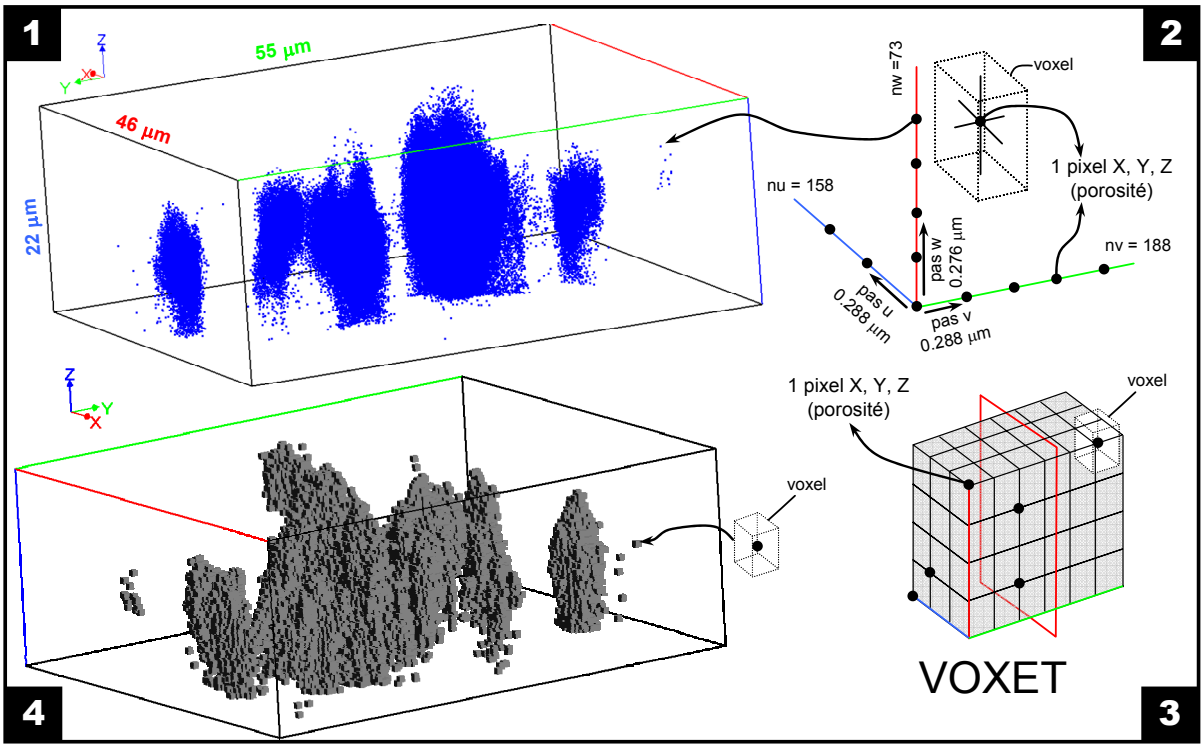

Figure V.83 : Modèle 3D sous gOcad. (1) les points initiaux (bleus) représentent les pixels noirs des images CSLM binarisées. Chaque point correspond donc à une fluorescence et donc une porosité contrastant avec le grain oolithique. (2) principe de la constitution d'une grille régulière 3D ou Voxet sous gOcad. Trois axes u, v, w définissent la cage du Voxet et permettent d'importer les données initiales ponctuelles dans une cellule de la grille appelée Voxel. Le nombre de Voxel (nu, nv, nw) est défini pour chaque axe et respecte le pas u, v, w souhaité. (3) Voxet complet montrant l'ensemble des cellules de la grille. (4) Voxet correspondant aux données présenté en (1) et connectant les Voxels pour obtenir un rendu volumique de la porosité.

La distribution des volumes observés est présentée en Figure V.86 qui permet de remarquer à nouveau le nombre important de volumes unitaires minimaux représentant des pixels isolés. Ces pixels sont non représentatifs de la porosité intra-oolithe à cette échelle (Gx40) et ont été, comme précédemment pour l'étude 2D, non pris en compte dans la suite de l'étude (Figure V.84.1). De ce fait, seuls 75 pores sur 244 recensés au total ont été conservés pour caractériser la morphométrie des pores intra-oolithes.

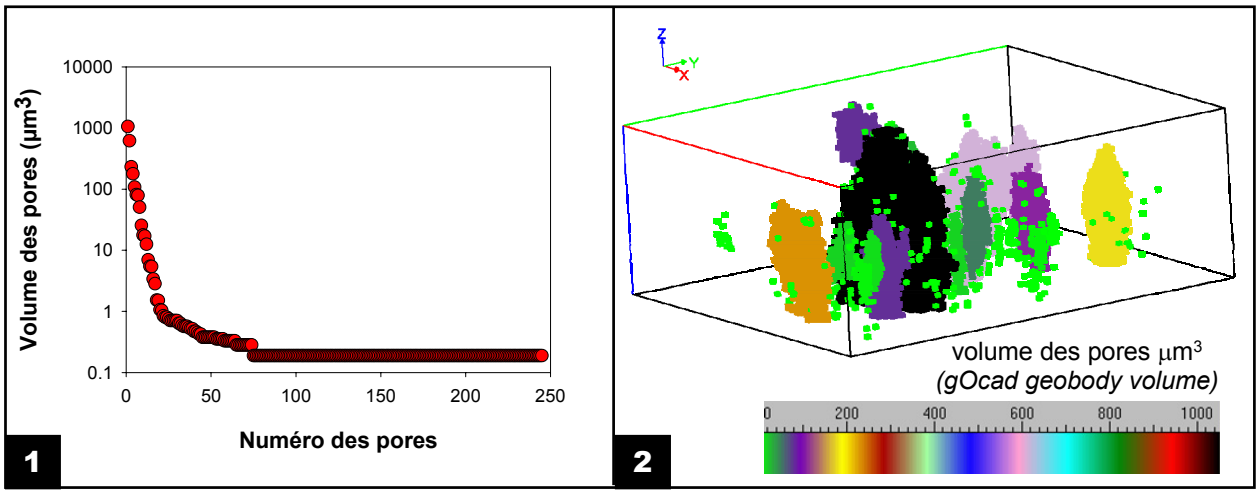

Figure V.84 : (1) Représentation du volume des 244 pores intra-oolithes isolés, non connectés (geobody volume µm^3) en fonction de leur numéro d'identification gOcad. 75 pores sur les 244 montrent des volumes supérieurs au volume unitaire minimal égal à 0.188 µm^3 et ont été conservés pour l'étude. (2) Voxet représentant les pores isolés et non connectés. Les couleurs des Voxels correspondent aux volumes suivant le gradient de couleur indiqué.

3.3.2.2 Exploitation du modèle 3D et perspectives

Les 75 pores identifiés dans le volume 3D ont été ensuite caractérisés en termes de rugosité. La méthodologie Aire-Périmètre (équation (13)) utilisée précédemment en 2D et permettant l'identification de la nature fractale de la porosité a été transposée en 3D en utilisant la relation volume-surface des pores (Figure V.85).

De la même façon qu'en 2D, une loi de puissance est observée entre surfaces et volumes des pores intra-oolithes indiquant leur nature fractale. Cette relation peut être exprimée sous la forme de l'équation : $y = 0.077x^{1.2407}$ qui permet de déterminer une dimension fractale égale à 2,481 respectant l'intervalle des dimensions topologiques entre une surface (D = 2) et un volume (D = 3).

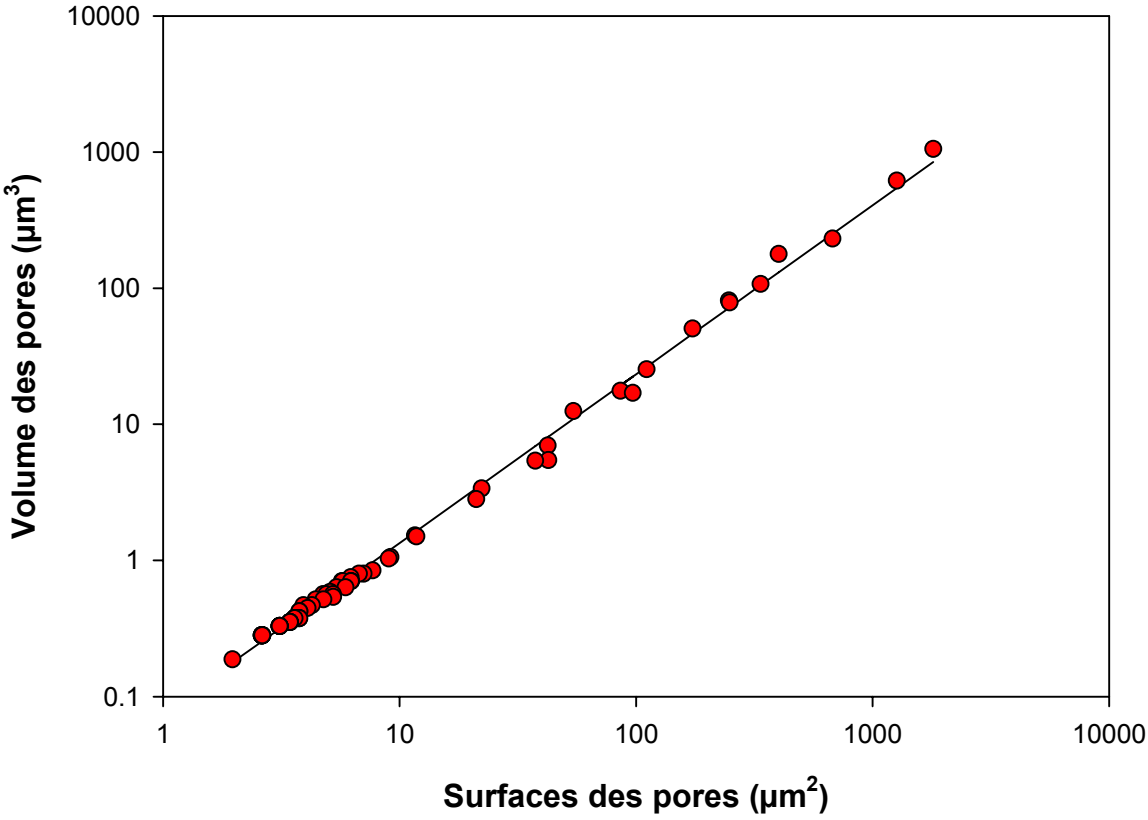

Figure V.85 : Lois de puissance reliant l'aire au volume des pores intra-oolithes dans le cas d'un échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2.

La généralisation de cette relation permet de proposer la relation volume-surface des pores suivante :

$$A(\varepsilon) \propto V(\varepsilon)^{D/2} \tag{27}$$

Avec A : aire du pore ; V : volume du pore ; ε : taille du Voxel ; D : dimension fractale.

De façon à vérifier l'existence d'une éventuelle anisotropie de rugosité des pores, des sections 2D ont été extraites du modèle 3D suivant les axes x, y et z. Des relations Aires-Périmètres des pores ont été déterminées et présentées en figure V.86. Dans le cas des sections x et y, seuls les pores non tronqués par le premier plan d'acquisition ont été pris en compte.

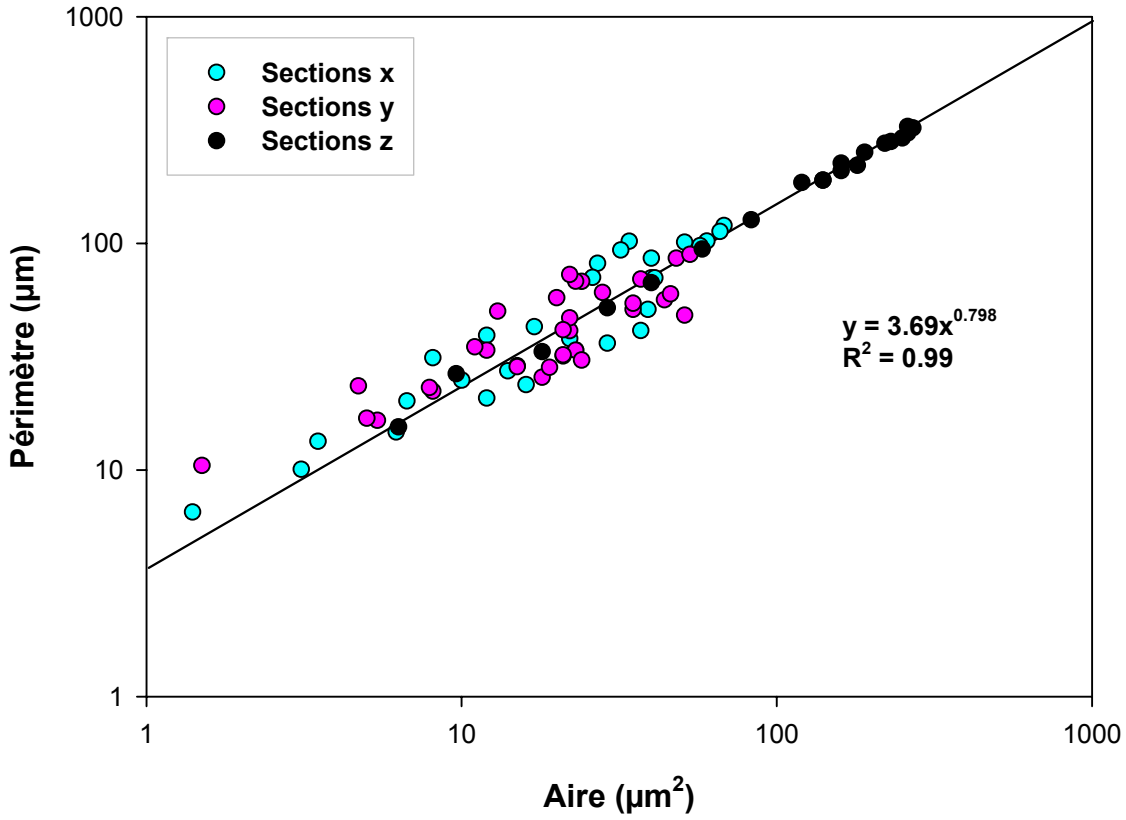

Figure V.86 : Loi de puissance reliant le périmètre à la surface des pores intra-oolithes sur les sections x, y et z échantillonnées sur la base du modèle 3D (échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2).

Seules les sections de pores échantillonnées suivant l'axe z (plans équivalents aux plans d'acquisition 2D CSLM) montrent une loi de puissance très bien définie, avec une dimension fractale égale à 1,598 (D = 0,798x2, Figure V.86). Les autres sections x et y montrent une plus grande dispersion des données mais tout en s'alignant globalement sur la loi de puissance obtenue avec les sections z (cette dispersion est dûe à un effet de résolution qui est meilleure selon l'axe z que suivant les axes x et y). Ceci implique l'absence d'une anisotropie 3D des rugosités des pores.

Concernant la connectivité des pores, de la même façon qu'appliquée en 2D, une mesure des volumes développés respectivement par les chambres et liens de connexion 3D a été réalisée et a permis de déterminer une valeur de connectivité équivalente Z^* égale à 0,28. A nouveau, ce même calcul a été réalisée sur différentes sections x, y et z permettant de visualiser une éventuelle anisotropie

(Figure V.87). Les valeurs de Z^* obtenues varient de 0,1 à 51,0. Cependant, les valeurs les plus fortes restent anecdotiques et correspondent à des porosités très faibles donc non caractéristiques (voxels isolés).

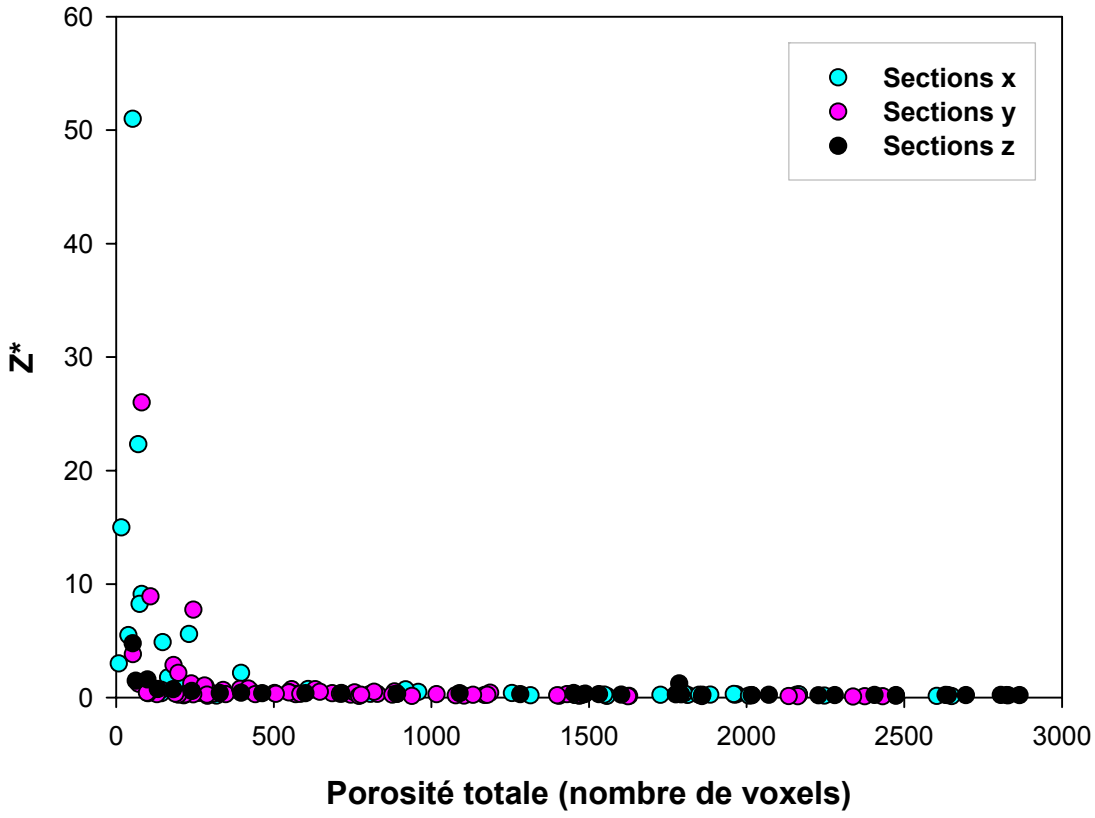

Figure V.87 : Connectivité équivalente Z* des pores intra-oolithes sur les sections x, y et z échantillonnées sur la base du modèle 3D (échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2) en fonction de la porosité par section (nombre de voxels).

L'étude de la distribution des valeurs de Z^* les plus représentatives, dans l'intervalle [0 ; 1], montrent une certaine homogénéité avec un mode principal correspondant à la classe Z^* [0,20 ; 0,25] pour les sections z, [0,25 ; 0,30] pour les sections y et [0,15 ; 0,20] pour les sections x. L'ensemble des valeurs montrent à nouveau un mode entre 0,20 et 0,30 (Figure V.88) correspondant à la valeur de Z^* déterminée pour le modèle 3D. A nouveau, aucune anisotropie importante n'est mise en évidence.

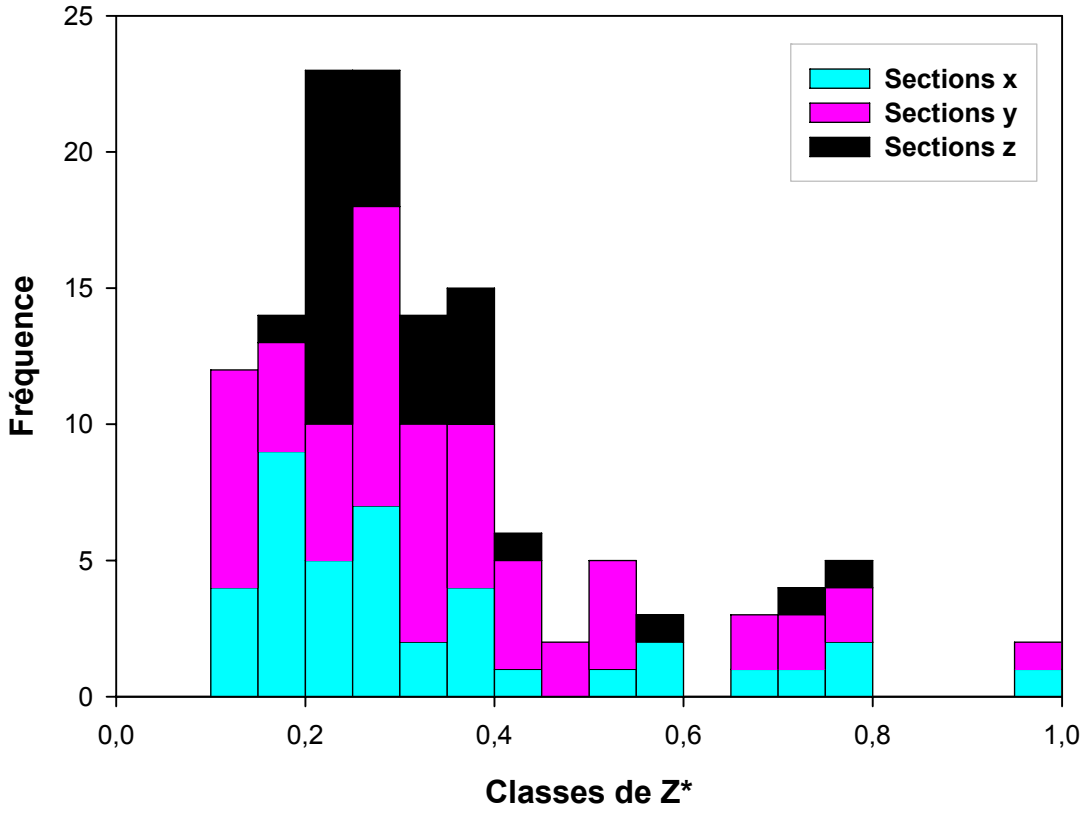

Figure V.88 : Distribution des valeurs de connectivité équivalente Z* pour l'intervalle [0;1] par sections x, y et z échantillonnées sur la base du modèle 3D (échantillon de calcaire oolithique de Lavoux avant vieillissement CO_2). Cette distribution ne prend pas en compte les valeurs de Z* supérieures à 1 correspondant à des pores isolés.

VI. Discussion

Les marnes argileuses ont une minéralogie complexe, constituées principalement de phyllosilicates (pour la plupart sous forme d'interstratifiés), de différents carbonates (calcite, dolomite, ankérite), de quartz et de pyrite. Dans une première approche, nous avons choisi d'étudier quelques minéraux représentatifs afin de caractériser la réactivité de phases pures, puis d'intégrer et de comparer cette réactivité avec celle de la roche dans son ensemble.

Des études ont ainsi été réalisées sur des smectites calciques représentatives des rares feuillets d'argile gonflante, des chlorites magnésiennes et des carbonates de calcium. Des démarches analytiques différentes ont été employées lors de l'étude de ces trois cas, dont une toute nouvelle approche par la technique de microscopie confocale à balayage laser pour les carbonates. Les smectites et les chlorites sont des phases argileuses exclusivement présentes dans la roche de couverture dans notre cas, tandis que les carbonates, qui constituent environ 45% des marnes de Bure étudiées ici, sont aussi représentatifs de l'évolution des roches du réservoir carbonaté de Saint-Martin de Bossenay.

1 Evolution des minéraux de référence

1.1 Réactivité des smectites

1.1.1 Apport des données expérimentales

Le but de l'expérimentation est d'observer l'impact du CO_2 sur une montmorillonite-Ca à 150°C et 200 bar sur une durée de 15 ou de 60 jours. Deux gaz différents ont été utilisés, le CO_2 pour simuler la réactivité d'une argile dans le cadre du stockage du CO_2 et l'argon pour observer l'effet de l'eau, sans le CO_2. Les résultats obtenus indiquent la présence d'une réactivité non négligeable. La première

évolution importante est un échange cationique entre le calcium présent dans la montmorillonite de départ et le sodium présent en solution (eau salée à 0,5 M de NaCl). Les premiers indices sont la présence de calcium dans la solution en fin d'expérience ainsi qu'une augmentation de la teneur en sodium dans les montmorillonites couplée à une diminution de la teneur en calcium. L'augmentation de surface spécifique BET observée après expérimentation en présence d'argon ou de CO_2 peut aussi s'expliquer par ce simple échange cationique du calcium par le sodium en position interfoliaire car les montmorillonites calciques ont une surface spécifique moins importante que les montmorillonites sodiques (Elmchaouri *et al.*, 2004).

En observant plus attentivement les résultats par durée d'expérimentation et par type de gaz employé, trois tendances ressortent :

- Les expérimentations sur des durées de 15 jours, quel que soit le gaz utilisé, montrent une même évolution cristallochimique marquée par un échange Ca-Na dominant et une dissolution.

- Les données obtenues avec l'argon sur une durée de 60 jours indiquent un échange cationique plus poussé ainsi qu'un diffractogramme X mieux défini avec un pic plus étroit et plus intense. En effet, les montmorillonites-Ca présentent un pic à 15 Å caractéristique, alors que les montmorillonites échangées avec le sodium ont un pic représentatif autour de 12,5 Å (en lame normale). Les résultats sur 15 jours présentent un pic moins intense et plus large que celui obtenu à 60 jours, mais centré sur la même valeur de distance basale.

- La troisième évolution concerne les expérimentations au CO_2 sur 60 jours. Comme pour les autres expérimentations, l'échange entre le calcium et le sodium en position interfoliaire a été démontré par analyse MET. Cependant, la faible charge interfoliaire observable dans cette montmorillonite ne compense pas le déficit de charge octaédrique calculé. En effet, si les teneurs en magnésium et en fer dans l'octaèdre sont inchangées, la teneur en aluminium a augmenté. Ce phénomène qui génère un déficit de charge plus important est couplé à une diminution de la charge interfoliaire induite par la faible concentration de sodium et de calcium.

Le déficit de charge interfoliaire peut être compensé par un calcul de formule structurale permettant l'incorporation d'aluminium entre les feuillets (Figure V.59b).

Aux vues des formules structurales et des graphes, une première hypothèse pourrait être l'intercalation de cations d'aluminium en position interfoliaire. Une faible quantité d'aluminium en position interfoliaire va se traduire par une importante charge interfoliaire car l'aluminium est trivalent. Une seconde hypothèse serait que l'aluminium intercalé existe sous forme de complexes polycationiques ayant une charge moins importante, on parlera dans ce cas de pontage par des piliers d'aluminium (Bottero et al., 1980 ; Plee et al., 1987). Ces complexes forment des piliers qui vont provoquer un écartement des espacements basaux des smectites vers des valeurs plus élevées que pour la smectite calcique, soit environ 18 Å à température ambiante (Lahav *et al.*, 1978) et qui peuvent même atteindre des espacements très élevés expérimentalement, de l'ordre de 28 Å (Singh et Kodama, 1988). Les résultats de la diffraction des rayons X aux petits angles pour les échantillons vieillis en présence de CO_2 pendant 60 jours montrent deux pics, un pic majeur à 12,5 Å représentant les smectites sodicalciques et un pic, moins intense, autour de 18 Å (Figure V.56) qui pourrait témoigner de l'existence de ces argiles pontées. Cependant, l'augmentation importante de la surface spécifique due à la présence des argiles pontées (Khalaf *et al.*, 1996), n'a pas pu été observée lors de l'analyse texturale. Une troisième hypothèse pourrait être un changement dans l'état d'oxydation du fer en position octaédrique. En effet, les formules structurales sont calculées sur 11 oxygènes en considérant la totalité du fer sous sa forme Fe^{2+} alors qu'il en existe une partie sous la forme Fe^{3+}. Cette variabilité peut aussi expliquer ces observations sur les formules structurales.

1.1.2 Modélisation thermodynamique

Une modélisation thermodynamique a été effectuée à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS 3.0 développé par l'Ecole des Mines de Paris (Van der Lee et de Windt, 2002). Le calcul utilisé est basé sur l'équilibre thermodynamique des minéraux. La cinétique n'intervient donc pas dans ces calculs et les réactions ne sont pas représentées sur une échelle de temps mais sur une échelle d'avancée réactionnelle divisée en 100 étapes (c'est-à-dire que l'intervalle de temps entre chaque étape n'est pas identique). La modélisation de l'altération d'une

montmorillonite-Ca de formule structurale $[Si_4]^{IV}$ $(Al_{1,67}\ Mg_{0,33})^{VI}$ $Ca_{0,165}\ O_{10}\ (OH)_2$ en présence de CO_2 a été réalisée à 150°C et 150 bar.

La modélisation montre une diminution rapide du pH du système, de 6 à 5 sur les 20 premières étapes de l'avancée réactionnelle, puis une diminution lente sur les 80 dernières étapes jusqu'à l'obtention d'un pH final autour de 4,2 (Figure VI.1).

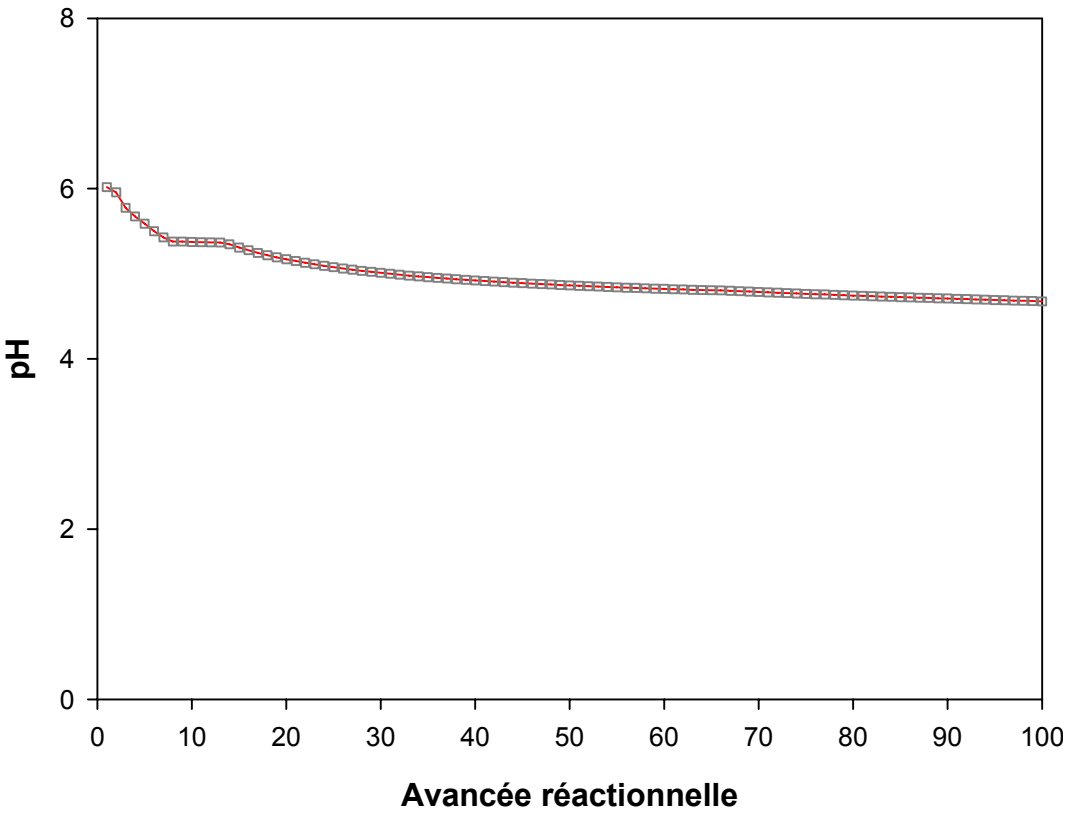

Figure VI.1 : Valeurs du pH calculées par le modèle CHESS pour chacun des 100 pas de l'avancée réactionnelle de l'expérimentation sur les montmorillonites-Ca en présence de CO_2 et d'eau pure à 150°C

Au cours de l'avancée réactionnelle, des espèces minérales disparaissent et de nouvelles espèces apparaissent. L'évolution des concentrations des minéraux au cours de la réaction est représentée figure VI.2. Dès les premières étapes de l'avancée réactionnelle, la montmorillonite calcique est consommée mettant en solution des espèces chimiques qui permettent la formation de montmorillonites magnésiennes. Le calcium se retrouve alors en solution. Lorsque toute la montmorillonite calcique disparaît, la montmorillonite magnésienne devient à son tour

instable donnant, en se dissociant, de la kaolinite et de la dolomite. La dolomite se forme en combinant le CO_2 avec le magnésium extrait de la montmorillonite-Mg et le calcium mis en solution lors de l'altération de la montmorillonite-Ca. Lorsque le calcium est totalement consommé, la production de dolomite est alors remplacée par une production de magnésite.

La séquence réactionnelle modélisée par CHESS peut-être résumée en trois étapes simplifiées :

(A) Montmorillonite-Ca $\rightarrow$ Montmorillonite-Mg + Ca^{2+}

(B) Montmorillonite-Mg + Ca^{2+} + CO_2 $\rightarrow$ Kaolinite + Dolomite

(C) Montmorillonite-Mg + CO_2 $\rightarrow$ Kaolinite + Magnésite

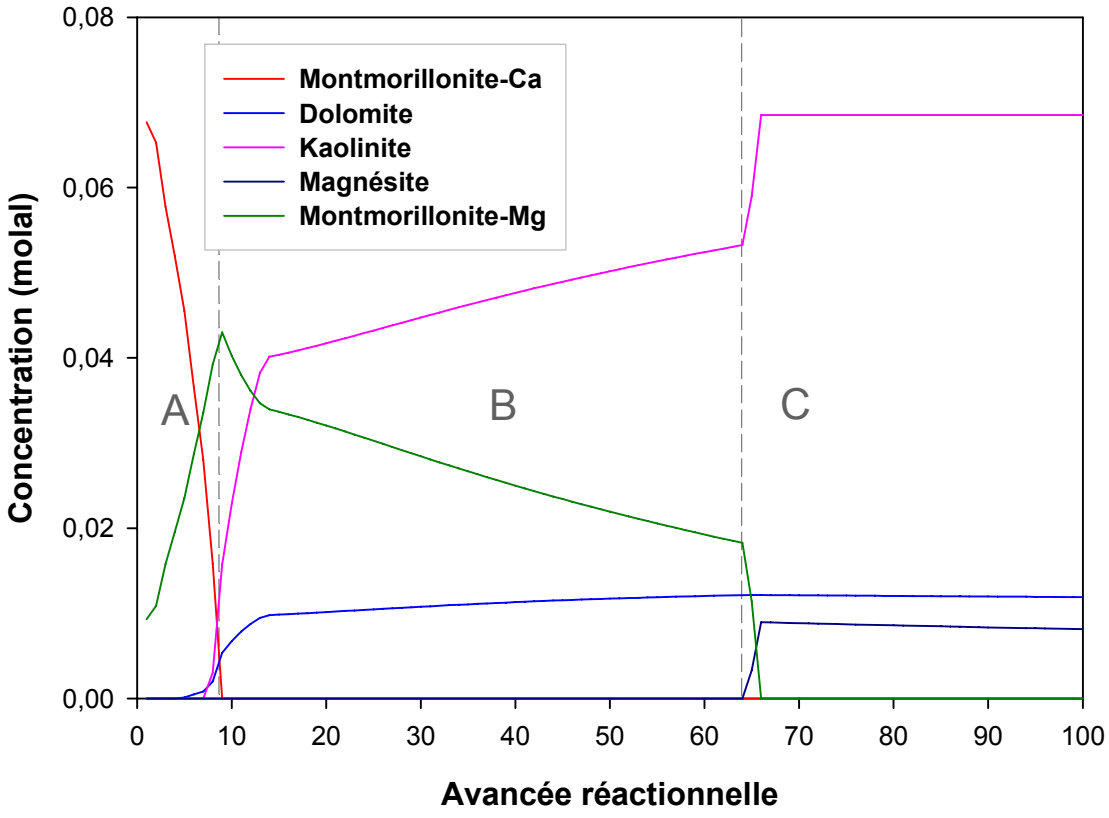

Figure VI.2 : Modélisation par le logiciel CHESS de la réactivité de la montmorillonite-Ca pure à 150°C, 150 bar de CO_2 et en présence d'eau pure.

Les résultats de la modélisation diffèrent des données obtenues expérimentalement. Cependant, il faut noter l'absence des montmorillonites à pilier d'aluminium et l'absence de fer dans la montmorillonite calcique de départ dans la base de données thermodynamiques de CHESS. Ces variations de composition peuvent être à l'origine des différences observées. Les formules structurales utilisées par la base de données CHESS sont reportées dans le tableau VI.1.

Minéral	Formule structurale
Montmorillonite-Ca	$[Si_4]\ (Al_{1,67}\ Mg_{0,33})\ Ca_{0,165}\ O_{10}\ (OH)_2$
Montmorillonite-Mg	$[Si_4]\ (Al_{1,67}\ Mg_{0,33})\ Mg_{0,165}\ O_{10}\ (OH)_2$
Kaolinite	$[Si_2]\ (Al_2)\ O_5\ (OH)_4$
Dolomite	$Ca\ Mg\ (CO_3)_2$
Magnésite	$Mg\ CO_3$

Tableau VI.1 : Formules structurales des minéraux de la base de données utilisée pour la modélisation CHESS.

En comparant la composition de l'eau expérimentale obtenue à la sortie de l'autoclave avec l'eau modélisée en début et en fin de simulation numérique, il est difficile de trouver une bonne équivalence (Tableau VI.2).

Expérience	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Al
Après exp. CO_2 60 jours	*87,20*	*0*	*0,48*	*18,00*	*529,60*	*11536*	*19,90*	*16,10*
Début sim.	*100,82*	*0*	*0*	*1,71*	*83,81*	*10240*	*0*	*0*
Fin sim.	*100,40*	*0*	*0*	*99,01*	*49,39*	*10358*	*0*	*0*

Tableau VI.2 : Analyses chimiques de l'eau expérimentale après expérience comparées à la composition de l'eau en début et en fin de modélisation CHESS en présence de CO_2. Les résultats sont exprimés en mg/L.

Certains éléments montrent des concentrations très voisines qui ne bougent pas du début à la fin de l'expérimentation (silicium et sodium). D'autres éléments montrent des concentrations très variables comme le calcium, le magnésium, et l'aluminium. L'absence de potassium, fer, et manganèse dans les eaux modélisées est due aux formules structurales des minéraux utilisés par CHESS qui ne contiennent pas ces éléments (Tableau V.1). La précipitation de carbonate observée lors de la simulation n'a pas été mise en évidence dans les expérimentations en autoclave. Le calcium est donc resté en solution ce qui explique la forte concentration relevée. Enfin l'aluminium, absent des eaux modélisées, est présent dans l'eau expérimentale. La réactivité observée par modélisation CHESS ne semble donc pas correspondre à la réactivité réelle de nos montmorillonites calciques.

1.2 Réactivité des chlorites

1.2.1 Apport des données expérimentales

Les expérimentations sur les chlorites ont été réalisées à 150°C et 160 bar. La roche initiale à été introduite sous forme de poudre et de fragments. Elle est constituée principalement de clinochlore de formule structurale moyenne $[Si_3\ Al]\ (Al\ Mg_{4,9}\ Fe_{0,1})\ O_{10}\ (OH)_8$ et de talc $[Si_4]\ (Mg_3)\ O_{10}\ (OH)_2$. Cependant, la proportion de talc dans l'échantillon est très faible vu l'intensité des pics correspondant sur les diffractogrammes RX. Pour ces expérimentations, nous avons utilisé de l'eau distillée. L'analyse de l'eau après expérience montre une augmentation de la concentration en silicium, magnésium et aluminium qui pourraient provenir de la déstabilisation des clinochlores. Mais la faible concentration en aluminium comparée aux deux autres éléments laisse aussi envisager une déstabilisation du talc, qui ne contient pas d'aluminium. Ces valeurs restent cependant très faibles, inférieures à 1 $mg.L^{-1}$ pour la plupart des éléments, ce qui suggère une dissolution peu intense. Les analyses DRX et MET ne nous ont pas permi de détecter l'apparition ou la disparition de phases minérales, privilégiant l'hypothèse d'une dissolution peu intense voir quasi inexistante compte tenu de la durée des expériences. Seule la microscopie électronique à balayage révèle de réels indices d'altération des chlorites. Les photos

MEB des échantillons montrent l'apparition de sidérite sous forme de petites particules lenticulaires de taille inférieure au micron. Ce phénomène reste ponctuel à l'échelle du fragment mais, associé à la précipitation d'oxydes de fer, il peut être à l'origine de la coloration rougeâtre des fragments de chlorite. La sidérite de formule brute $FeCO_3$ est un carbonate de fer, sa précipitation nécessite donc la présence de fer en solution. Le fer ne provenant pas de l'eau distillée, il provient de la chlorite sur laquelle ces carbonates précipitent. En effet, un appauvrissement en fer de la chlorite est observable via les spectres EDX. Il est donc probable que le fer de ces chlorites ait migré en surface pour former de la sidérite et des oxydes de fer. Sidérite qui peut elle-même être ultérieurement oxydée (de par sa grande sensibilité à l'oxydation).

Toutefois, les outils analytiques employés ne montrent pas d'indice majeur de réactivité des chlorites en présence d'eau pure et de CO_2 à 150°C et 160 bar pendant 1 mois.

1.2.2 Consommation du CO_2

Les observations effectuées sur les chlorites après expérimentations ne montrent pas de réactivité significative mais en utilisant les courbes de pression et température enregistrées au cours de l'expérimentation en autoclave (Figure V.32), il est possible de quantifier une probable consommation de CO_2. Afin de déduire la masse de CO_2 consommée ou produite, il faut calculer la masse de CO_2 présente dans la phase gazeuse et la masse de CO_2 solubilisée dans la phase liquide, au début et à la fin de l'expérimentation.

Connaissant la masse de chlorite introduite (9,16 g), sa densité moyenne (2,65 g/cm^3), le volume d'eau distillée (175 mL) et le volume de l'autoclave (250 mL), on peut déduire le volume de la phase gazeuse à partir de l'équation (28) :

$$V_g = V_{tot} - V_l - \frac{m_s}{d_s} \quad (28)$$

Avec V_g : volume de la phase gazeuse en cm^3 ; V_{tot} : volume de l'autoclave en cm^3 ; V_l : volume de la solution en cm^3 ; m_s : masse de la roche en g ; d_s : densité de la roche en g.cm^{-3}.

Le volume de la phase gazeuse dans l'autoclave est de 71,6 cm^3. A partir de l'équation d'équilibre de phase H_2O-CO_2 il est possible de calculer la solubilité du CO_2 dans la phase liquide (en $mol.kg^{-1}$) ainsi que la fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse à une température et une pression donnée (Duan et Sun, 2003). De même, on peut calculer le volume molaire du CO_2 dans la phase gazeuse (en $cm^3.mol^{-1}$) à partir de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976). Avec ces données et l'équation (29) on peut remonter au nombre de moles de CO_2 présentes dans l'autoclave en début d'expérimentation, à 166 bar, et en fin d'expérimentation, à 163 bar, et ainsi remonter à la fraction totale de CO_2 dans l'autoclave avec l'équation (26). Les résultats sont reportés dans le tableau VI.3.

$$n_{CO_2} = S_{CO_2} \times V_l + \frac{V_g}{V_m} \times x_{CO_2(g)} \quad (29)$$

Avec n_{CO_2} : nombre de moles de CO_2 dans l'autoclave en mol ; S_{CO_2} : solubilité du CO_2 dans l'eau en $mol.kg^{-1}$; V_l : volume de la solution en L ; V_g : volume de la phase gazeuse en cm^3 ; V_m : volume molaire du CO_2 en $cm^3.mol^{-1}$; $x_{CO_2(g)}$: fraction molaire du CO_2 dans la phase gazeuse.

Ce calcul est effectué avec des équations d'état qui sont valables pour des milieux à faible pH. Le pH n'a pas été mesuré in situ, mais les calculs prédictifs réalisés en début d'expérimentation donnent un pH autour de 5, ce qui va être confirmé par les modélisations thermodynamiques.

T (K)	P (bar)	S_{CO_2} * ($mol.kg^{-1}$)	$x_{CO_2(g)}$ *	V_m ** ($cm^3.mol^{-1}$)	n_{CO_2} (mol)	X_{CO_2}
423,15	166	*1,028*	*0,926*	*156,9*	*0,602*	*0,058*
423,15	163	*1,015*	*0,927*	*160,5*	*0,591*	*0,057*

Tableau VI.3 : Tableau récapitulatif des données théoriques de solubilité, fraction molaire et volume molaire du CO_2 dans un système H_2O-CO_2 et des résultats des équations (26) et (29) pour différentes pressions. * http://www.geochem-model.org ; ** http://www.cheng.cam.ac.uk.

Les résultats montrent qu'au début de l'expérimentation, à 166 bar, on a 5,8% de CO_2 dans la phase fluide et qu'à la fin de l'expérimentation, à 163 bar, on n'a plus que 5,7% de CO_2. Cette évolution est reportée dans un diagramme de phase H_2O-CO_2 (Figure VI.3) qui montre que les conditions expérimentales restent situées dans le domaine diphasique $H_2O_{(lid)}$+$CO_{2(sc)}$.

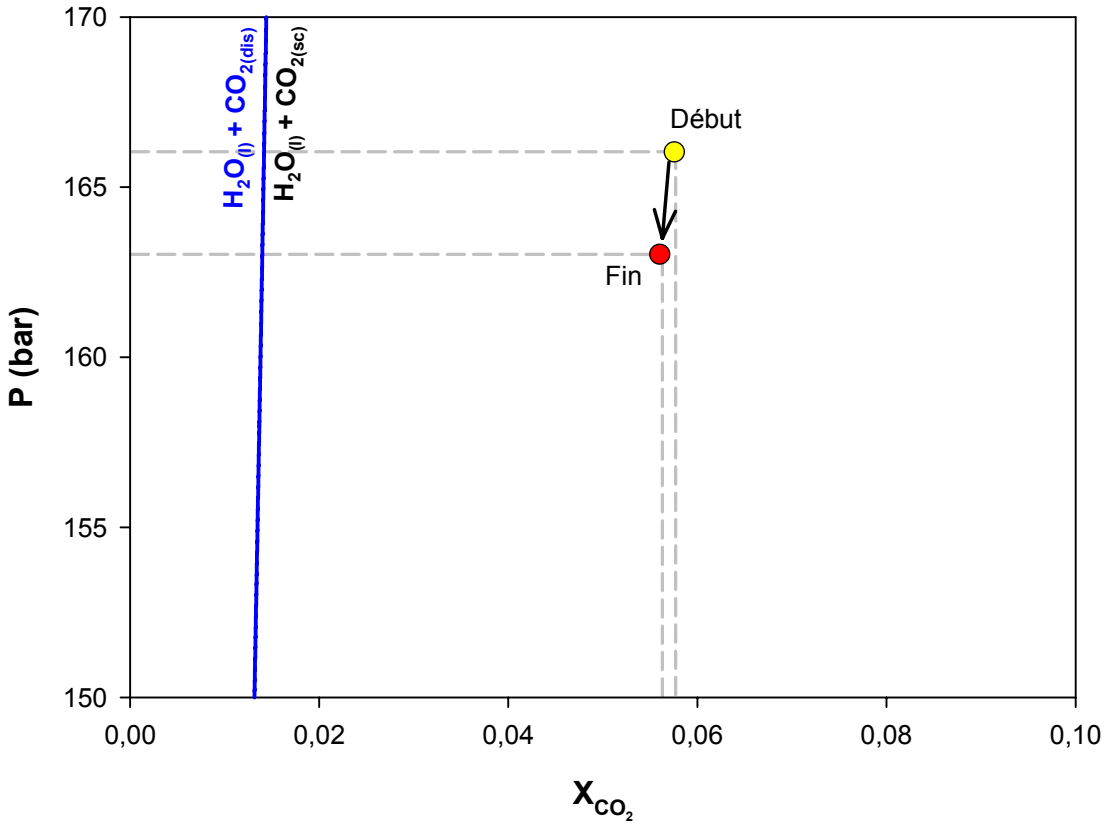

Figure VI.3 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 150°C et localisation des conditions expérimentales au début et en fin d'expérimentation sur les chlorites.

Cette très faible diminution de la pression au cours de l'expérimentation sur 30 jours équivaut à une disparition de 0,011 moles de CO_2 dans l'autoclave. Cette consommation ne peut toutefois pas être due uniquement à la formation constatée des sidérites. Il est possible que la perte de CO_2 soit attribuable à l'adsorption en surface des chlorites. En effet, les chlorites naturelles ont une surface spécifique non négligeable, d'environ 80 $m^2.g^{-1}$ en général.

1.2.3 Modélisation thermodynamique

Les modélisations thermodynamiques ont été effectuées à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS (Van der Lee et de Windt, 2002). L'évolution du pH au cours de la modélisation montre une diminution rapide dès les premières étapes de l'avancée réactionnelle (Figure VI.4), passant de 7 à 5,8, puis il décroît plus lentement jusqu'à atteindre une valeur finale d'environ 4,8.

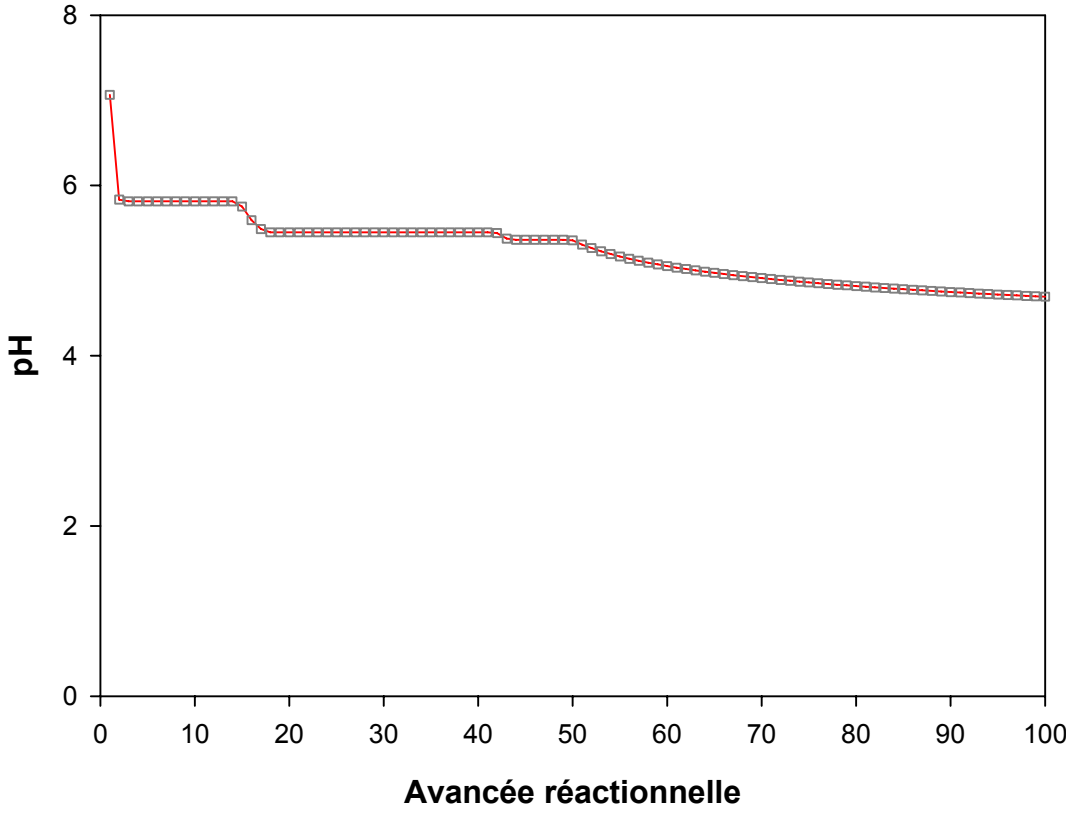

Figure VI.4 : Valeurs du pH calculées par le modèle CHESS pour chacun des 100 pas de l'avancée réactionnelle de l'expérimentation sur les chlorites en présence de CO_2 et d'eau pure à 150°C.

La première réaction modélisée est la dissociation du clinochlore en magnésite, saponite-Mg et amésite (Figure VI.5). Lorsque le clinochlore est totalement consommé, la saponite et l'amésite sont à leur tour déstabilisées et une nouvelle espèce minérale précipite, la kaolinite. La formation de magnésite continue grâce à la consommation du magnésium libéré par la saponite et l'amésite. La dernière réaction débute une fois que l'amésite a totalement disparu. La kaolinite va se déstabiliser avec la saponite pour former de la montmorillonite magnésienne et de la magnésite.

Cette réaction se termine quand la saponite disparaît. La séquence réactionnelle peut ainsi être résumée en trois étapes simplifiées :

(A) Clinochlore + CO_2 $\rightarrow$ Magnésite + Saponite-Mg + Amésite

(B) Saponite-Mg + Amésite + CO_2 $\rightarrow$ Magnésite + Kaolinite

(C) Saponite-Mg + Kaolinite + CO_2 $\rightarrow$ Magnésite + Montmorillonite-Mg

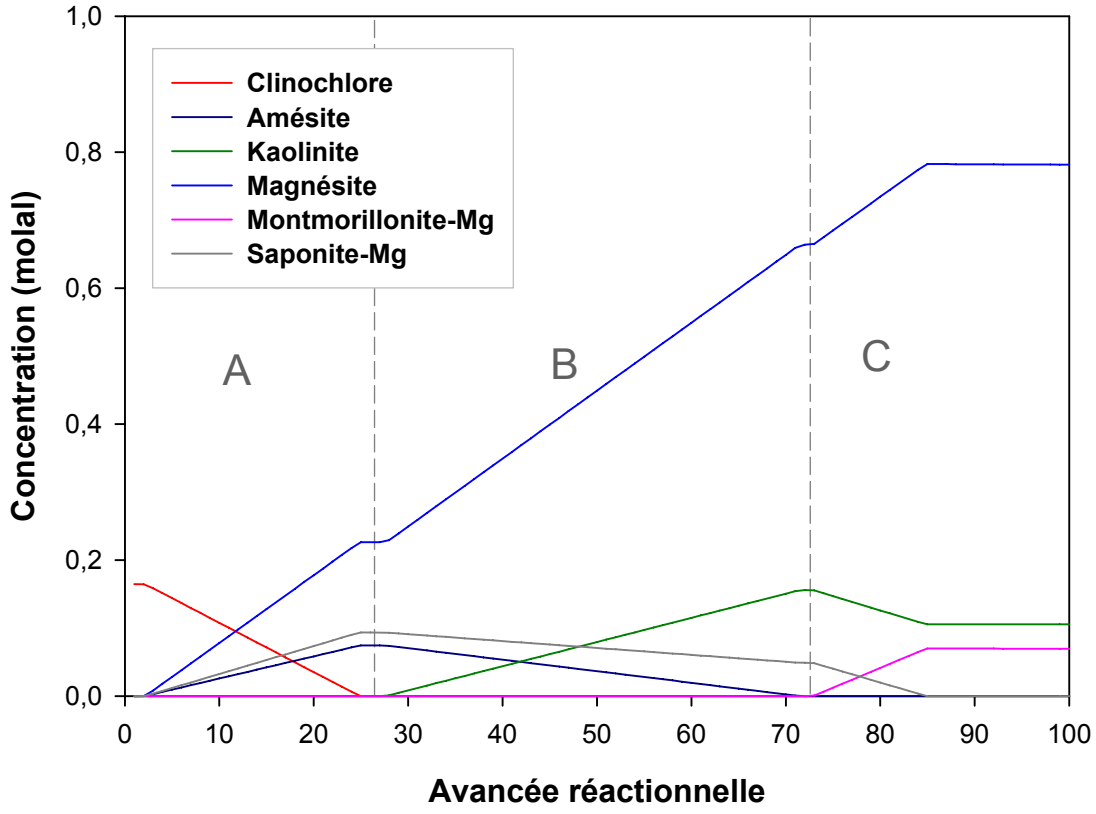

Figure VI.5 : Modélisation CHESS du comportement du clinochlore à 150°C, 150 bar de CO_2 et en présence d'eau pure.

Les formules structurales des minéraux modélisés sont reportées dans le tableau VI.4.

Minéral	Formule structurale
Clinochlore	$[Si_3\ Al]\ (Al\ Mg_5)\ O_{10}\ (OH)_8$
Magnésite	$Mg\ CO_3$
Saponite-Mg	$[Si_{3,67}\ Al_{0,33}]\ (Mg_3)\ K_{0,33}\ O_{10}\ (OH)_2$
Amésite	$[Si_2\ Al_2]\ (Al_2\ Mg_4)\ O_{10}\ (OH)_8$
Kaolinite	$[Si_2]\ (Al_2)\ O_5\ (OH)_4$
Montmorillonite-Mg	$[Si_4]\ (Al_{1,67}\ Mg_{0,33})\ Mg_{0,165}\ O_{10}\ (OH)_2$

Tableau VI.4 : Formules structurales des minéraux de la base de données du code de calcul CHESS.

Les chlorites ne présentent pas de réactivité significative dans les expériences menées en laboratoire. Seules quelques particules semblent déstabilisées en perdant leur fer qui migre vers la surface pour précipiter sous forme de sidérite. Cette réactivité n'est pas prédite par la modélisation car le clinochlore utilisé ne contient pas de fer (Tableau VI.4). Cette faible réactivité correspond aux premières étapes réactionnelles modélisées avec CHESS. En comparant la composition des eaux expérimentales à celles obtenues par modélisation, nous pouvons observer qu'il existe une grande similitude de composition entre l'eau expérimentale finale et l'eau modélisée par CHESS au début de la simulation (Tableau VI.5).

Expérience	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	Al*	P
Avant exp.	*0,379*	*0*	*0*	*0*	*0*	*1,404*	*0*	*0*	*0*	*0*
Après exp.	*3,454*	*0*	*0,041*	*0,689*	*0,619*	*1,626*	*0,16*	*0*	*2,615*	*0*
Début sim.	*3,390*	*0*	*0*	*0,350*	*0*	*0*	*0*	*0*	*7,941*	*0*
Après sim.	*108,6*	*0*	*0*	*59,8*	*0*	*0*	*0*	*0*	*0,345*	*0*

Tableau VI.5 : Analyses chimiques sur l'eau expérimentale avant et après expérience comparées à la composition de l'eau simulée par CHESS avant et après vieillissement en présence de CO_2. Les résultats sont exprimés en mg/L. *L'aluminium est exprimé en µg/L.

La composition de l'eau en début de simulation correspond à une eau équilibrée avec le clinochlore sans CO_2. Il est donc fortement probable que la faible réactivité observée pour les clinochlores lors des expérimentations en autoclave soit due à la mise en équilibre entre l'eau pure et la chlorite. L'effet du CO_2 n'est donc pas encore réellement constaté.

1.3 Réactivité des carbonates

Trois types d'expériences ont été réalisés sur des échantillons de calcaire de Lavoux en présence d'eau-CO_2, de CO_2 supercritique et d'eau-azote à 150 bar et 80°C pendant 1 mois.

Seuls les échantillons obtenus après vieillissement en présence d'eau-CO_2 et d'eau-azote ont été imprégnés par une résine fluorescente pour analyse au microscope confocal à balayage laser et comparaison avec un échantillon avant expérimentation, témoin de l'état initial de la roche.

Afin d'observer le rôle du CO_2 sur d'éventuelles modifications géochimiques et pétrophysiques affectant la porosité de ces carbonates, il est important, au préalable, de vérifier que l'eau expérimentale (théoriquement en équilibre avec la roche) n'affecte en rien ces modifications.

1.3.1 Réactivité en présence d'azote

L'expérimentation témoin, en présence d'eau et d'azote, ne montre aucune modification pétrophysique notable. Seule la distribution de la surface des pores montre une légère variation. Les résultats d'analyse morphométrique montrent une proportion plus importante des pores les plus fins (0-1 000 μm^2) qui pourrait être due à des phénomènes de colmatage affectant les pores de taille comprise entre 3 000 et 10 000 μm^2 diminuant ainsi leur taille finale.

Ce colmatage est issu de la précipitation d'espèces chimiques remobilisées par dissolution migrant dans le fluide qui percole dans la porosité pour ensuite précipiter

dans les pores mais sans affecter leur connectivité qui reste constante après vieillissement. Cette précipitation semble ne pas affecter les pores de tailles inférieures à 3 000 μm^2. Cependant aucun lissage important des rugosités de surfaces des pores n'est observé en comparaison avec l'échantillon non vieilli. Ce phénomène de dissolution-précipitation reste donc très limité avec une réactivé en milieu azoté très faible voire quasi-inexistante.

Les carbonates ne présentent donc pas de réactivité (phénomènes de dissolution, précipitation principalement) en présence de l'eau expérimentale utilisée, ce qui doit permettre d'observer correctement, sans artefacts de réaction, l'effet du CO_2 sur les carbonates en milieu aquocarbonique.

1.3.2 Réactivité en milieu aquocarbonique

Dans le cas du vieillissement en présence d'eau et de CO_2, une diminution relative des pores de taille inférieure à 1 000 μm^2 est observée alors qu'une augmentation relative caractérise les tailles de pores entre 1 000 et 3 000 μm^2.

De plus, la dimension fractale des pores après vieillissement est significativement inférieure à celle des échantillons témoins indiquant un lissage des rugosités de surface. Ce phénomène peut être expliqué par un colmatage des surfaces des oolithes qui s'exprimerait par la précipitation de carbonates, entre les calcites drusiques, occultant la rugosité initiale de la micrite constituant les oolithes (Figure VI.6). Parallèlement à ce colmatage, un phénomène de dissolution pourrait lisser les aspérités de surfaces des oolithes contribuant ainsi à la diminution de la rugosité générale des pores. En effet, le phénomène de dissolution et la mobilisation d'espèces chimiques en solution est préalable et nécessaire au phénomène de précipitation. Ces deux phénomènes doivent donc être complémentaires et intervenir à des étapes différentes dans l'avancée réactionnelle.

Le lissage général des surfaces de pores observé permet de conclure que la dissolution des calcites syntaxiales, qui doit créer des puits de dissolution et donc accentuer la rugosité (Figure VI.6), reste un phénomène mineur face aux deux phénomènes précités et probablement dû à la faible proportion de ces calcites syntaxiales dans la porosité du calcaire oolithique.

La perte de connectivité de la porosité observée peut être aussi expliquée par le phénomène de précipitation de carbonates qui aboutit au colmatage des liens de connexions des plus gros pores. En effet, l'augmentation du nombre de pores de tailles comprises entre 1 000 et 3 000 μm^2 peut être liée à la division de pores de tailles supérieures. De surcroît, la diminution relative des pores de plus petites tailles (inférieures à 1 000 μm^2), tailles similaires aux canaux de connexion, peut-être expliquée par leur disparition suite à ce même phénomène de précipitation qui colmatera complètement le pore (Figure VI.6). Ces disparitions des plus petits pores concordent avec la diminution du nombre total de pores observée après vieillissement.

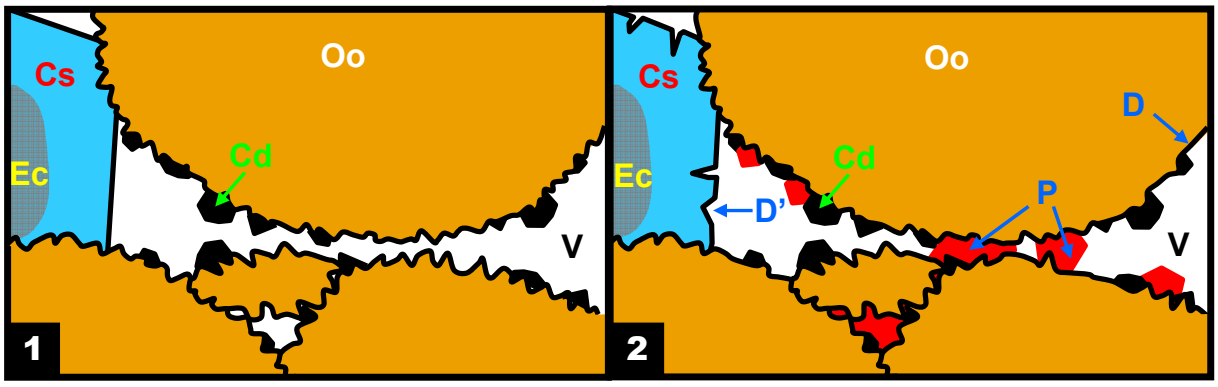

Figure VI.6 : Représentations schématiques des phénomènes de dissolution et précipitation observés avant (1) et après vieillissement (2). Cd = calcites non magnésiennes formant le ciment sparitique (ou drusique) ; Cs = ciment syntaxial ; Oo = oolithe (bahamite) ; Ec = Echinoderme ; V = vide (porosité) ; D = dissolution des oolithes ; D' = puits de dissolution des calcites syntaxiales ; P = précipitation.

Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par Noiriel *et al.* (2005), en percolation réactive sur des calcaires biogéniques (Calcaire à crinoïdes oxfordiens du bassin de Paris) (pCO_2 = 1 bar en présence d'eau). Ces auteurs montrent qu'après expérimentation, ils observent une augmentation de la perméabilité de la roche due à un lissage des rugosités de surfaces des pores. Cependant, ils observent aussi une augmentation de la connectivité des pores ce qui n'est pas le cas pour nos expérimentations mais la comparaison reste difficile à réaliser entre des expériences en percolation réactive et des expériences en batch.

Les expériences en percolation réactive montrent généralement des dissolutions plus importantes qui pourraient expliquer cette augmentation de la connectivité.

1.3.3 Apport du modèle 3D

Une approche 3D de modélisation de la porosité a été tentée lors de cette thèse sur un échantillon sain du calcaire de Lavoux et en se focalisant sur la porosité intra-oolithique uniquement. Cette étude a été réalisée à un grossissement x40 plus important que pour les études 2D. En effet, le grossissement x4 ne permet pas de discriminer la porosité inter-oolithe de la porosité intra-oolithe pour laquelle la taille des pores est voisine ou inférieure à la taille du pixel. La finesse de ces pores intra-oolithiques implique également un contraste insuffisant pour distinguer précisément les morphologies de ces pores. Le choix du grossissement x40 permet un compromis intéressant pour visualiser précisément cette morphologie de pores tout en permettant de modéliser l'intégralité de pores individuels sur la profondeur et donc de les reconstruire en 3D.

Le modèle 3D a été construit de façon à ce que l'échantillonnage x, y, z soit équivalent afin d'éviter tout biais dans l'estimation des rugosités de surfaces de pores intra-oolithes. La valeur de dimension fractale obtenue par la méthode 3D est égale à 2,48 et ne peut pas être directement comparée aux valeurs 2D moyennes de 1,32 obtenues sur les échantillons avant vieillissement en présence de CO_2.

Cependant, des auteurs proposent des lois simples qui permettent d'estimer une dimension fractale 2D à partir d'une dimension fractale 3D (Marrett et Allmendinger, 1991). Ainsi, il est possible de comparer la valeur obtenue par la méthodologie 3D à une valeur de dimension fractale 2D en utilisant la loi suivante :

$$D2 = D3 - 1 \tag{30}$$

Une valeur de dimension fractale 2D théorique égale à 1,48 est ainsi obtenue. Cette valeur reste supérieure à la valeur moyenne de 1,32 obtenue par la méthode 2D mais d'autres auteurs (Harris *et al.*, 2003) soulignent que la conversion 3D-1D

peut s'accompagner d'une erreur sur les valeurs 1D conduisant à une surestimation maximale de l'ordre de 0,25. Le passage 2D-3D peut donc être également affecté d'une erreur maximale qui sera inférieure à 0,25. La différence de valeurs entre la dimension fractale 2D pratique (1,32) et théorique (1,48) pourrait donc être attribuée à cette marge d'erreur.

Le comportement fractal des surfaces de pores n'est donc pas influencé par ce passage 2D-3D avec des dimensions fractales 2D, homogènes et similaires aux valeurs références obtenues au grossissement x4 confortant l'hypothèse d'un comportement fractal.

Cette étude a également permis de montrer que la dimension fractale 2D caractéristique n'est pas influencée par la direction des coupes réalisées dans les échantillons de calcaire. Aucune anisotropie nette n'a effectivement été visualisée lors du découpage du modèle 3D en sections 2D suivant les axes x, y, z du volume étudié. Les lois de puissance Aire-Périmètre obtenues pour les trois types de section montrent une valeur de dimension fractale moyenne équivalente à celle obtenue pour le grossissement x4. Une plus grande variabilité des valeurs est cependant observée suivant x et y. Les morphologies de pores et les relations Aire-Périmètre qui en découlent semblent donc être affectées par la position en profondeur (axe z) des pores, parfois isolés de la surface de la section par une épaisseur de micrite. Par ailleurs la résolution spatiale du microscope confocal est environ trois fois moins bonne suivant z que dans le plan x,y.

D'autres aberrations optiques liées à l'opacité du calcaire micritique et à la petite taille des minéraux créant des phénomènes de réfraction et de diffusion de la lumière, vont atténuer le signal 3D collecté. Ils provoqueront un léger flou sur les sections x, y les plus profondes. Mais au final, ces effets optiques semblent n'affecter que très légèrement les résultats obtenus.

Les rugosités de surface 2D du calcaire de Lavoux sont décrites par une dimension fractale qui peut être utilisée pour modéliser les surfaces accessibles aux fluides dans le calcaire oolithique de Lavoux quelle que soit l'échelle envisagée.

Une transposition de cette conclusion à d'autres calcaires oolithiques n'est pas directe car l'état de surface des oolithes réglé par la présence de calcites drusiques et syntaxiales dans le cas du calcaire du Lavoux, n'est pas forcément représentative

de l'état de surface d'un autre calcaire ayant subi une histoire diagénétique différente. Il pourrait d'ailleurs être intéressant de reproduire ce type d'étude, 2D et 3D sur d'autres exemples de calcaires oolithiques.

1.3.4 Limites et perspectives de la méthode CSLM

Les mesures de porosité et les analyses des morphométries des pores ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser. La porosimétrie Mercure est une technique classiquement utilisée pour définir et quantifier la porosité d'une roche. Ce type d'étude a été réalisé sur le calcaire du Lavoux par le laboratoire LAEGO (LAboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages) de Nancy dans le cadre du projet ANR-Géocarbone Injectivité.

La valeur de porosité, comparable à nos résultats, est représentée par la porosité libre, accessible au fluide et donc à la résine. Des valeurs de porosité libre proches de 11% en porosimétrie mercure sont similaires aux valeurs de porosité calculées à partir des sections CSLM 2D obtenues sur l'échantillon non vieilli (Tableau VI.6).

Porosité totale (Mercure)	Porosité libre (Mercure)	Porosité piégée (Mercure)	Porosité accessible (CSLM)
23,0	*10,9*	*12,1*	*11,4*

Tableau VI.6 : Différentes valeurs de porosités observées dans le calcaire de Lavoux avant vieillissement par les techniques de porosimétrie mercure et de microscopie confocale au grossissement x4. Les porosités sont exprimées en %.

Les estimations CSLM de la porosité accessible réalisées au grossissement x4 donnent accès à la porosité inter-oolithe. Les rayons d'accès aux pores définis par porosimétrie mercure montrent une distribution bimodale avec un premier mode centré sur des valeurs de rayons d'accès aux pores de 200 nm et un deuxième mode centré sur 10 µm (Figure VI.7). Ces deux modes ont été interprétés comme étant

caractéristiques des deux types de porosité présentes dans le calcaire du Lavoux : une porosité intra et inter-oolithique.

La distribution des surfaces de pores présentée en figure V.75 montre que la majorité des pores évolue entre des tailles de 0 à 20 000 μm^2. Dans l'hypothèse de pores de formes sphériques, ces surfaces permettent de calculer un rayon d'accès théorique égal à 80 µm au maximum ce qui correspond bien à la queue de distribution présentée dans la figure VI.7 avec un maximum de 100 µm. Cependant, la distribution obtenue par l'étude des sections 2D CSLM n'est pas bimodale et on peut penser que cette méthode ne permet pas de discriminer, au grossissement x4 et comme démontré précédemment, la porosité intra-oolithique. La distribution obtenue par CSLM montre un mode pour les pores de tailles comprises entre 0 et 1 000 μm^2 dans lequel seraient inclus l'ensemble des fréquences définissant le premier mode de la distribution obtenue par porosimétrie mercure.

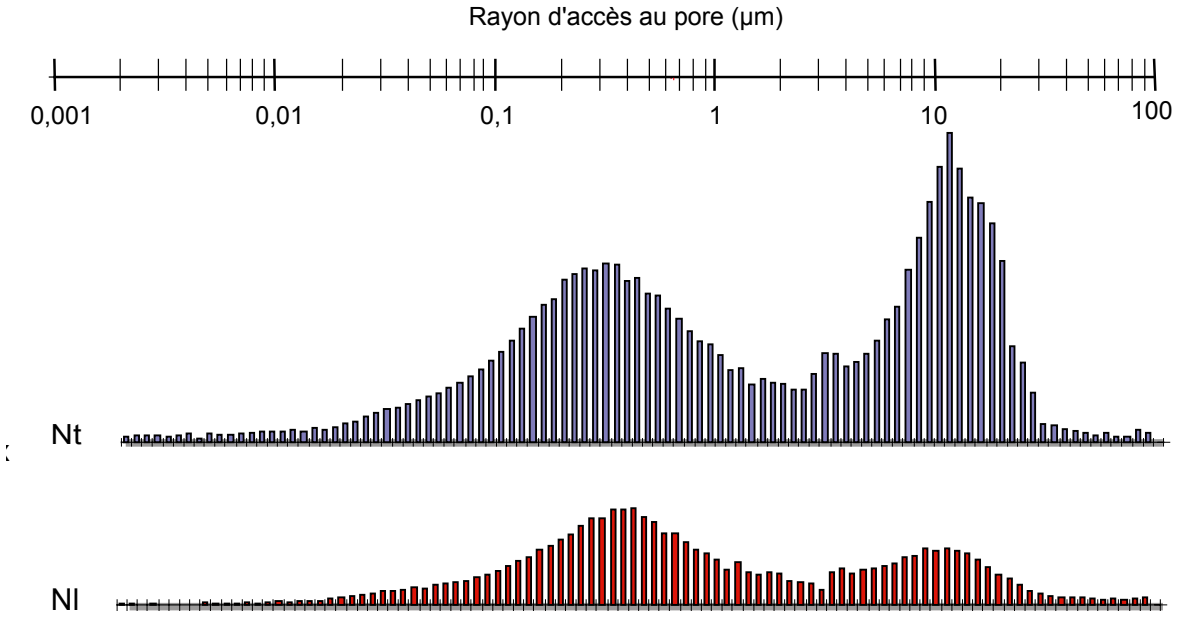

Figure VI.7 : Distribution de la taille des rayons d'accès aux pores (en µm) du calcaire de Lavoux. Nt = porosité totale ; Nl = porosité libre.

Le modèle 3D a permis de visualiser de nombreux petits pores intra-oolithiques dont la surface moyenne n'excède pas les 10 μm^2. En utilisant, à nouveau, l'hypothèse de pores sphériques, cette surface maximale représenterait théoriquement un rayon d'accès aux pores de 2 µm qui délimitent un maximum pour

le second mode de la distribution des rayons d'accès obtenue par porosimétrie mercure. Le grossissement x40 a permis d'identifier et de choisir précisément une zone présentant des pores intra-oolithiques. L'interprétation initiale d'une distinction entre porosité intra-oolithique et inter-oolithique, basée sur la présence de deux modes dans la distribution des rayons d'accès des pores, est donc en accord avec les observations qu'il est possible d'effectuer par la technique de microscopie confocale à balayage laser.

Le rapport entre les porosités totale et libre déterminées par porosimétrie mercure montre que la connectivité des pores reste limitée. Ce paramètre pourrait être également évalué, à nouveau sur une base de données plus conséquente, en étudiant la variation de la connectivité équivalente Z* en fonction de la porosité CSLM accessible et en définissant le type de connectivité. Les valeurs de porosité libre, ou accessible, dépendent cependant du type de fluide percolant. L'accessibilité aux pores de la résine utilisée pour l'étude CSLM est fonction de sa viscosité et de sa mouillabilité. Il est donc nécessaire d'ajuster ces paramètres pour éviter tout biais de la mesure de porosité.

Les observations 3D au grossissement x40 semblent donc être bien représentatives de la porosité intra-oolithique. Cependant, ces études 3D ne peuvent être réalisées que sur un nombre réduit de pores intra-oolithiques. Il est donc nécessaire d'automatiser l'ensemble des traitements, de l'acquisition au résultat final proposant le modèle 3D, de façon à confirmer ces premiers résultats sur une base de données un peu plus étoffée. Cette automatisation de la méthode 3D permettrait également d'engager des études sur les modifications de porosités après vieillissement en présence de CO_2 et de reproduire les traitements statistiques proposés pour l'étude 2D.

Il existe d'autres techniques qui permettent de définir la porosité d'une roche par l'intermédiaire d'acquisition d'images 2D ou 3D dont des techniques tomographiques ou microscopiques.

En effet, la tomographie de rayons X est une technique qui consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de sections scannant l'échantillon sans le détruire. Le résultat est une reconstruction des hétérogénéités

de l'échantillon liées au contraste d'absorption des rayons X. Il sera donc possible d'obtenir une quantification de la porosité. Certains auteurs ont appliqué cette technique au vieillissement d'éprouvettes de roches en présence de CO_2 (Bernard, 2005) et ont montré que la tomographie X était bien adaptée pour quantifier les dissolutions ou les déplacements de particules au sein de l'échantillon. Ce type d'équipement sera bientôt implanté sur Nancy en partenariat avec d'autres laboratoires. Il existe deux types principaux de tomographes appliqués à l'étude des échantillons géologiques : des équipements de laboratoire avec une résolution moyenne de l'ordre de la dizaine de microns et des équipements utilisant des radiations synchrotron avec un faisceau plus intense et plus énergétique apportant ainsi une meilleure résolution spatiale (3 µm). Par comparaison, la résolution obtenue par CSLM au grossissement x4 est équivalente au meilleur de la tomographie X synchrotron. Le CSLM, au grossissement x40, permet quant à lui d'obtenir une meilleure résolution que la tomographie, de l'ordre de 0,2 µm, donnant ainsi accès à la porosité intra-oolithique par exemple. La tomographie permettrait néanmoins d'accéder à des profondeurs plus importantes que le CSLM qui restera limité à une profondeur d'investigation de l'ordre d'une centaine de microns, au mieux, en fonction de l'objectif utilisé et de l'échantillon.

De la même façon, d'autres techniques optiques existent et permettent d'accéder à la porosité d'échantillons par acquisition d'images 2D de surface. Le microscope électronique à balayage permet cette acquisition d'images à partir de sections polies. Cependant, les échantillons sont imprégnés par une résine carbonée qui contrastera donc trop faiblement avec les carbonates. La faible largeur de l'histogramme de niveaux de gris limitera la précision des mesures de porosité. La microscopie optique classique en fluorescence ou avec des résines colorées risquera quant à elle de provoquer des phénomènes de diffusion de la lumière par les plans non focaux entraînant un flou sur l'image et donc à nouveau une erreur sur la mesure. De plus, ces techniques optiques ne permettent pas d'acquisition 3D.

1.3.5 Modélisation thermodynamique

Les modélisations thermodynamiques ont été réalisées pour le système calcite-H_2O-CO_2 à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS (Van der Lee et de Windt, 2002). Le calcul des paramètres thermodynamiques permettant de modéliser l'expérimentation a été réalisé avec le logiciel SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992) pour une température de 80°C à 150 bar. SUPCRT92 est, en effet, un outil performant pour le calcul des constantes d'équilibre des réactions géochimiques dans les conditions de pression et de température d'un site de stockage du CO_2 de par l'importance de sa base de données thermodynamiques pour les systèmes géologiques. Les différentes réactions considérées pour le système à 80°C et 150 bar sont les suivantes :

(A) $H_2O = H^+ + OH^-$

(B) $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$

(C) $CO_{2(aq)} + H_2O = HCO_3^- + H^+$

(D) $HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$

(E) $CaCO_{3(s)} + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$

(F) $CaCO_{3(s)} + 2H^+ = CO_{2(g)} + Ca^{2+} + H_2O$

(G) $CaCO_{3(s)} + 2H^+ = CO_{2(aq)} + Ca^{2+} + H_2O$

(H) $CaCO_{3(s)} = CO_3^{2-} + Ca^{2+}$

Les résultats thermodynamiques obtenus par Sterpenich *et al.* démontrent que de la dissolution massive de calcite est impossible car le CO_2 et le pH jouent un rôle opposé. Quand la pCO_2 augmente, la solution devient plus acide due à la dissolution du CO_2 mais, parallèlement à ce phénomène, l'augmentation de la $_PCO_2$ tend à stabiliser la calcite via la réaction (F). Des valeurs de pH inférieures à 4 ne peuvent être atteintes pour des activités de calcium réalistes dans un système fermé quelle que soit la pression partielle de CO_2 imposée. Les calculs thermodynamiques ont montré que la dissolution de la calcite des échantillons de Lavoux dans les conditions expérimentales représentait moins de 1% de la roche. Les données

thermodynamiques indiquent que l'équilibre CO_2-calcite limite la quantité de calcite dissoute, les processus cinétiques ne devraient donc pas dominer sur du stockage à long terme (Sterpenich *et al.*, Annexe 4).

2 Evolution des marnes argileuses de Bure

Les simulations expérimentales ont pour but d'identifier les processus géochimiques qui gouvernent le stockage géologique du CO_2 et de déterminer les paramètres qui contrôlent ces processus. Les expérimentations réalisées sur les marnes argileuses de Bure doivent simuler la réactivité géochimique d'une roche de couverture dans sa totalité (en prenant tous les minéraux en compte) en présence de CO_2 sous forme dissoute ou supercritique.

Toutes les expériences réalisées sur les roches de couverture se sont déroulées en batch, c'est-à-dire dans un système clos, sans renouvellement de la solution (capsule d'or ou autoclave), comme pour les expérimentations sur les minéraux de référence. Ces systèmes permettent d'observer la réactivité géochimique d'une roche en présence d'eau et de CO_2 sur un délai donné et de définir des chemins réactionnels. Plusieurs types d'expérimentations ont été réalisées afin de faire varier des paramètres différents (température, temps…) et d'observer leurs implications dans les réactions géochimiques potentiellement observables.

L'utilisation des échantillons sous forme de poudre porphyrisée et sous forme de fragments millimétriques donne accès à des informations complémentaires qui permettent d'observer plus facilement les phénomènes mis en jeu dans les conditions expérimentales choisies. La forme pulvérulente permet d'augmenter la surface de réactivité entre le CO_2 et les minéraux, mais crée un certain biais en s'éloignant de la réalité de la roche compactée. Sous forme de fragments millimétriques, il est possible d'observer l'impact du CO_2 sur la texture de la roche, l'état de surface ainsi que de potentiels fronts de migration de la réactivité (fronts de dissolution, précipitation, redox…).

Un autre paramètre important est la température de l'expérimentation. Une première série d'expérimentations a été réalisée à une température de 80°C afin de

se replacer dans des conditions proches de celle du réservoir potentiel de Saint-Martin de Bossenay, soit environ 63°C. Une deuxième série a été réalisée à 150°C afin d'exacerber la réactivité des minéraux présents dans la roche de couverture. Cependant cette différence de température est susceptible d'apporter un biais, car de nouvelles réactions peuvent s'activer à 150°C ou des séquences réactionnelles déjà présentes à 80°C peuvent être modifiées à des températures plus élevées.

Pour décrire les réactions observées, il est important de séparer les résultats en fonction de la présence ou de l'absence d'eau dans les expérimentations. Ce paramètre permet de définir des conditions expérimentales caractéristiques de situations potentiellement observables au sein d'un réservoir de stockage géologique de CO_2. Les différents scénarios envisagés pour cette étude ont été expliqués précédemment (Figure V.8). Le cas sans eau a pour but de retranscrire la réactivité de la bulle de CO_2 directement en contact avec la roche de couverture (roche / CO_2 supercritique), tandis que le cas avec de l'eau a pour but de témoigner de la réactivité du CO_2 entrant dans la couverture imprégnée d'eau (roche / eau / CO_2).

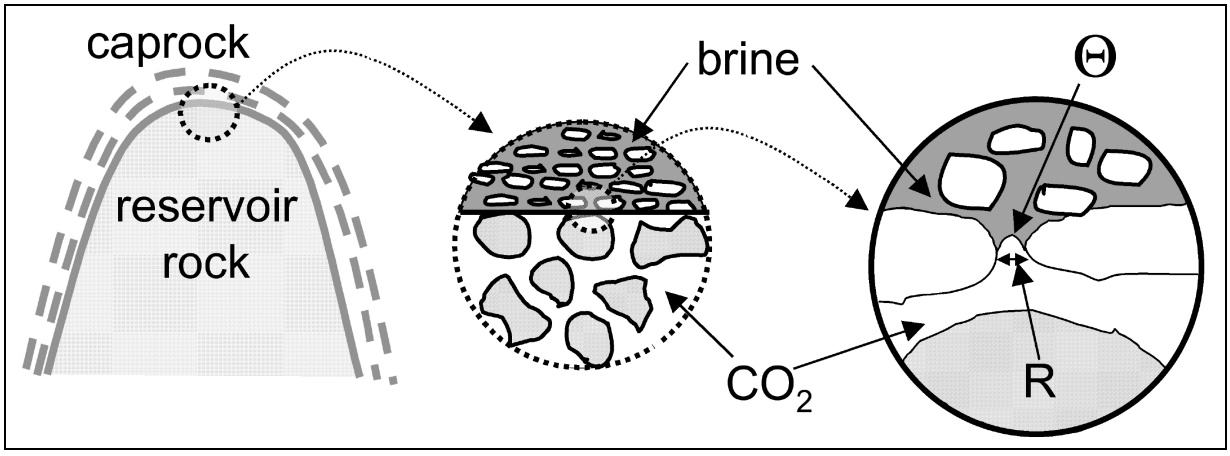

Figure VI.8 : Représentation schématique du phénomène interfacial entre la rétention capillaire du CO_2 dans la roche de réservoir et la roche de couverture, plus fine (argilite ou évaporite), imbibée de saumure (Pironon *et al.*, 2007).

Plus que la réactivité des minéraux, c'est la migration du CO_2 à travers la roche de couverture qui est essentielle et cette migration dépend des scénarios cités précédemment et de la vitesse à laquelle la roche va se dégrader. Le perçage capillaire est un phénomène primordial qui peut occasionner des fuites de CO_2 à

travers la couverture. La barrière capillaire est un effet interfacial qui se produit entre la rétention capillaire du CO_2 dans la roche réservoir et la roche de couverture, plus fine, imbibée de saumure et le plus souvent à pression hydrostatique supérieure (Figure VI.8).

Le perçage se fait lorsque le rayon de courbure du ménisque eau-CO_2 atteint le rayon de pore R caractéristique de la structure de la roche de couverture. Cela correspond à un excès de pression de la phase CO_2 (comparé à la pression hydrostatique de l'eau) donné par la loi de Laplace :

$$P_{CO_2} - P_w = P_{ce} = \frac{\gamma_{w,CO_2} \cos(\theta)}{R} \quad (31)$$

Avec P_{CO_2} : pression du CO_2 ; P_w : pression de l'eau (ou hydrostatique) ; P_{ce} :pression d'entrée capillaire ; γ_{w,CO_2} : tension interfaciale entre l'eau et le CO_2 ; θ : angle de contact du système substrat-eau-CO_2 ; R : rayon de pore caractéristique de la structure de la roche de couverture.

La pression capillaire d'entrée est donc un excès de pression du CO_2 qui peut être converti en une quantité maximale de CO_2 que l'on peut injecter dans un réservoir si l'on veut préserver l'intégrité de la roche de couverture (Pironon *et al.*, 2007). Cette pression est contrôlée principalement par deux paramètres qui sont la tension interfaciale entre l'eau et le CO_2 et la mouillabilité du substrat (angle de contact du système). En présence de CO_2, la tension interfaciale augmente à haute pression et température tandis que la mouillabilité de certains minéraux s'altère, due à la baisse du pH du milieu lors de la dissolution du CO_2 dans l'eau (Chiquet *et al.*, 2007a,b), induisant une modification de la pression capillaire d'entrée, donc une modification des estimations de volume de CO_2 injectable dans un réservoir.

2.1 Réactivité des minéraux

Les premières observations réalisées sur les phases carbonatées n'indiquent pas de réactivité importante. Les carbonates de calcium sont présents avant et après expérimentation et ce en présence d'eau ou/et de CO_2 comme dans le cas des

expériences menées sur une roche réservoir. Ils constituent la phase minérale majoritaire des marnes argileuses. Cette absence de réactivité va dans le sens des résultats obtenus avec les expérimentations sur les carbonates de référence et les modélisations numériques qui donnaient un maximum de dissolution de 1% dans de telles conditions expérimentales. Cependant, la dispersion des points observée dans le diagramme triangulaire Ca vs. Fe+Mn vs. Mg (Figure V.27) après expérimentation montre qu'il existe une plus grande variabilité dans la composition chimique des carbonates et peut-être une évolution des compositions vers un pôle dolomite ferrifère. Une étude statistique plus poussée sur les carbonates pourrait être envisagée car ils peuvent gouverner la réactivité de la roche de couverture représentant près de 45% de l'assemblage minéralogique.

Le quartz, qui constitue environ 20% de la marne argileuse de Bure utilisée pour nos expérimentations, ne présente pas de réactivité significative en présence de CO_2. Les imageries MET et microsonde rejoignent les résultats obtenus par DRX qui montrent que le quartz est plutôt stable quelle que soit l'expérimentation.

La réactivité des phyllosilicates est modérée pour l'ensemble des expérimentations. Les kaolinites ne présentent pas de réactivité. Les illites, qui représentent une proportion importante de la phase argileuse semblent un peu déstabilisées. En effet, on observe un appauvrissement du nombre de phases présentant une composition illitique pure dans le domaine des illites et en parallèle l'apparition de phases argileuses plus riches en silicium avec une charge interfoliaire plus faible. L'origine de ces nouvelles phases peut être une substitution Si-Al dans le tétraèdre des illites. L'augmentation de silicium dans le tétraèdre va réduire le déficit de charge tétraédrique impliquant une diminution du nombre de cations compensateurs de charge en position interfoliaire. La réactivité semble centrée sur l'aluminium et ce résultat a déjà été observé avec les montmorillonites calciques. Ces phénomènes peuvent être expliqués par l'augmentation de la solubilité de l'ion aluminium en pH acide. Le domaine de prédominance de l'espèce Al^{3+} se situe pour des pH inférieurs à 5,27 (Roberge, 2008) et l'équation considérée est la suivante :

$$\frac{3}{4}O_2 + 3H^+_{(aq)} + Al_{(s)} \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_2O + Al^{3+}_{(aq)} \quad (32)$$

Au niveau des interstratifiés, il n'y a pas d'évidence de dissolution même si la complexité de ces phases montre une grande dispersion des points entre les trois pôles de composition que sont les illites, les smectites et les chlorites. L'étude des clinochlores a montré que la réactivité de ces phases est très lente (au bout de 30 jours l'avancée réactionnelle était quasi-nulle). La présence d'interstratifiés riches en chlorite est détectée dans toutes les expérimentations, jusqu'à 6 mois, ce qui laisse penser qu'à 6 mois nous sommes toujours dans les prémices des réactions modélisées. Les argiles gonflantes, comme les smectites, sont principalement présentes sous forme d'interstratifiés dans nos échantillons. En effet, la dispersion des phases argileuses dans les diagrammes indique que la majorité des points observés ont une composition d'interstratifiés illite-smectite. Vu les résultats obtenus sur les montmorillonites calciques, on pourrait s'attendre à un enrichissement en aluminium en présence de CO_2. Or les résultats expérimentaux ne montrent pas d'enrichissement en aluminium des interstratifiés. Toutefois, il est difficile de comparer la réactivité obtenue sur des phases pures de type smectite avec celle obtenue sur des interstratifiés la plupart du temps à trois composantes (illite + smectite ± chlorite) qui n'auront pas les mêmes comportements expérimentaux.

D'un point de vue général, la pyrite ne semble pas déstabilisée après expérimentation en présence de CO_2. Cependant, certaines expérimentations, notamment en capsule d'or, ont montré des pyrites légèrement oxydées sur les bords (Figure V.13). L'oxydation de ces pyrites peut être due à une exposition trop longue à l'air après perçage des capsules en or, ce qui est par exemple le cas de l'expérimentation de 14 jours à 150°C et 150 bar en domaine monophasique aqueux sans CO_2 où le contact prolongé à l'air a provoqué une oxydation complète des pyrites. Cette oxydation n'est pas ou peu observable pour les échantillons qui ont été préservés d'un contact avec l'air, ce qui laisse indiquer que les pyrites sont préservées dans leur ensemble, même si une oxydation minime est observable sur quelques pyrites isolées. L'oxydation de la pyrite peut être provoquée par un changement du pH ou par un changement des conditions redox qui va faire passer le milieu réactionnel hors du domaine de stabilité de la pyrite comme le montre le diagramme Eh-pH de la Figure VI.9.

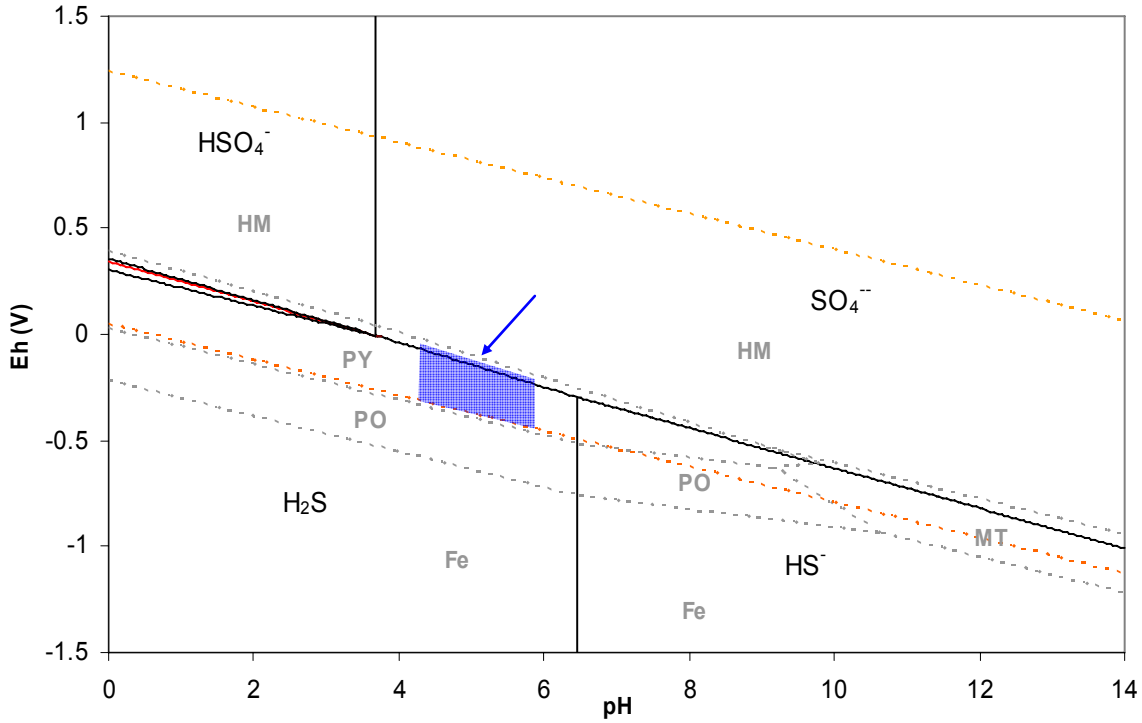

Figure VI.9 : Diagramme Eh-pH du système Fe-S à 150°C pour [S] = 0,01 mol/L.

La zone bleue correspond aux conditions expérimentales élargies avec un pH estimé aux alentours de 5. L'estimation du pH a été réalisée par CHESS. Dans ces conditions, la pyrite est stable pour une gamme d'Eh comprise entre -0,25 et 0 V. Si on a localement un potentiel d'oxydoréduction plus important (flèche bleu), on peut entrer dans le domaine de déstabilisation de la pyrite et précipiter de l'anhydrite, sulfate anhydre de calcium. C'est ce phénomène que l'on observe à la surface des fragments argileux. L'anhydrite observée montre d'ailleurs des figures de dissolution qui indiquent qu'elle est en limite de son domaine de stabilité.

Cependant, à l'échelle de l'échantillon, la dissolution de la pyrite n'est pas un phénomène observable. Il est donc probable que le soufre à l'origine de la formation des anhydrites lors de l'expérimentation en autoclave provienne de l'eau de départ riche en sulfates. Les cas d'oxydation poussée observés sur certaines pyrites issues des expérimentations en capsule d'or sont des artefacts dus aux conditions d'ouverture des capsules et de séchage de la roche et restent des phénomènes ponctuels. De plus, les formations naturelles contiennent du H_2S (Cailteau, 2008) qui va fixer le redox ce qui aura pour effet de stabiliser la pyrite.

Les observations effectuées sur les différents minéraux constitutifs de la roche de couverture sont résumées dans le tableau VI.7 :

Expérience	Initial	Autoclave 1mois	Capsule 15 jours CO2	Capsule 1 mois CO2	Capsule 6 mois CO2
Calcite	~40%	*	*	*	*
Quartz	~20%	=	=	=	=
Silice	0%	+	=	=	=
Interstratifiés	~15%	*	*	*	*
Illite°	~10%	-	-	-	-
Dolomite	<5%	*	*	*	*
Dolomite Fe	0%	=	+	+	+
Ankérite	<5%	*	*	*	*
Kaolinite	<5%	=	=	=	=
Pyrite	<5%	=	=	=	=
Smectite	<1%	=	=	=	=
Chlorite	<1%	=	=	=	=
Anhydrite	0	+	=	=	=

Tableau VI.7 : Tableau bilan des résultats observés par minéral lors des expérimentations en autoclave et en capsule d'or en fonction du temps. ° hors interstratifiés, * recristallisation ou réorganisation partielle, - destabilisation, = inchangé, + précipitation.

Le bilan des observations montre que la marne argileuse de Bure est peu ou pas déstabilisée. Les seules évidences de précipitation se situent sur les expérimentations en autoclave avec l'apparition de l'anhydrite notamment. Les rapports eau/roche calculés pour les expérimentations en capsule d'or et en autoclave sont respectivement de 2,5 et de 6,25. Ce rapport in situ estimé à Bure va varier de 0,16 à 0,22 pour des porosités allant de 14 à 18%. Les substitutions Si-Al des illites observées pour la plupart des échantillons sont discutables car il est difficile de savoir si ce sont réellement les illites qui se sont transformées ou les interstratifiés. Dans tous les cas cette réactivité est faible à l'échelle de l'échantillon.

En effet, les résultats obtenus par microsonde électronique ne montrent pas de front de dissolution ou de précipitation. La roche semble préservée dans son ensemble minéralogique à l'échelle des temps expérimentaux.

2.1.4 Evolution de la phase fluide

La chimie du fluide est primordiale pour établir un bilan réactionnel dans ce genre d'expérience. L'évolution de la concentration des cations et des anions dans l'eau expérimentale avant et après expérience ainsi que l'évolution de la quantité de CO_2 dans l'autoclave sont des paramètres susceptibles d'apporter des informations quant à la réactivité de nos marnes argileuses en présence d'un fluide riche en CO_2.

Premièrement, l'évolution des concentrations des cations et anions peut être corrigée. Nous avons recalculé les concentrations après expérimentation en tenant compte du phénomène d'évaporation qui a eu lieu lors du dégazage en fin d'expérience. La vapeur d'eau présente dans la partie supérieure de l'autoclave s'est échappée enrichissant ainsi l'eau restante en cations et anions. En partant de l'hypothèse que la concentration en ions chlorure est restée constante lors de l'expérimentation, nous avons recalculé les concentrations des cations (Tableau VI.8) et des anions (Tableau VI.9).

Exp.	Si	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Al
Initial	*27,748*	*0*	*0,005*	*40,808*	*129,682*	*45,707*	*58,337*	*0*
Final recalculé	*42,755*	*0*	*0*	*46,337*	*29,403*	*145,304*	*65,939*	*0*

Tableau VI.8 : Analyses chimiques sur les cations majeurs de l'eau expérimentale avant et après expérience recalculées en tenant compte de l'évaporation. Résultats exprimés en mg/L.

En tenant compte de l'évaporation, les éléments chimiques dont la teneur a augmenté dans l'eau sont le silicium, le magnésium, le sodium, le potassium, les fluorures et les hydrogénocarbonates. Les éléments dont la teneur n'a pas bougé

sont le fer, l'aluminium, les chlorures et les phosphates. Enfin les éléments dont la teneur a diminué sont le manganèse, le calcium, les nitrates et les sulfates.

Exp.	F^-	Cl^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	HCO_3^- *
Initial	*0,5*	*53,7*	*0,2*	*0*	*431,4*	*204,3*
Final recalculé	*2,5*	*53,7*	*0*	*0*	*144,1*	*550,6*

Tableau VI.9 : Analyses chimiques sur les anions de l'eau expérimentale avant et après expérience recalculées en tenant compte de l'évaporation. Résultats exprimés en mg/L. *Recalculé d'après la neutralité électrique de l'eau.

Une première observation importante est la diminution des sulfates qui peut être expliquée par la précipitation d'anhydrite à la surface des fragments marneux. Cette précipitation d'anhydrite peut aussi expliquer la diminution du calcium dans l'eau dans des proportions, en mmol, identiques aux sulfates (Tableau VI.10). Au niveau des phyllosilicates, nous observons seulement une très faible variation de la teneur en silicium, magnésium, sodium et potassium qui peut indiquer une légère dissolution de phases illitiques ou chloritiques. Le sodium et le potassium peuvent aussi provenir d'échanges cationiques. Il est impossible de quantifier la quantité d'argiles dissoutes car le nombre de moles de silicium par rapport aux moles de Mg (dans les chlorites principalement) ou de potassium (dans les illites principalement) est variable du fait de la grande diversité de composition des argiles dans l'échantillon de Bure. De plus, une partie de la silice dissoute a précipité sous forme de silice amorphe. La quantité d'argiles dissoutes reste cependant certainement très faible car la quantité de silicium récupérée dans l'eau ne dépasse pas les 2,6 µg (Tableau VI.10) et sachant que le silicium constitue 27% de la roche de Bure, cette quantité vaut $2{,}4 \times 10^{-5}$% des 40 g de roche introduits. Ces variations ne sont donc pas significatives à l'échelle de l'autoclave.

Au niveau des carbonates, vu les faibles variations des teneurs en magnésium et en fer, les ankérites et les dolomites ne semblent pas être déstabilisées. Pour les calcites, si on considère que la totalité du calcium qui a été consommé a servi à la précipitation des anhydrites, alors une partie des calcites a été dissoute afin de

précipiter sur les bords de l'autoclave, formant ainsi les carbonates associés à la silice amorphe.

Evol.	Si	Mn	Mg	Ca	Na	K	SO42-	HCO3-
mmol	*+0,0935*	*–0,0000*	*+0,0398*	*–0,4378*	*+0,7581*	*+0,0340*	*–0,5234*	*+0,9933*
mg	*+0,0026*	*–0,0000*	*+0,0009*	*–0,0175*	*+0,0174*	*+0,0013*	*–0,0502*	*+0,0606*

Tableau VI.10 : Bilan de l'évolution de la quantité de cations et d'anions dans l'eau après expérimentation par rapport à l'eau de départ exprimée en mmol et en mg.

L'augmentation de la teneur en hydrogénocarbonates peut s'expliquer quant à elle par la dissolution du CO_2 dans l'eau. Une partie des hydrogénocarbonates a aussi été utilisée pour former des carbonates.

Deuxièmement, le bilan réactionnel observé ne permet pas de conclure à une consommation de CO_2 aux échelles d'observations utilisées. Afin de quantifier une probable consommation ou production de CO_2 lors des expérimentations, un calcul a été effectué à partir des courbes de pression et température obtenues pour l'expérimentation en autoclave. Pour connaître la masse de CO_2 disparue ou apparue, il faut calculer la masse de CO_2 présente dans la phase gazeuse et la masse de CO_2 solubilisée dans la phase liquide, au début et à la fin de l'expérimentation.

A partir de l'équation (28) et connaissant la masse de roche introduite (40 g), sa densité moyenne (environ 2,5 g/cm^3), le volume d'eau introduite (100 mL) ainsi que le volume de l'autoclave (250 mL), on obtient un volume de la phase gazeuse dans l'autoclave de 130 cm^3. Comme pour les expérimentations avec des chlorites, la solubilité du CO_2 dans la phase liquide (en mol.kg^{-1}), la fraction molaire de CO_2 dans la phase gazeuse ainsi que le volume molaire du CO_2 dans la phase gazeuse (en cm^3.mol^{-1}) ont été calculées afin de remonter, par l'équation (29), au nombre de moles de CO_2 présentes dans l'autoclave en début d'expérimentation, à 160 bar, et en fin d'expérimentation, à 145 bar, et à la fraction totale de CO_2 dans l'autoclave avec l'équation (26). Les résultats sont reportés dans le tableau VI.11.

T (K)	P (bar)	S_{CO_2} * (mol.kg^{-1})	$x_{CO_2(g)}$ *	V_m ** (cm^3.mol^{-1})	n_{CO_2} (mol)	X_{CO_2}
423,15	160	*1,003*	*0,927*	*164,3*	*0, 835*	*0,13*
423,15	145	*0,937*	*0,929*	*184,7*	*0,748*	*0,12*

Tableau VI.11 : Tableau récapitulatif des données théoriques de solubilité, fraction molaire et volume molaire du CO_2 dans un système H_2O-CO_2 et des résultats des équations (26) et (29) pour différentes pressions. * http://www.geochem-model.org ; ** http://www.cheng.cam.ac.uk.

Les résultats montrent qu'au début de l'expérimentation, à 160 bar, on a 13% de CO_2 dans la phase fluide et qu'à la fin de l'expérimentation, à 145 bar, on n'a plus que 12% de CO_2. Cette évolution est reportée dans un diagramme de phase H_2O-CO_2 (Figure VI.10) qui montre que les conditions expérimentales changent peu au cours de l'expérimentation et restent dans le domaine diphasique $H_2O_{(liq)}$+$CO_{2(sc)}$.

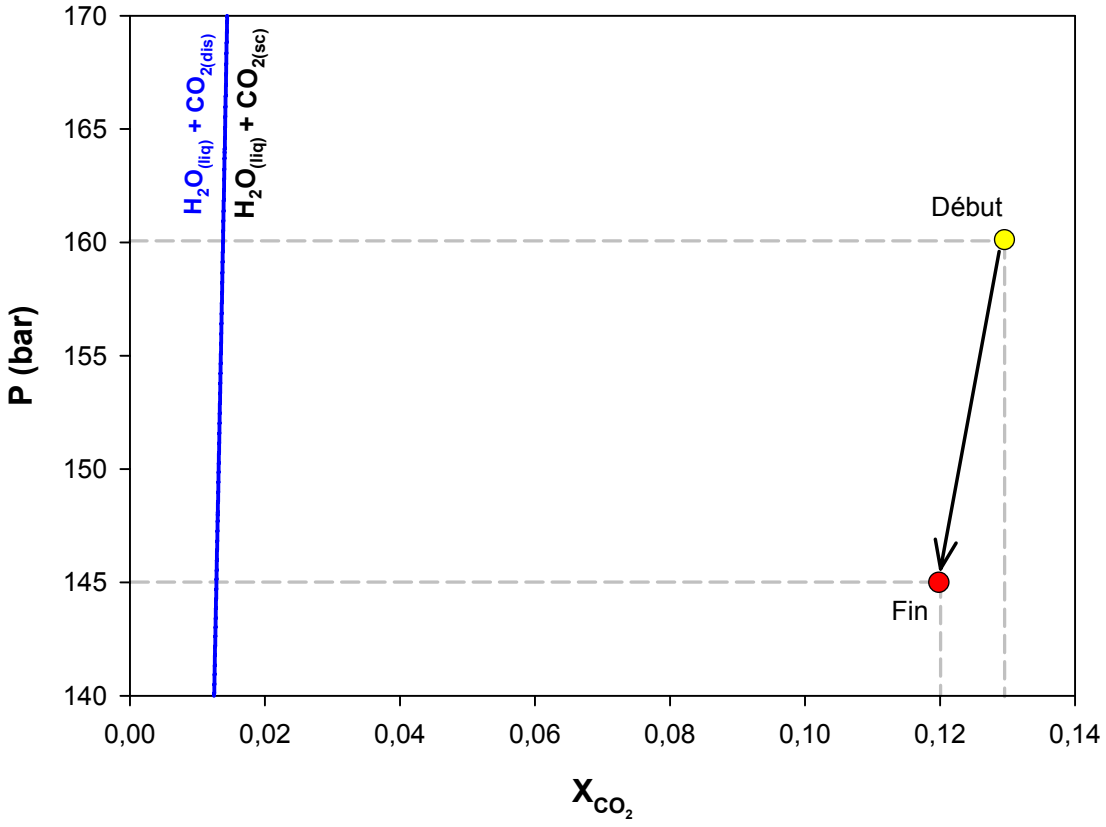

Figure VI.10 : Diagramme de phase du mélange H_2O-CO_2 à 150°C et localisation des conditions expérimentales au début et en fin d'expérimentation.

En 30 jours, il y a donc eu disparition de 0,087 moles de CO_2 (gaz) dans l'autoclave. Plusieurs origines peuvent être envisagées : cette disparition peut provenir d'une microfuite de l'autoclave, d'un phénomène de dissolution du CO_2 dans l'eau ou de phénomènes d'adsorption et/ou de précipitation de minéraux carbonatés.

L'évolution générale de la pression dans l'autoclave montre qu'après ouverture de la vanne de fuite de l'autoclave, la courbe de pression se stabilise formant un petit palier, puis elle diminue lentement et cette diminution s'atténue avec le temps (Figure V.32). La dissolution du CO_2 dans l'eau sur ce type d'expérience semble s'effectuer sur les deux ou trois premiers jours. En effet, des tests d'étanchéité de l'autoclave, et notamment des joints, ont été réalisés à 150°C avec du CO_2 et de l'eau pure. La courbe de pression ainsi obtenue est caractéristique d'une courbe de solubilisation du CO_2 dans la phase aqueuse. Ce phénomène ne prend pas plus de deux jours et demi dans le cas du test d'étanchéité (Figure VI.11).

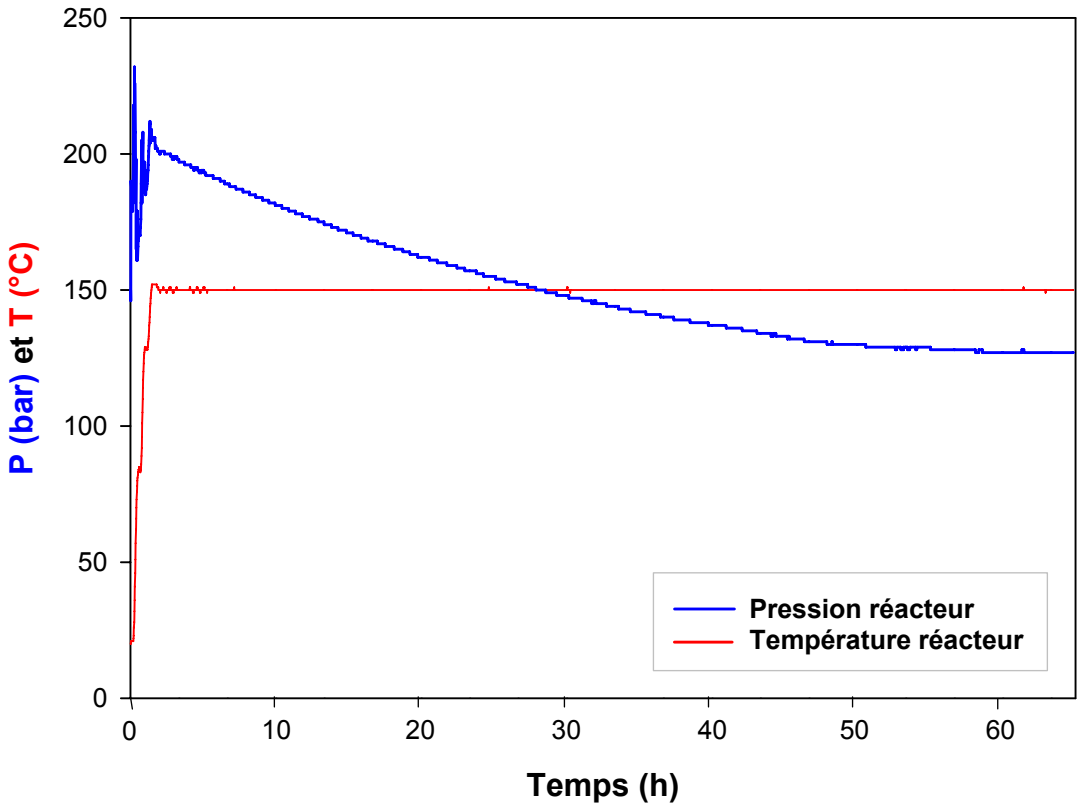

Figure VI.11 : Suivi en pression et température de la solubilisation du CO_2 dans de l'eau pure à 150°C dans l'autoclave Parr Instrument lors d'un test d'étanchéité. La pression se stabilise à partir de 60 heures, soit 2 jours et demi.

La disparition du CO_2 observée est donc certainement issue de la précipitation de carbonates (précipité observé à la sortie de l'autoclave) et à l'adsorption du CO_2 à la surface de ces minéraux, comme on peut l'observer sur la silice amorphe détectée dans l'expérimentation sur fragments. Les analyses texturales indiquent la présence d'une surface spécifique non négligeable de 24 m^2/g en moyenne. Cependant, on ne peut pas exclure une microfuite bien qu'elle n'ait pas été observée en test d'étanchéité avant et après expérience.

2.2 Modélisation thermodynamique sur les marnes argileuses

Comme pour les minéraux de référence, une modélisation thermodynamique a été effectuée à l'aide du code de spéciation géochimique CHESS 3.0 développé par l'Ecole des Mines de Paris (Van der Lee et de Windt, 2002).

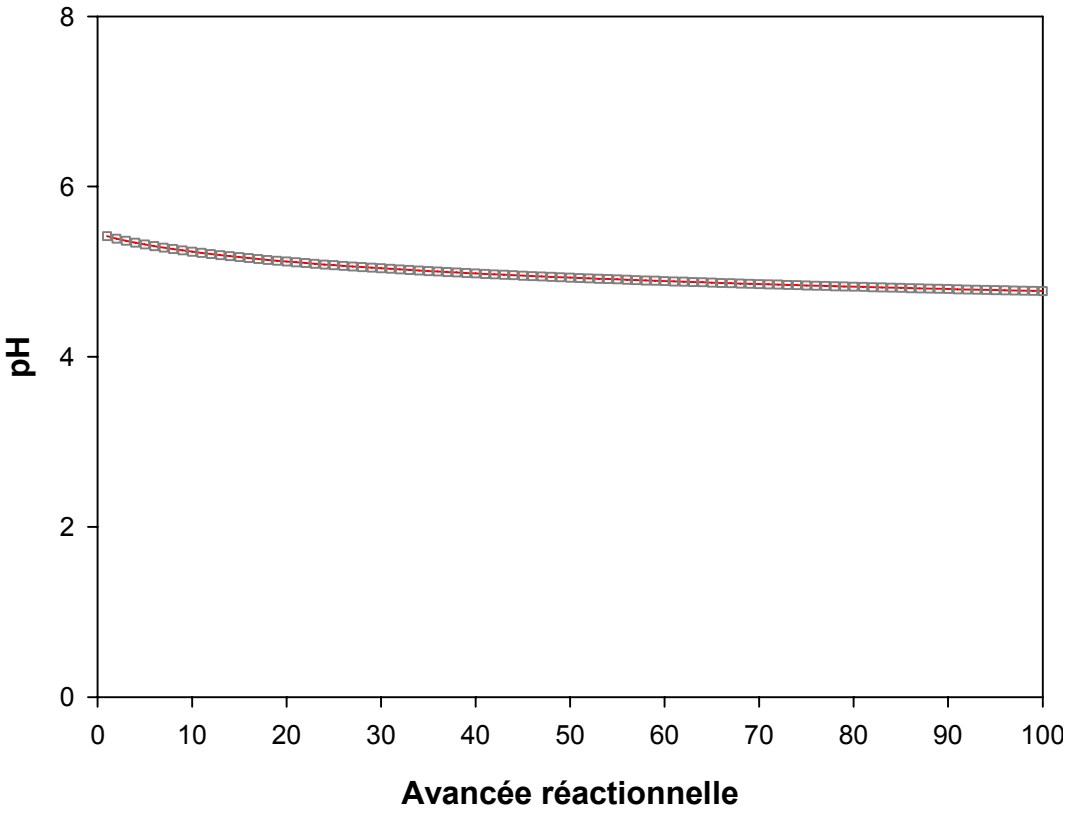

Figure VI.12 : Valeurs du pH calculées par le modèle pour chacun des 100 pas de l'avancée réactionnelle de l'expérimentation sur Bure en présence de CO_2.

La modélisation montre une diminution lente du pH tout au long de l'expérimentation, partant d'une valeur d'environ 5,5 pour atteindre 4,8 (Figure VI.12).

Pour ne pas complexifier la modélisation, nous avons fait le choix de réduire le nombre de phases minérales aux phases les plus représentatives (quartz, calcite, dolomite, kaolinite, interstratifiés, pyrite). Les interstratifiés sont simplifiés à un assemblage muscovite-nontronite, car il est difficile de les modéliser.

Le résultat de la modélisation, présenté en figure IV.13, ne montre pas de réactivité significative. La concentration des minéraux de départ n'évolue pas au cours de l'avancée réactionnelle, ce qui rejoint les observations effectuées lors de nos expérimentations.

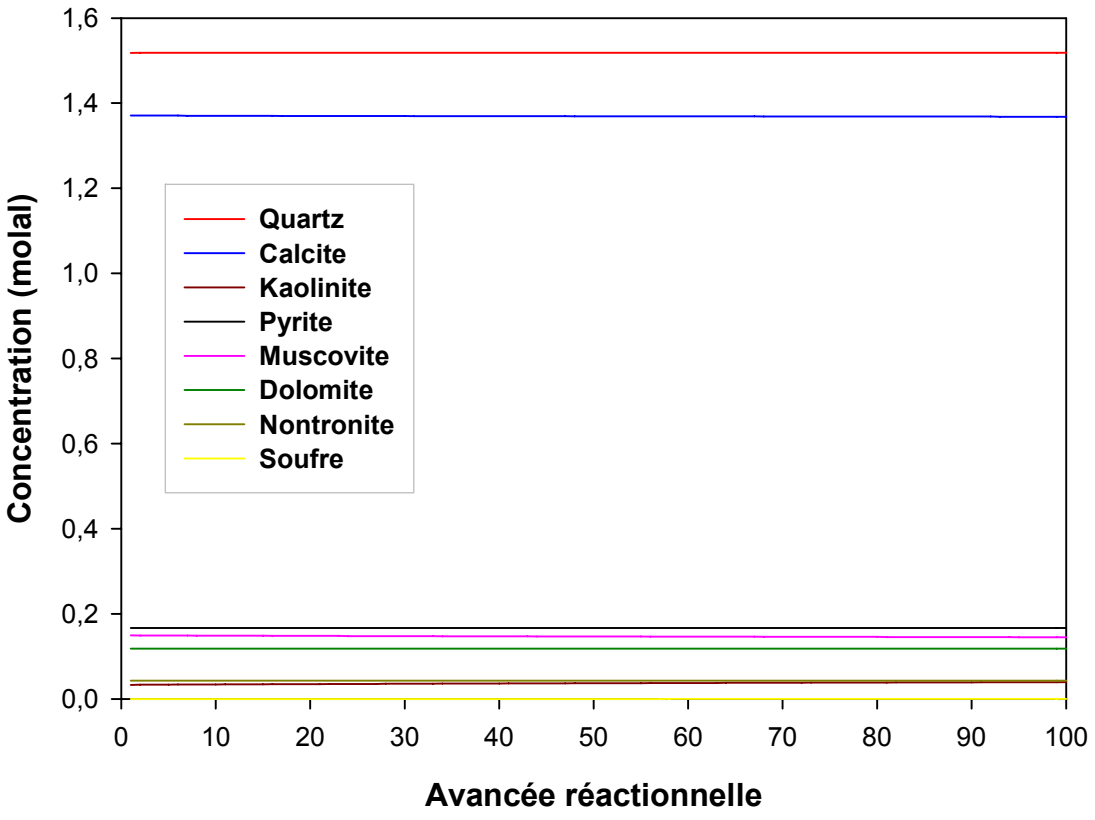

Figure VI.13 : Modélisation CHESS du comportement d'un assemblage minéralogique représentatif de la marne argileuse de Bure à 150°C, 150 bar de CO_2 et en présence d'eau pure. Le redox est fixé par le couple H_2S-SO_4^{2-}.

Les cinétiques de réaction chimique peuvent être rapides ou très lentes. Nos expérimentations ont été réalisées sur des durées de 15 jours à 6 mois et n'ont pas

permis d'extrapoler sur de très longues durées, supérieures au millier d'année. Cependant elles ont permis de mettre en valeur des manques dans les bases de données des modélisations comme l'absence de chlorite ferrifère, de smectites calciques pures et de smectites alumineuses impliquant aussi l'absence de certains mécanismes réactionnels qui ne seront pas pris en compte dans les modèles comme la formation de smectites à pilier d'aluminium par exemple.

Les argiles sont des matériaux très complexes notamment avec la présence d'interstratifiés et il existe encore très peu de données thermodynamiques sur ces assemblages permettant des modélisations prédictives efficaces. La cinétique des réactions étant très compliquée dans ce type de matériaux, il est difficile d'envisager à ce jour des simulations efficaces pour une prédiction sur le long terme.

VII. Conclusions générales

Ce travail de thèse a permis de développer des outils et des procédures analytiques dans le cadre de l'étude d'une roche de couverture ou de réservoir en présence de CO_2. Il a aussi permis de répondre à la problématique de départ sur la réactivité de ces roches vieillies dans le cadre de la séquestration du CO_2. Enfin il a mis en avant certaines limites expérimentales et des lacunes notamment dans les données de modélisation.

1 Réactivité expérimentale

L'objectif de la thèse était de développer une approche expérimentale de la réactivité chimique des roches réservoir et de couverture en présence de fluides riches en CO_2 supercritique. Dans un premier temps, une caractérisation complète des roches du réservoir et de la couverture a été réalisée et a permis de mettre en évidence une bonne équivalence latérale entre le Callovo-Oxfordien de Saint-Martin de Bossenay et du niveau (préciser) de Bure. Les simulations expérimentales de la réactivité des minéraux ont donc été menées à partir d'échantillons de marne argileuse de Bure car ces échantillons sont exceptionnellement bien conservés grâce au protocole de l'ANDRA. Les échantillons carottés de SMB sont peu nombreux et ont été altérés lors du stockage par le contact à l'atmosphère. Plusieurs conditions limites ont été choisies en fonction des conditions réelles du site de SMB. Ainsi, nous avons choisi les températures de 80 et de 150°C et une pression de 150 bar pour s'approcher des conditions réelles du réservoir qui sont de 63°C et 143 bar.

Pour l'étude des roches argileuses, nous nous sommes placés dans le cadre d'une entrée de CO_2 dans la roche de couverture sans modification de la chimie de l'eau de formation afin de s'affranchir du rôle de l'eau sur la réactivité du système étudié. Le même protocole analytique a été mis en place avant et après expérimentation afin de caractériser au mieux les roches et d'observer leur réactivité. Les techniques utilisées permettent d'observer les échantillons sur plusieurs échelles

différentes, de la chimie sur roche totale à celle sur phase minérale isolée en passant par l'analyse texturale. Les résultats obtenus ne montrent pas de dissolution significative des minéraux dans les conditions expérimentales choisies. Les phases argileuses complexes, composées pour la plupart d'interstratifiés illite-chlorite-smectite, sont préservées dans leur ensemble même si une possible réactivité de l'aluminium présent dans les illites est observable sur certains échantillons. Cette réactivité avait été mise en évidence sur des smectites calciques où, en présence de CO_2 sur une durée de 60 jours, nous avons un probable excès d'aluminium dans l'interfoliaire.

L'absence de réactivité des chlorites dans des conditions identiques, lors d'expérimentations sur des minéraux de référence, les clinochlores, semble se confirmer aux vues des résultats obtenus sur les interstratifiés. La réactivité semble donc centrée sur l'aluminium, avec de potentiels échanges cationiques entre l'octaèdre et l'interfoliaire par exemple, mais elle reste cependant très faible dans nos roches de couverture. De même, les mesures des surfaces spécifiques et l'estimation de la porosité de ces roches au contact du CO_2 par volumétrie point par point à l'azote et au CO_2 permettent de conclure que les propriétés texturales sont préservées. Cependant, des études préliminaires en volumétrie continue au CO_2 semblent mettre en évidence des sites réactifs différents sur les surfaces des échantillons avant et après expérimentation ce qui voudrait dire que même si les propriétés texturales restent constantes, il serait possible que les propriétés énergétiques superficielles aient changé. Quelques observations réalisées sur les pyrites indiquaient l'existence de phénomènes d'oxydation permettant la précipitation d'anhydrite principalement dans les expérimentations en autoclave. Ces phénomènes ont été attribués à des artefacts expérimentaux. Les carbonates associés ne sont pas profondément perturbés, de faibles précipitations de calcites et de dolomites sont observées et une recristallisation des dolomites et ankérites sous la forme de dolomites ferrifères est supposée.

L'étude de la réactivité des roches du réservoir à été réalisée à partir du calcaire oolithique de Lavoux, équivalent latéral de l'oolithe blanche de Saint-Martin de Bossenay, réservoir potentiellement cible dans le cadre d'une séquestration de CO_2. Les expérimentations, effectuées à 80°C et 150 bar, ont démontré que les phénomènes de dissolution des carbonates n'excédaient pas 1% du total de la roche

et que le pH et le CO_2 avaient des rôles opposés stabilisant ainsi la calcite. Le développement d'outils analytiques spécifiques à ce genre de matériaux a été réalisé. La technique de microscopie confocale à balayage laser couplée à un traitement 2D et 3D des données obtenue a permis d'étudier la porosité du calcaire oolithique à de très bonnes résolutions déterminant ainsi le comportement fractal des pores de oolithes donnant ainsi accès à la rugosité de pores. Cette technique a permis d'accéder à la porosité libre observée par porosimétrie mercure et d'observer la connectivité des pores.

2 Implications pour la séquestration géologique du CO_2

La préservation de l'intégrité d'une roche de couverture est primordiale pour assurer le confinement du CO_2 dans un site de stockage. Si l'intégrité (l'état initial) n'est pas préservée, une fraction du carbone stocké pourrait fuir vers l'atmosphère. Plusieurs mécanismes naturels de libération du CO_2 existent où l'altération chimique et la modification de la taille des pores de la roche de couverture peut intervenir (Figure VII.1).

Cette thèse se situe dans le cadre d'une injection de CO_2 dans un réservoir carbonaté où la bulle de CO_2 va remonter vers la couverture, permettant l'entrée du CO_2 dans la roche de couverture asséchée (expérimentations sans eau) ou en présence d'une eau en équilibre. Il est à signaler que l'eau utilisée lors de nos expérimentations ne correspond pas à l'eau du Dogger (eau de formation circulant dans le réservoir) mais à une eau à l'équilibre avec les marnes de la couverture. Ce choix a deux intérêts : 1) modéliser l'arrivée de CO_2 et sa solubilisation dans l'eau de formation, 2) limiter le rôle de l'eau sur la réactivité des roches au cours des simulations expérimentales.

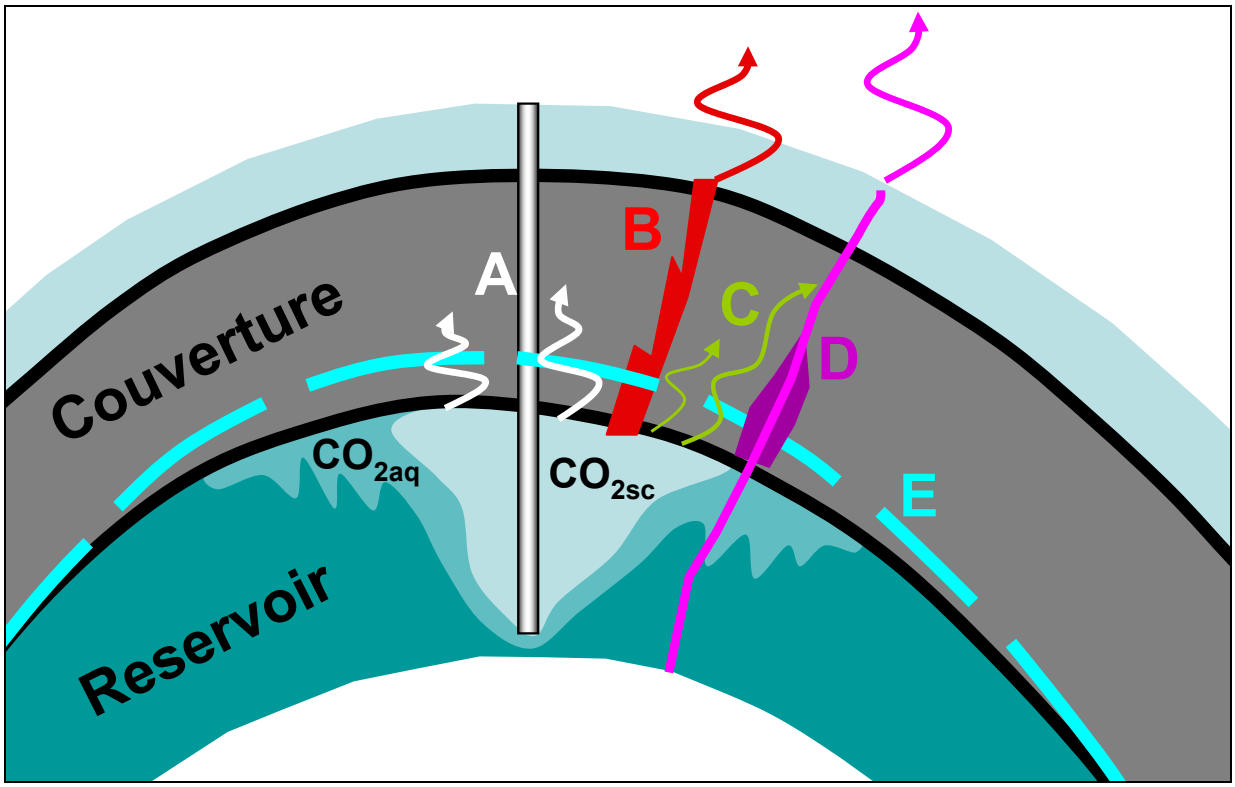

Figure VII.1 : Schéma bilan des potentielles fuites de CO_2 à travers une couverture dans le cadre d'un stockage géologique. A = diffusion de CO_2 à travers la couverture ; B = fracturation hydraulique par surpression ; C = perçage capillaire via des chemins préférentiels ; D = migration du CO_2 par des failles préexistantes et ré-ouvertes ; E = dilatation des roches de couverture et création de fractures.

L'absence de réactivité significative observée lors des expérimentations indique que l'intégrité des roches de couverture est préservée même en présence de CO_2. Ces résultats sont encourageants et permettent de valider la sureté de l'utilisation de telles techniques de séquestration du CO_2 dans le cadre de la réduction de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Cependant, la séquestration géologique du CO_2 nécessite que ces résultats soient validés sur le long terme. En effet, les expérimentations sont limitées dans le temps et ne permettent pas d'effectuer des mesures in situ, mesures de pH par exemple. Pour pallier ces problèmes, il faut lier la modélisation expérimentale à la modélisation numérique afin de valider les observations effectuées en laboratoire sur des durées géologiques. Mais la modélisation numérique aussi a ses limites liées aux bases de données qui ne permettent pas forcément d'utiliser des phases minérales réalistes ainsi que des chemins réactionnels spécifiques. Plusieurs

lacunes au niveau de la base de données ont été mises en évidence notamment avec le rôle particulier de l'aluminium en milieu acide. De plus, l'intégration de la cinétique des réactions, qui peut faire évoluer les résultats obtenus, est un exercice très délicat à l'heure actuelle sur des matériaux argileux très complexes comme les interstratifiés.

3 Perspectives

Pour contrer les problèmes expérimentaux (durée des expériences principalement) et numériques, il serait intéressant de se focaliser sur des analogues naturels qui ont vu percoler ou se concentrer du CO_2. Pour cela il est nécessaire de mener des caractérisations très rigoureuses des assemblages minéralogiques, via notamment la procédure analytique développée dans la thèse, afin d'observer les potentielles réactivités entre le CO_2, les eaux de formation et les minéraux des roches. De même, le protocole analytique utilisé pourrait être étoffé par l'utilisation d'outils géochimiques isotopiques, marqueurs des conditions et du timing des intéractions fluide-roche ainsi que par l'étude des fluides fossiles via les inclusions fluides et l'étude de la fracturation de la roche. Ces données permettront de reconstituer dans le temps et l'espace l'histoire des formations géologiques analogues à un site de stockage de CO_2. Les développements de la technologie mise au point en chimie capillaire, notamment dans le cadre de l'ANR Gaz Annexes, devraient permettre de récupérer les fluides expérimentaux et les analyser par ICP-MS. La chimie du fluide est un élément essentiel du bilan réactionnel.

D'autres perspectives sont envisageables sur l'acquisition de données expérimentales et thermodynamiques pour certaines phases comme les interstratifiés ou les illites. Dans le cas des phases silicatées étudiées, l'effet majeur constaté est un effet pH clairement observé sur les smectites calciques. En effet, les observations effectuées en présence de CO_2 permettent d'émettre des hypothèses sur le rôle du pH dans ces systèmes : la présence de CO_2 induit une diminution du pH qui conduit à une faible dissolution des argiles avec une potentielle migration de l'aluminium du site tétraédrique vers l'interfoliaire dans le cas des smectites et avec une potentielle migration du fer provoquant la précipitation de sidérite dans le cas

des chlorites. L'absence de précipitation de carbonates est due à la trop faible activité du calcium et du magnésium qui ne permet pas d'atteindre le seuil de précipitation de la calcite ou de la dolomite. Il serait donc intéressant d'effectuer de simples expérimentations en milieu acide (avec de l'HCl ou un autre acide) pour voir si la réactivité est la même, auquel cas de nombreuses études antérieures pourraient être extrapolées à la réactivité des roches de couverture argileuses soumises à une injection de CO_2.

Références bibliographiques

ABRAMOFF M.D., MAGELHAES P.J. ET RAM S.J., (2004). Image processing with ImageJ. *Biophotonics International*, **11** (7), pp. 36-42.

ALLEMAND P., DROMART G., GARCIA J.P., GAUMET F. ET ROBIN C., (2004). One My scale subsidence of carbonate sedimentary bodies and the viscosity of the lower crust. *J. Geodynamics*, **37** (1), pp. 103-124.

ALTIN O., ÖZBELGE H.O. ET DOGU T., (1999). Effect of pH in an aqueous medium on the surface area, pore size distribution, density, and porosity of montmorillonite. *J. Coll. Interf. Science*, **217** (1), pp. 19-27.

AMIR L., MARTINEZ L., DISNAR J.R., VIGNERESSE J.L., MICHELS R., GUILLOCHEAU F. ET ROBIN C., (2005). Effect of the thermal gradient variation through geological time on basin modeling ; a case study: The Paris basin. *Tectonophysics*, **400** (1-4), pp. 227-240.

ANGUS S., ARMSTRONG B. ET DE REUCK K.M., (1976). International thermodynamic tables of the fluid state – 3 Carbon dioxide. *International Union of Pur and Applied Chemistry IUPC, Pergamon Press*, Oxford, 385 p.

ARTS R., EIKEN O., CHADWICK A., ZWEIGEL P., VAN DER MEER L. ET ZINSZNER B., (2004). Monitoring of CO_2 injected at Sleipner using time-lapse seismic data. *Energy*, **29** (9-10), pp. 1383-1392.

BACHU S., GUNTER W.D. ET PERKINS E.H., (1994). Aquifer disposal of CO_2: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conv. Management*, **35** (4), pp. 269-279.

BACHU S., (2002). Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO_2 phase space. *Energy Conv. Management*, **43** (1), pp. 87-102.

BACHU S., (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO2 in geological media in response to climate change. *Envir. Geology*, **44** (3), pp. 277-289.

BACHU S. ET ADAMS J.J., (2003). Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. *Energy Conv. Management*, **44** (20), pp. 3151-3175.

BACHU S., (2007). Carbon dioxide storage capacity in uneconomic coal beds in Alberta, Canada: Methodology, potential and site identification. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1** (3), pp. 374-385.

BAILEY S.W., (1980). Structures of layer silicates. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Minerological Society*, London, pp. 2-123.

BAILEY S.W., (1988). Chlorites: structures and crystal chemistry. *Reviews in Mineralogy*, **19**, pp. 347-403.

BAMHART W.D. ET COULTHARD C., (1995). Weyburn CO_2 miscible flood conceptual design and risk assessment, paper n° 95-120. *Sixth Petroleum Conference of the South Saskatchewan Section*, Petroleum Society of CIM, Regina.

BATEMAN K., TURNER G., PEARCE J.M., NOY D.J., BIRCHALL D. ET ROCHELLE C.A., (2005). Large-scale column experiment: study of CO_2, porewater, rock reactions and model test case. *Oil & Gas Science Techn. - Rev. IFP*, **60** (1), pp. 161-175.

BENSON S.M., (2005). Overview of geological storage of CO_2. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations*, Vol. 2, Amsterdam, pp. 665-672.

BERGER A. ET LOUTRE M.F., (2004). Théorie astronomique des paléoclimats. *C. R. Geoscience*, **336** (7-8), pp. 701-709.

BERGER A., (2006). Les causes astronomiques des grandes variations du climat au Quaternaire. *C.R. Palevol*, **5** (1-2), pp. 21-26.

BERNARD D., (2005). 3D quantification of pore scale geometrical changes using synchrotron computed microtomography. *Oil & Gas Science Techn. - Rev. IFP*, **60** (5), pp. 747-762.

BESSON G., DECARREAU A., MANCEAU A., SANZ J. ET SUQUET H., (1990). Organisation interne du feuillet. Dans "Matériaux Argileux. Structure, propriétés et applications". *Decarreau (Ed.), Société Française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles*, pp. 5-166.

BICKLE M., CHADWICK A., HUPPERT H.E., HALLWORTH M. ET LYLE S., (2007). Modelling carbon dioxide accumulation at Sleipner: implications for underground carbon storage. *Earth and Planetary Science Letters*, **255** (1-2), pp. 164-176.

BIJU-DUVAL B., (1999). Géologie sédimentaire : bassins, environnements de dépôts, formation du pétrole. *Editions TECHNIP*, 735 p.

BONDOR P.L., (1992). Applications of carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy Conv. Management*, **33** (5), pp. 579-586.

BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F. ET POLRIER J.E., (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **84** (22), pp. 2933-2939.

BOYDE A., (1990). Confocal optical microscopy. *Modern Microscopies: Techniques and Applications, Plenum press*, New-York, pp. 185-204.

BRINDLEY G.W. ET BROWN G., (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Miner. Soc.*, Londres, **4**, 465 p.

BROSSE É., MAGNIER C. ET VINCENT B., (2005). Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO_2-enriched solutions in core sample: the role of reactive surface area. *Oil & gas Science and Techn. - Rev. IFP*, **60** (2), pp. 287-305.

BROWN G., (1984). Crystal strutures of clay minerals and related phyllosilicates. *Phil. Trans. - R. Soc. Lond.*, A **311** (1517), pp. 221-240.

BRUNAUER S., EMMETT P.H. ET TELLER E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (2), pp. 309-319.

BRUNET M.-F. ET LE PICHON X., (1982). Subsidence of the Paris basin. *J. Geophys. Research*, **87** (B10), pp. 8547-8560.

BRYANT S.L., PARUCHURI R.K. ET SARIPALLI K.P., (2003). Flow and solute transport around injection wells through a single, growing fracture. *Advances in Water Resources*, **26** (8), pp. 803-813.

BUDDEMEIER R.W., KLEYPAS J.A. ET ARONSON R.B., (2004). Coral reefs and global climate change: potential contribution of climate changeto stresses on coral reef ecosystems. *Pew Center on Global Climate Change*, Arlington, 42 p.

BUSCH A., KROOS B.M., GENTERBLUM Y., VAN BERGEN F. ET PAGNIER H.J.M., (2003). Hight-pressure adsorption of methane, carbon dioxide and their mixtures on coals with special focus on the preferential sorption behaviour. *J. Geochem. Explor.*, **78-79**, pp. 671-674.

BYRER C.W. ET GUTHRIE H.D., (1998). Carbon dioxide storage potential in coal beds: a near-term consideration for the fossil energy industry. *Proceedings of the 23rd International Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Clearwater, FLA, pp. 593-600.

CAILTEAU C., (2008). Métrologie des pressions partielles de gaz (CO_2 et CH_4) à l'équilibre avec les eaux de formation des marnes de Bure (Meuse-Hte Marne, France) et Mont Terri (St Ursanne, Suisse) : interprétation des mécanismes de transfert de gaz après forage. *Thèse de l'INPL*, Nancy, 279 p.

CALDEIRA K. ET WICKETT M.E., (2003). Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, **425**, p. 365.

CAREY J.W., WIGAND M., CHIPERA S.J., WOLDEGABRIEL G., PAWAR R., LICHTNER P.C., WEHNER S.C., RAINES M.A. ET GUTHRIE JR G.D., (2007). Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO_2 exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1** (1), pp. 75-85.

CARIGNAN J., HILD P., MEVELLE G., MOREL J. ET YEGHICHEYAN D., (2001). Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter*, **25** (2-3), pp. 187-198.

CHADWICK R.A., ZWEIGEL P., GREGERSEN U., KIRBY G.A., HOLLOWAY S. ET JOHANNESSEN P.N., (2004). Geological reservoir characterization of CO_2 storage site: the Utsira sand, Sleipner, northern North Sea. *Energy*, **29** (9-10), pp. 1371-1381.

CHAPMAN D.L., (1913). A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.*, **25**, pp. 475-481.

CHIQUET P., BROSETA D. ET THIBEAU S., (2007A). Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. *Geofluids*, **7** (2), pp. 112-122.

CHIQUET P., DARIDON J.L., BROSETA D. ET THIBEAU S., (2007B). CO_2/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO_2 geological storage. *Energy Conv. Management*, **48** (3), pp. 736-744.

CHIODINI G., CARDELLINI C., AMATO A., BOSCHI E., CALIRO S., FRONDINI F. ET VENTURA G., (2004). Carbon dioxide Earth degassing and seismogenesis in central and southern Italy. *Geophys. Research Letters*, **31** (7), pp. L07615 1-4.

CIMLEROVA M. ET ARLT W., (2005). Thermodynamics investigations for the adsorption of carbon dioxide on different rocks. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, pp. 13199.

COX G., (1993). Trends in confocal microscopy. *Micron*, **24** (3), pp. 237-247.

DAMEN K., FAAIJ A., VAN BERGEN F., GALE J. ET LYSEN E., (2005). Identification of early opportunities for CO_2 sequestration – worldwide screening for CO_2-EOR and CO_2-ECBM projects. *Energy*, **30** (10), pp. 1931-1952.

DARCY H., (1859). Fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. *Victor Dalmont Ed.*, Paris, 647 p.

DE BOER J.H., LINSEN B.G. ET OSINGA TH.J., (1965). Studies on pore systems in catalysts: IV. The universal t-curve. *J. Catalysis*, **4** (6), pp. 643-648.

DE BOER J.H., LIPPENS B.C., LINSEN B.G., BROKHOFF J.C.P., VAN DER HEUVEL A. ET OSINGA TH.J., (1966). The t-curve of multimolecular N_2 adsorption. *J. Coll. Interf. Science*, **21** (4), pp. 405-414.

DELAY J., TROUILLER A. ET LAVANCHY J.M., (2006). Propriétés hydrodynamiques du Callovo-Oxfordien dans l'Est du bassin de Paris : comparaison des résultats obtenus selon différentes approches. *C. R. Geoscience*, **338** (12-13), pp. 892-907.

DEMONTIGNY D., GELOWITZ D., KRITPIPHAT W. ET TONTIWATCHWUTHIKUL P., (1996). Simultaneous production of electricity, steam and CO_2 from small gas-fired cogeneration plants for enhanced oil recovery: a feasibility study for western Canada. *Proc. 3rd Intern. Conf. on Carbon Dioxide Removal*, USA.

DREVER J.I., (1988). The geochemistry of natural waters. *Prentice Hall, 2d edition*, Londres, 480 p.

DUAN Z.H. ET SUN R., (2003). An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, **193** (3-4), pp. 257-271.

DUBININ M.M., (1965). Modern state of theory of gaz vapour adsorption by microporous adsorbents. *Pure Appl. Chem.*, **10** (4), pp. 309-321.

DUFFAUT P., (2000). Manuel de mécanique des roches : fondements. *Les Presses-Mines*, Paris, 265 p.

DULLIEN F.A.L., (1979). Porous media, fluid transport and pore structure. *Academic Press*, New-York, 396 p.

DUNHAM R.J., (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Dans "Classification of carbonate rocks". *Ham (Ed.), Amer. Assoc. of Petroleum Geologists Memoir*, **1**, pp. 108-121.

EBERHART J.P., (1989). Analyse structurale et chimique des matériaux. *Dunod*, Paris, 614 p.

EBERL D.D. ET HOWER J., (1977). Hydrothermal transformation of sodium and potassium smectite into mixed-layer clay. *Clays and Clay Minerals*, **25** (3), pp. 215-227.

EHRLICH R., KENNEDY S.K., CRABTREE S.J. ET CANNON R.L., (1984). Petrographic image analysis; I-Analysis of reservoir pore complexes. *J. Sedimentary Research*, **54** (4), pp. 1365-1378.

ELMCHAOURI A., SIMONOT-GRANGE M.H. ET MAHBOUB R., (2004). Water vapour adsorption onto Ca^{2+} Camp-Berteau montmorillonite and comparison with properties of Na^{+} sample. *Thermochimica Acta*, **421** (1-2), pp. 193-201.

EMBERLY S., HUTCHEON I., SHEVALIER M., DUROCHER K., GUNTER W.D. ET PERKINS E.H., (2004). Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO_2 storage at the Weyburn CO_2-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Energy*, **29** (9-10), pp. 1393-1401.

EMBERLY S., HUTCHEON I., SHEVALIER M., DUROCHER K., MAYER B., GUNTER W.D. ET PERKINS E.H., (2005). Monitoring of fluid-roch interaction and CO_2 storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO_2-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Appl. Geochem.*, **20** (6), pp. 1131-1157.

EMBRY A.F. ET KLOVAN J.E., (1971). A late Devonian reef tract on Northeastern Banks Island, Northwest Territories, Canada. *Petroleum Geology Bulletin*, **19**, pp. 730-781.

ENICK R.M. ET KLARA S.M., (1990). CO_2 solubility in water and brine under reservoir conditions. *Chem. Eng. Comm.*, **90**, pp. 23-33.

ENNIS-KING J. ET PATERSON L., (2002). Engineering aspect of geological sequestration of carbon dioxide. *SPE – Asia Pacific Oil and Gas Conference*, Australia,.pp. 134-146.

ESLINGER E. ET PEAVER D., (1988). Clay minerals for petroleum geologists and engineers. *SEPM Short Course Notes 22*, Tulsa, Oklahoma, 343 p.

EVANS W.C., SOREY M.L., COOK A.C., KENNEDY B.M., SHUSTER D.L., COLVARD E.M., WHITE L.D. ET HUEBNER M.A., (2002). Tracing and quantifying magmatic carbon discharge in cold groundwaters: lessons learned from Mammoth Moutain, USA. *J. Volcanol. Geoth. Research*, **114** (3-4), pp. 291-312.

FARCAS F. ET TOUZE P., (2001). La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) : une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments. *Bull. Labo. Ponts et Chaussées*, **230**, pp. 77-88.

FLUTEAU F., (2003). Earth dynamics and climate changes. *C. R. Géoscience*, **335** (1), pp. 157-174.

FOKKER P.A. ET VAN DER MEER L.G.H., (2004). The injectivity of coalbed CO_2 injection wells. *Energy*, **29** (9-10), pp. 1423-1429.

GALE J. ET FREUND P., (2001). Coal-bed methane enhancement with CO_2 sequestration worldwide potential. *Envir. Geosciences*, **8** (3), pp. 210-217.

GALE J., (2004). Geological storage of CO_2: what do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy*, **29** (9-10), pp. 1329-1338.

GALE J. ET DAVISON J., (2004). Transmission of CO_2 – safety and economic considerations. *Energy*, **29** (9-10), pp. 1319-1328.

GAO P., ZHANG J. ET MA G., (2006). Direct image-based fractal characterization of morphologies and structures of wax critals in waxy crude oil. *J. Phys. Condens. Matter*, **18** (50), pp. 11487-11506.

GASDA S.E., BACHU S. ET CELIA M.A., (2004). Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Envir. Geology*, **46** (6-7), pp. 707-720.

GAIRUSO J.-P., ALLEMAND D. ET FRANKIGNOULLE M., (1999). Photosynthesis and calcification at cellular, organismal and community levels in coral reefs: A review on interactions and control by carbonate chemistry. *American Zoologist*, **39** (1), pp. 160-183.

GAUCHER E., ROBELIN C., MATRAY J.M., NEGREL G., GROS Y., HEITZ J.F., VINSOT A., REBOURS H., CASSAGNABÈRE A. ET BOUCHET A., (2004). ANDRA underground research laboratory: interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Phys. Chem. of the Earth*, **29** (1), pp. 55-77.

GAUS I., AZAROUAL M. ET CZERNICHOWSKI-LAURIOL I., (2005). Reactive transport modelling of the impact of CO_2 injection on the clayey cap rock at Sleipner. *Chemical Geology*, **217** (3-4 Spec. Iss.), pp. 319-337.

GEURTS M.A., (1986). Palynology and the earth sciences. *Research Notes - University of Ottawa, Department of Geography*, **52**, 179 p.

GIEC, (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by working group III of the intergovernmental panel on climate change. *Cambridge University Press*, Cambridge, 442 p.

GIEC, (2007). Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. *GIEC*, Genève, 103 p.

GIMÉNEZ D., ALLMARAS R.R., NATER E.A. ET HUGGINS D.R., (1997). Fractal dimensions for volume and surface of interaggregate pores - scale effects. *Geoderma*, **77** (1), pp. 19-38.

GOLDSTEIN J.I., NEWBURY D.E., ECHLIN P., JOY D.C., FIORI C. ET LIFSHIN E., (1981). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. *Plenum press, 2^d edition*, 673 p.

GOUY G., (1910). Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *J. Phys.*, **9** (4), pp. 457-467.

GREGG S.J. ET SING K.S.W., (1967). Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press*, London, 408 p.

GRIM R.E., (1968). Clay mineralogy. *MacGraw-Hill, Inc.*, New-York, 596 p.

GUILLOCHEAU F., ROBIN C., ALLEMAND P., BOURQUIN S., BRAULT N., DROMART G., FRIEDENBERG R., GARCIA J.P., GAULIER J.M., GAUMET F., GROSDOY B., HANOT F., LE STRAT P., METTRAUX M., NALPAS T., PRIJAC C., RIGOLLET C., SERRANO O. ET GRANDJEAN G., (2000). Meso-Cenozoic geodynamic evolution of the Paris Basin: 3D stratigraphic constraints. *Geodinamica Acta*, **13** (4), pp. 189-245.

GUINIER A., (1964). Théorie et technique de la radiocristallographie. *Dunod*, Paris, 740 p.

GUNTER W.D., BACHU S., LAW D.H.S., MARWAHA V., DRYSDALE D.L., MACDONALD D.E. ET MCCANN T.J., (1996). Technical and economic feasibility of CO_2 disposal in

aquifers within the Alberta sedimentary basin, Canada. *Energy Conv. Management*, **37** (6-8), pp. 1135-1142.

GUNTER W.D., GENTZIS T., ROTTENFUSSER B.A., ET RICHARDSON R.J.H., (1997A). Deep coalbed methane in Alberta, Canada: a fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions. *Energy Conv. Management*, **38** (Suppl. 1), pp. S217-S222.

GUNTER W.D., WIWCHAR B. ET PERKINS E.H., (1997B). Aquifer disposal of CO_2-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for the CO_2-sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineral. Petrol.*, **59** () pp. 121-140.

GUNTER W.D., WONG S., CHEEL D.B. ET SJOSTROM G., (1998). Large CO_2 sinks: their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canadian) and provincial (Alberta) perspective. *Appl. Energy*, **61** (4), pp. 209-227.

GUNTER W.D., PERKINS E.H. ET HUTCHEON I., (2000). Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochem.*, **15** (8), pp. 1085-1095.

GUNTER W.D., BACHU S. ET BENSON S., (2004). The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide. *Geological Society Special Publication*, **233**, pp. 129-145.

HA-DUONG M. ET KEITH D.W., (2003). Carbon storage: The economic efficiency of storing CO_2 in leaky reservoirs. *Clean Techn. Environ. Policy*, **5** (3-4), pp. 181-189.

HALLEY R.B. ET YATES K.K., (2000). Will reef sediments buffer corals from increased global CO_2? *Proceedings of the Ninth International Coral Reef Symposium*, Bali, Indonesia, p. 248.

HANSEN J., (2003). The global warming time bomb ? *Natural Science*, http://naturalscience.com/ns/articles/01-16/ns_jeh.html.

HARRIS S.D., MCALLISTER E., KNIPE R.J. ET ODLING N.E., (2003). Predicting the three-dimensional population characteristics of fault zones: a study using stochastic models. *J. Struct. Geology*, **25** (8), pp. 1281-1299.

HARVEY C.O., (1943). Some notes on the calculation of molecular formulae for glauconite. *Amer. mineralogist*, **28** (9-10), pp. 541-543.

HAUGEN P.M. ET DRANGE H., (1992). Sequestration of CO_2 in the deep ocean by shallow injection. *Nature*, **357** (6376), pp. 318-320.

HEGERL G.C., HASSELMANN K., CUBASCH U., MITCHELL J.F.B., ROECKNER E., VOSS R. ET WASZKEWITZ J., (1997). Multi-fingerprint detection and attribution analysis of greenhouse gas, greenhouse gas-plus-aerosol and solar forced climate change. *Climate Dynamics*, **13** (9), pp. 613-634.

HILDENBRAND A., SCHLÖMER S., KROOSS B.M. ET LITTKE R., (2004). Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: Comparative study with N_2, CO_2 and CH_4. *Geofluids*, **4** (1), pp. 61-80.

HITCHON B., (1996). Aquifer disposal of carbon dioxide: hydrodynamics and mineral trapping. Dans “Proof of concept”. *Hitchon (Ed.), Geoscience Publishing Ltd.*, Sherwood Park, Alberta, 165 p.

HITCHON B., GUNTER W.D., GENTZIS T. ET BAILEY R.T., (1999). Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association. *Energy Conv. Management*, **40** (8), pp. 825-843.

HOLLOWAY S., (1997). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conv. Management*, **38** (Suppl. 1), pp. S193-S198.

HOLLOWAY S., PEARCE J.M., HARDS V.L., OSHUMI T. ET GALE J., (2007). Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy*, **32** (7), pp. 1194-1201.

HOLTZAPFFEL T., (1985). Les minéraux argileux. Préparation. Analyse diffractométrique et détermination. *SGN*, **12**, 136 p.

HORNE R.A., (1969). Marine chemistry: the structure of water and the chemistry of the hydrosphere. *Wiley-Interscience*, New-York, 568 p.

HOWER J. ET MOWATT T.C., (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. American Mineralogist, **51**, pp. 825-854.

HUAULT V., MERZERAUD G., RAUSCHER R. ET SCHULER M., (1995). Palynological variations and sedimentary cycles in the Jurassic from the Paris Basin. *Review of Palaeobotany & Palynology*, **87** (1), pp. 27-41.

HUAULT V., (1998). Caractéristiques palynologiques de la limite Dogger–Malm dans le Sud-Est du bassin de Paris. *C. R. Acad. Sciences - series IIa, Sciences de la Terre et des Planètes*, **326** (7), pp. 521-526.

HUAULT V., ÉLIE M. ET RUCK-MOSSER R., (2003). Variabilité spaciale du signal palynologique dans le bassin de Paris à la limite Dogger-Malm. *C. R. Geoscience*, **335** (4), pp. 401-409.

IEA, (2001). Putting carbon back into the ground. *IEA Greenhouse Gas R & D programme*, ISBN 1 898373 28 0, 28 p.

JACQUEMET N., PIRONON J. ET CAROLI E., (2005). A new experimental procedure for simulation of H_2S + CO_2 geological storage. *Oil & Gas Science and Techn. - Rev. IFP*, **60** (1), pp. 193-206.

JANCOVICI J.M., (2002). L'avenir climatique, quel temps ferons nous ? *Seuil*, Paris, 288 p.

JEAN-BAPTISTE P., CIAIS P., ORR J. ET DUCROUX R., (2001). Séquestration du CO_2 : faisabilité et coût. *Rapport CEA-R-5989*.

JEAN-BAPTISTE P. ET DUCROUX R., (2003). Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO_2 dans la lutte contre l'effet de serre. *C. R. Geoscience*, **335** (6-7), pp. 611-625.

JOHNSEN O., (2006). Guide Delachaux des minéraux. *Delachaux & Niestle, Guides Du Naturaliste*, 438 p.

JOHNSON J.W., OELKERS E.H. ET HELGESON H.C., (1992). SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.*, **18** (7), pp. 899-947.

JUANES R., SPITERI E.J., ORR JR F.M. ET BLUNT M.J., (2006). Impact of relative permeability hysteresis on geological storage. *Water Resour. Res.*, **42** (12), W12418.

JULLIEN M., RAYNAL J., KOHLER É. ET BILDSTEIN O., (2005). Physicochemical reactivity in clay-rich materials: Tools for safety assessment. *Oil & Gas Science and Techn. - Rev. IFP*, **60** (1), pp. 107-120.

KAMPICHLER C. ET HAUSER M., (1993). Roughness of soil pore surface and its effect on available habitat space of microarthrops. *Geoderma*, **56** (1-4), pp. 223-232.

KARACAN C.Ö., ET MITCHELL G.D., (2003). Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *Int. J. Coal Geology*, **53** (4), pp. 201-217.

KENNEDY A., (1988). Open pit talc mining in the French Pyrenees. *Mining Magazine*, **159** (6), pp. 488-490.

KHALAF H., BOURAS O. ET PERRICHON V., (1996). Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic srfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Material*, **8** (3-4), pp. 141-150.

KHILYUK L.F. ET CHILINGAR G.V., (2006). On global forces of nature driving the Earth's climate. Are humans involved? *Envir. Geology*, **50** (6), pp. 899-910.

KLING G.W., EVANS W.C., TUTTLE M.L. ET TANYILEKE G., (1994). Degassing of Lake Nyos. *Nature*, **368** (6470), pp. 405-406.

KOHL A.L. ET NIELSEN R.B., (1997). Gas Purification. *Gulf Publishing Compagny, 5th edition*, Houston, pp. 40-277.

KONGSJORDEN H., KÅRSTAD O. ET TORP T.A., (1997). Saline aquifer storage of carbon dioxide in the Sleipner project. *Waste Management*, **17** (5-6), pp. 303-308.

KREFT E., BERNSTONE C., MEYER R., MAY F., ARTS R., OBDAM A., SVENSSON R., ERIKSSON S., DURST P., GAUS I., VAN DER MEER B. ET GEEL C., (2007). "The Schweinrich structure", a potential site for industrial scale CO_2 storage and a test case for safety assessment in Germany. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1** (1), pp. 69-74.

LAGNEAU V., PIPART A. ET CATALETTE H., (2005). Reactive transport modelling of CO_2 sequestration in deep saline aquifers. *Oil & gas Science and Techn. - Rev. IFP*, **60** (2), pp. 231-247.

LANGDON C., (2003). Overview of experimental evidence for effects of CO_2 on calcification of reef builders. *Proceedings of the 9th International Coral Reef Symposium*, Bali, Indonesia, **2**, pp. 1091-1098.

LANGMUIR I., (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinium. *J. Amer. Chem. Soc.*, **40** (9), pp. 1361-1403.

LAUBIER L., (2003). Changement et vulnérabilité des peuplements marins côtiers. *C. R. Geoscience*, **335** (6-7), pp. 561-568.

LENTON T.M., CANNELL M.G.R., (2002). Mitigating the rate and extent of global warming: an editorial essay. *Climatic Change*, **52** (3), pp. 255-262.

LI J.M., LÜ L., LAI M.O. ET RALPH B., (2003). Imaged-based fractal description of microstructures. *Kluwer-Academic*.

LI S., DONG M., LI Z., HUANG S., QING H. ET NICKEL E., (2005). Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rocks: Implications for the security of long-term CO_2 storage in the Weyburn field. *Geofluids*, **5** (4), pp. 326-334.

LINDEBERG E. ET WESSEL-BERG D., (1997). Vertical convection in an aquifer column under gas cap of CO_2. Energy Conv. Management, **38** (Suppl. 1), pp. S229-S234.

LIRO C., ADAMS E. ET HERZOG H., (1992). Modelling the release of CO_2 in the deep ocean. *Energy Conv. Management*, **33** (5-8), pp. 667-674.

LORIMER G.W., (1987). Quantitative X-ray microanalysis of thin specimens in the transmission electron microscope – A review. *Miner. Mag.*, **51** (1), pp. 49-60.

LOVEJOY S., (1982). Area-perimeter relation for rain and cloud areas. *Science*, **216** (4542), pp. 185-187.

LOWELL S., (1979). Introduction to powder surface area. *Wiley & Sons, Inc.*, New-York, 216 p.

MALLET J.L., (2002). Geomodeling. *Oxford University Press*, New York, 624 p.

MANDELBROT B.B., (1983). The fractal geometry of nature. *W.H. Freeman*, San Francisco, 468 p.

MANDELBROT B.B., (1985). Self-affine fractals and fractal dimension. *Physica Scripta*, **32** (3), pp. 257-260.

MARRETT R. ET ALLMENDINGER R., (1991). Estimates of strain due to brittle faulting: sampling of fault populations. *J.. Struct. Geology*, **13** (6), pp. 735-738.

MARSCHALL P., HORSEMAN S. ET GIMMI T., (2005). Characterisation of gas transport properties of the Opalinus Clay, a potential host rock formation for radioactive waste disposal. *Oil & Gas Science Techn. - Rev. IFP*, **60** (1), pp. 121-139.

MCGRAIL B.P., SCHAEF H.T., HO A.M., CHIEN Y.T., DOOLEY J.J. ET DAVIDSON C.L., (2006). Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *J. Geophys. Research,* B **111** (12), art. no. B12201.

MCPHERSON B.J.O.L. ET COLE B.S., (2000). Multiphase CO_2 flow, transport and sequestration in the Powder River basin, Wyoming, USA. *J. Geochem. Explor.*, **69-70** (6), pp. 65-70.

MEUNIER A. ET VELDE B., (1989). Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *Amer. Mineralogist*, **74** (9-10), pp. 1106-1112.

MEUNIER A., INOUE A. ET BEAUFORT D., (1991). Chemiographic analysis of trioctahedral smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu caldera, Japon. *Clays and Clay Minerals*, **39** (4), pp. 409-415.

MILLOT G., (1964). Géologie des argiles. *Masson*, Paris, 499 p.

MONTES-HERNANDEZ G., PIRONON J. ET VILLIERAS F., (2006). Synthesis of a red iron oxide/montmorillonite pigment in a CO_2-rich brine solution. *J. Coll. Interf. Science*, **303** (2), pp. 472-476.

MOORE D.M. ET REYNOLDS R.C., (1989). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *Oxford University Press*, New-York, 378 p.

MURRAY C.N. ET WILSON T.R.S., (1997). Marine carbonate formations: their role in mediating long-term ocean-atmosphere carbon dioxide fluxes – A review. *Energy Conv. Management*, **38** (Suppl. 1), pp. S287-S294.

NAKASHIKI N. ET HIKITA T., (1995. Effectiveness of ocean intermediate depth injection. *Energy Conv. Management*, **36** (6-9), pp. 453-456.

NAKASHIKI N., TSUMUNE D. ET HIKITA T., (1996). Effectiveness of ocean intermediate depth injection (part 2). *Energy Conv. Management*, **37** (6-8), pp. 1023-1028.

NISHIKAWA N., MORISHITA M., UCHIYAMA M., YAMAGUCHI F., OHTSUBO K., KIMURO H. ET HIRAOKA R., (1992). CO_2 clathrate formation and its properties in the simulated deep ocean. *Energy Conv. Management*, **33** (5-8), pp. 651-657.

NOIRIEL C., GOUZE P. ET BERNARD D., (2004). Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. *Geophys. Research Letters*, **31** (24), 1-4.

NORDBOTTEN J.M., CELIA M.A., BACHU S. ET DAHLE H.K., (2005). Semianalytical solution for CO_2 leakage through an abandonned well. *Envir. Science Technol.*, **39** (2), pp. 602-611.

O'CONNOR W.K., DAHLIN D.C., RUSH G.E., DAHLIN C.L. ET COLLINS W.K., (2002). Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products. *Min. Metall. Processing*, **19** (2), pp. 95-101.

OSHUMI T., (1995). Disposal options in the deep sea. *Marine Technol. Soc. J.*, **29** (3), pp. 58-66.

PACALA S. ET SOCOLOW R., (2004). Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies. *Science*, **305** (5686), pp. 968-972.

PAGNIER H.J.M., VAN BERGEN F., KREFT E., VAN DER MEER L.G.H. ET SIMMELINK H.J., (2005). Field experiment of ECBM-CO_2 in the upper Silesian Basin of Poland (RECOPOL). *67th European Association of Geoscientists and Engineers, EAGE Conference and Exhibition, incorporating SPE EUROPE2005,* pp. 3013-3015.

PELLENARD P., DECONINCK J.-F., MARCHAND D., THIERRY J., FORTWENGLER D. ET VIGNERON G., (1999). Controle geodynamique de la sedimentation argileuse du Callovien-Oxfordien moyen dans l'Est du bassin de Paris : Influence eustatique et volcanique. *C. R. Acad. Sciences - series IIa, Sciences de la Terre et des Planètes*, **328** (12), pp. 807-813.

PELLENARD P. ET DECONINCK J.-F., (2006). Mineralogical variability of Callovo-Oxfordian clays from the Paris Basin and the Subalpine Basin. *C. R. Geoscience*, **338** (12-13), pp. 854-866.

PENG D.Y. ET ROBINSON D.B., (1976). A new two constant equation of states. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15** (1), pp. 59-64.

PERFETTI E., THIERY R. ET DUBESSY J., (2008). Equation of state taking into account dipolar interactions and association by hydrogen bonding: II-Modelling liquid-vapour equilibria in the H_2O-H_2S, H_2O-CH_4 and H_2O-CO_2 systems. *Chemical Geology*, **251** (1-4), pp. 50-57.

PETFORD N., DAVIDSON G. ET MILLER J.A., (1999). Pore structure determination using confocal scanning laser microscopy. *Phys. Chem. Earth,* A **24** (7), pp. 563-567.

PETIT J.R., JOUZEL J., RAYNAUD D., BARKOV N.I., BARNOLA J.M., BASILE I., BENDER M., CHAPPELLAZ J., DAVIS M., DELAYGUE G., DELMOTTE M., KOTLYAKOV V.M., LEGRAND M., LIPENKOV V.Y., LORIUS C., PEPIN L., RITZ C., SALTZMAN E. ET STIEVENARD M., (1999). Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, **399** (6735), pp. 429-436.

PETIT M., (2001). Mankind facing the additional anthropogenic greenhouse warming. *C. R. Acad. Sciences - series IIa, Sciences de la Terre et des Planètes*, **333** (12), pp. 775-786.

PIRONON J., CANALS M., DUBESSY J., WALGENWITZ F. ET LAPLACE-BUILHE C., (1998). Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy. *European J. Miner.*, **10** (6), pp. 1143-1150.

PIRONON J., PELLETIER M., DE DONATO P. ET MOSSER-RUCK R., (2003). Characterization of smectite and illite by FTIR spectroscopy of interlayer NH^{4+} cations. *Clay Minerals*, **38** (2), pp. 201-203.

PIRONON J., BILDSTEIN O., BROSETA D., CHIQUET P., DELAY J., HUBERT G., LAGNEAU V., LESCANNE M. ET VINSOT A., (2007). Are "cap rocks" safe seals for CO_2? *Geotechnologien Science Report*, **9**, pp. 166-177.

PLEE D., GATINEAU L. ET FRIPIAT J.J., (1987). Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution. *Clays & Clay Minerals*, **35** (2), pp. 81-88.

PRUESS S.A., (1995). Some remarks on the numerical estimation of fractal dimension. Dans “Fractals in the Earth Sciences”. *Barton et La Pointe (eds.), Plenum press*, New York, pp. 65-75.

PRUESS K. ET GARCIA J., (2002). Multiphase flow dynamics during CO_2 disposal into saline aquifers. *Envir. Geology*, **42** (2-3), pp. 285-295.

PRUESS K., (2008). On CO_2 fluid flow and heat transfer behavior in the subsurface, following leakage from a geologic storage reservoir. *Envir. Geology*, **54** (8), pp. 1677-1686.

PURSER B. H., (1980). Sédimentation et diagenèse des carbonates néritiques récents : les éléments de la sédimentation et de la diagenèse. *Editions TECHNIP*, 566 p.

RASOLOFOSAON P. ET ZINSZNER B., (2002). Experimental verification of Gassmann's Equation in porous limestone. *Oil & Gas Science Techn. - Rev. IFP*, **57** (2), pp. 129-138.

REBOURS H., ANDRE G., CRUCHAUDET M., DEWONCK S., DISTINGUIN M., DROUILLER Y., MOREL J., WILEVEAU Y. ET VINSOT A., (2004) Callovo-Oxfordien - Rapport de synthèse. *Rapport Andra*, D.RP.ADPE.04-1110/B, 219 p.

REED S.J.B., (1993). Electron microprobe analysis. *Cambridge University Press, 2^{d} edition*, Cambridge, 260 p.

REGNAULT O., LAGNEAU V., CATALETTE H. ET SCHNEIDER H., (2005). Étude expérimentale de la réactivité du CO_2 supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique du CO_2. *C. R. Geoscience*, **337** (15), pp. 1331-1339.

REYNOLDS R.C., (1980). Interstratified minerals. Dans “Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification”. *Brindley & Brown (Eds.), Mineral. Soc. London*, pp. 249-274.

ROBERGE P.R., (2008). Corrosion engineering: principles and practice. *McGraw-Hill*, 754 p.

ROBERT M. ET SAUGIER B., (2003). Contribution des écosystèmes continentaux à la séquestration du carbone. *C. R. Geoscience*, **335** (6-7), pp. 577-595.

RUTQVIST J. ET TSANG C.F., (2002). A study of caprock hydromechanical changes associated with CO_2 injection into a brine formation. *Envir. Geology*, **42** (2-3), pp. 296-305.

SAMMARTINO S. ET BOUCHET A., (2001). Construction d’un modèle conceptuel d’organisation de la porosité et de la minéralogie dans les argilites du site de Bure. *Rapport Andra*, D.RP.0ERM.01-018/A, 68 p.

SARMIENTO J.L. ET GRUBER N., (2002). Sinks for anthropogenic carbon. *Physics Today*, **55** (8), pp. 30-36.

SAVAGE D., MAUL P.R., BENBOW S.J. ET STENHOUSE M., (2003). The assessment of the long-term fate of carbon dioxide in geological systems. *Coping with Climate Change, Geol. Soc. of London Online extended abstracts*.

SCHÄRER U., DE PARSEVAL P., POLVE M. ET DE SAINT BLANQUAT M., (1999). Formation of the Trimouns talc-chlorite deposit (Pyrenees) from persistent hydrothermal activity between 112 and 97 Ma. *Terra Nova*, **11** (1), pp. 30-37.

SCHROEDER P.A., (2002). Electrochemical properties of clays. *Fitch (Ed.), Clay Minerals Society Workshop Lectures Series*, **10**, p. 256.

SEIBEL B.A. ET WALSH P.J., (2001). Potential impacts of CO_2 injection on deep-sea biota. *Science*, **294** (5541), pp. 319-320.

SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.A.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J. ET SIEMIENIEWSKA T., (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, **57** (4), pp. 603-619.

SING K.S.W., (1989). The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloids and Surfaces*, **38** (1), pp. 113-124.

SLOAN E.D. ET KOH C.A., (2008). Clathrate hydrates of natural gases. *CRC Press, Boca Raton, 3rd edition*, Florida, 721 p.

SOONG Y., GOODMAN A.L., MCCARTHY-JONES J.R. ET BALTRUS J.P., (2004). Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO_2 with brine. *Energy Conv. Management*, **45** (11-12), pp. 1845-1859.

SOREY M.L., EVANS W.C., KENNEDY B.M., FARRAR C.D., HAINSWORTH L.J. ET HAUSBACK B., (1998). Carbon dioxide and helium emissions from a reservoir of magmatic gas beneath Mammoth Mountain, California. *J. Geophys. Research, B: Solid Earth*, **103** (7), pp. 15303-15324.

SPOSITO G. (1984). The Surface Chemistry of Soils. *Oxford Univ. Press*, New-York, 277 p.

SRES, (2000). Special report on emission scenarios : summary for policymakers. A special report of working group III of the intergouvernmental panel on climate change. *Cambridge University Press*, Cambridge, 27 p.

SRODON J., ELSASS F., MCHARDY W.J. ET MORGAN D.J., (1992). Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, **27** (2), pp. 137-158.

STANGELAND A., (2007). A model for the CO_2 capture potential. *Int. J. greenhouse Gas Control*, **1** (4), pp. 418-429.

STEENEVELDT R., BERGER B. ET TORP T.A., (2006). CO_2 capture and storage. Closing the knowing-doing gap. *Chemical Eng. Research and Design*, **84** (9), pp. 739-763.

STERN O.Z., (1924). The theory of the electrolytic double-layer. *Elektrochem.*, **30**, pp. 508-516.

STOTT P.A., TETT S.F.B., JONES G.S., ALLEN M.R., INGRAM W.J. ET MITCHELL J.F.B., (2001). Attribution of twenthieth century temperature change to natural and anthropogenic causes. *Climate Dynamics*, **17** (1), pp. 1-21.

SUEKANE T., NOBUSO T., HIRAI S. ET KIYOTA M., (2008). Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2** (1), pp. 58-64.

TAKU IDE S., JESSEN K. ET ORR JR F.M., (2007). Storage of CO_2 in saline aquifers: Effects of gravity, viscous, and capillary forces on amount and timing of trapping. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1** (4), pp. 481-491.

TETT S.F.B, STOTT P.A., ALLEN M.R., INGRAM W.J. ET MITCHELL J.F.B., (1999). Causes of twenthief-century temperature change near the earth surface. *Nature*, **399** (6736), pp. 569-572.

TOMBACZ E., LIBOR Z., ILLES E., MAJZIK A. ET KLUMPP E., (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, **35** (3), pp. 257-267.

TORP T.A. ET GALE J., (2004). Demonstrating storage of CO_2 in geological reservoirs: the Sleipner and SACS projects. *Energy*, **29** (9-10), pp. 1361-1369.

TROUILLER A., (2006). Le Callovo-Oxfordien du bassin de Paris : du contexte géologique à la modélisation de ses propriétés. *C. R. Geoscience*, **338** (12-13), pp. 815-823.

UCHIDA T., EBINUMA T., KAWABATA J. ET NARITA H., (1999). Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide. *J. of Crystal Growth*, **204** (3), pp. 348-356.

VAN DEN BERG E.H., BENSE V.F. ET SCHLAGER W., (2003). Assessing textural variation in laminated sands using digital image analysis of thin sections. *J. Sedimentary Research*, **73** (1), pp. 133-143.

VAN DER LEE .J ET DE WINDT L., (2002). CHESS tutorial and cookbook. Updated for version 3.0. *Users Manual LHM/RD/02/13*, Ecole des Mines de Paris.

VAN OLPHEN H. ET FRIPIAT. J.J., (1979). Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. *Pergamon Press Inc.*, New York, 346 p.

VELDE B., (1985). Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*, **40**, *Elsevier*, Amsterdam, 425 p.

VELDE B., (1992). Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance. *Chapman & Hall*, Londres, VIII, 195 p.

VELDE B., (1995). Origin and mineralogy of clays: Clays and the environment. *Springer-Verlag*, New-York, 356 p.

VUKALOVICH M.P. ET ALTUNIN V.V., (1968). Thermophysical properties of carbon dioxide. *Collet's (Publishers) LTD.*, London.

WANG S. ET JAFFE P.R., (2004). Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO_2 releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. *Energy Conv. Management*, **45** (18-19), pp. 2833-2848.

WEAVER C.E., (1965). Potassium content of illite. *Science*, **147** (3658), pp. 603-605.

WEAVER C.E., (1989). Clay, muds and shales. *Developments in Sedimentology*, **44**, *Elsevier*, New-York, 819 p.

WHITE R.E., (1997). Principles and Practice of Soil Science - The Soil as a Natural Resource. *Blackwell Science, 3rd edition*, Melbourne, 348 p.

XU T., APPS J.A. ET PRUESS K., (2004). Numerical simulation of CO_2 disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Appl. Geochem.*, **19** (6), pp. 917-936.

ZEEBE R.E. ET WOLF-GLADROW D., (2001). CO_2 in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. *Elsevier Oceanography Series*, Amsterdam, **65**, 346 p.

ZHOU Z. ET GUNTER W.D., (1992). The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **40** (3), pp. 365-368.

ZWINGMANN N., MITO S., SORAI M. ET OHSUMI T., (2005). Preinjection characterisation and evaluation of CO_2 sequestration potential in the Haizume formation, Niigata basin, Japan. Geochemical modelling of water-minerals-CO_2 interaction. *Oil & Gas Science and Techn. - Rev. IFP*, **60** (2), pp. 249-258.

Annexes

A1 Formules structurales des pôles utilisés dans les diagrammes des argiles.

Minéraux de type 2:1 (TOT) :

Beidellite basse charge (BC) : $[Si_{3,67}\ Al_{0,33}]\ (Al_2)\ Na_{0,33}\ O_{10}\ (OH)_2 + n(H_2O)$
Beidellite haute charge (HC) : $[Si_{3,34}\ Al_{0,66}]\ (Al_2)\ Na_{0,66}\ O_{10}\ (OH)_2 + n(H_2O)$
Biotite (Phlogopite) : $[Si_3\ Al1]\ (Mg_3)\ K\ O_{10}\ (OH)2$
Céladonite : $[Si_4]\ (Al\ Mg)\ K\ O_{10}\ (OH)_2$
Montmorillonite basse charge (BC) : $[Si_4]\ (Al_{1,67}\ Mg_{0,33})\ Na_{0,33}\ O_{10}\ (OH)_2 + n(H_2O)$
Montmorillonite haute charge (HC) : $[Si_4]\ (Al_{1,34}\ Mg_{0,66})\ Na_{0,66}\ O_{10}\ (OH)_2 + n(H_2O)$
Muscovite : $[Si_3\ Al]\ (Al_2)\ K\ O_{10}\ (OH)_2$
Pyrophyllite : $[Si_4]\ (Al_2)\ O_{10}\ (OH)_2$
Saponite : $[Si_{3,7}\ Al_{0,3}]\ (Mg_3)\ Ca_{0,1}\ Na_{0,1}\ O_{10}\ (OH)_2 + n(H_2O)$
Talc : $[Si_4]\ (Mg_3)\ O_{10}\ (OH)_2$

Minéraux de type 1:1 (TO) :

Kaolinite : $[Si_2]\ (Al_2)\ O_5\ (OH)_4$

Minéraux de type 2:1:1 (TOT O) :

Amésite Mg : $[Si_2\ Al_2]\ (Al_2\ Mg_4)\ 0_{10}\ (OH)_8$
Clinochlore : $[Si_3\ Al]\ (Al\ Mg_5)\ O_{10}\ (OH)_8$
Clinochrysotile : $[Si_4]\ (Mg_6)\ O_{10}\ (OH)_8$
Sudoite Mg : $[Si_3\ Al]\ (Al_3\ Mg_2)\ O_{10}\ (OH)_8$

A2 Résultats des analyses MET exprimés en At%.

SMB Initial 1

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
SMB18-1 S10	71.90	0.00	0.00	6.27	6.95	12.03	0.86	0.11	0.00	1.88
SMB18-1 S11	75.53	0.00	0.00	4.07	7.50	10.90	0.77	0.06	0.00	1.17
SMB18-1 S14	73.08	0.00	0.10	7.54	6.97	9.09	0.36	0.08	0.00	2.78
SMB18-1 S15	74.10	0.00	0.00	4.77	8.35	9.40	0.47	0.06	0.00	2.85
SMB18-1 S16	72.74	0.00	0.00	0.03	13.73	13.33	0.08	0.03	0.00	0.05
SMB18-1 S5	75.35	0.00	0.00	4.60	7.68	9.62	0.56	0.05	0.00	2.13
SMB18-3 S1	74.27	0.00	0.00	5.04	7.60	10.73	0.47	0.07	0.00	1.81
SMB18-3 S11	75.23	0.00	0.00	0.00	12.24	12.42	0.06	0.02	0.00	0.03
SMB18-3 S14	76.47	0.00	0.00	4.51	7.78	8.37	0.12	0.03	0.00	2.72
SMB18-1_S001	62.58	0.00	0.00	2.17	11.49	19.50	2.81	0.34	0.00	1.10
SMB18-1_S002	62.93	0.00	0.31	1.09	12.69	18.29	3.76	0.25	0.00	0.70
SMB18-1_S003	59.21	0.00	0.34	1.19	14.24	21.45	2.42	0.38	0.00	0.76
SMB18-1_S004	58.98	0.00	0.91	0.63	17.07	20.17	1.36	0.38	0.00	0.51
SMB18-1_S005	62.19	0.00	0.00	5.77	10.70	13.94	1.14	0.11	0.00	6.15
SMB18-1_S006	60.33	0.00	0.00	1.32	13.16	20.15	3.79	0.22	0.00	1.02
SMB18-1_S007	61.05	0.00	0.00	0.97	14.11	20.23	2.47	0.30	0.00	0.87
SMB18-1_S008	57.93	0.00	0.32	0.55	16.04	19.11	5.33	0.16	0.00	0.56
SMB18-1_S010	58.33	0.00	0.00	7.73	9.52	17.14	1.71	0.22	0.00	5.34
SMB18-1_S011	63.14	0.00	0.00	5.17	10.58	16.00	1.58	0.12	0.00	3.41
SMB18-1_S012	59.87	0.00	0.46	0.93	14.49	18.68	4.66	0.09	0.00	0.83
SMB18-1_S013	62.62	0.00	0.00	0.68	13.76	17.72	4.53	0.16	0.00	0.54
SMB18-1_S014	59.31	0.00	0.12	9.30	9.55	12.96	0.71	0.17	0.00	7.87
SMB18-1_S015	60.14	0.00	0.00	5.88	11.43	13.40	0.94	0.12	0.00	8.09
SMB18-1_S016	60.70	0.00	0.00	0.04	19.34	19.54	0.17	0.07	0.00	0.15
SMB18-1_S017	53.10	0.00	0.00	0.39	18.31	20.31	7.39	0.00	0.00	0.49
SMB18-1_S018	62.08	0.00	0.00	1.08	13.45	20.36	2.01	0.18	0.00	0.84

SMB18 Initial 2

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
SMB18-3_S001	61.24	0.00	0.00	6.32	10.58	15.54	0.95	0.15	0.00	5.22
SMB18-3_S002	64.28	0.00	0.00	0.36	15.01	18.51	1.18	0.02	0.00	0.65
SMB18-3_S003	61.52	0.00	0.34	0.19	14.57	18.07	4.39	0.00	0.00	0.90
SMB18-3_S004	61.76	0.00	0.00	0.35	13.87	18.26	4.93	0.05	0.00	0.79
SMB18-3_S005	60.69	0.00	0.00	0.64	14.89	18.94	4.30	0.00	0.00	0.53
SMB18-3_S006	60.75	0.00	0.00	0.97	13.27	21.07	2.40	0.18	0.00	1.35
SMB18-3_S007	59.34	0.00	0.00	2.55	12.14	20.53	3.06	0.14	0.00	2.25
SMB18-3_S008	60.73	0.00	0.00	1.30	12.93	21.03	2.80	0.17	0.00	1.03
SMB18-3_S010	61.80	0.00	0.00	1.07	13.26	20.08	2.75	0.12	0.00	0.93
SMB18-3_S011	63.85	0.00	0.00	0.00	17.45	18.44	0.13	0.04	0.00	0.09
SMB18-3_S012	60.62	0.00	0.00	0.58	14.53	21.60	1.70	0.16	0.00	0.82
SMB18-3_S013	61.94	0.00	0.27	0.34	14.65	18.45	3.79	0.00	0.00	0.55
SMB18-3_S014	63.18	0.00	0.00	5.67	10.84	12.15	0.24	0.06	0.00	7.85
SMB18-3_S015	62.70	0.00	0.02	1.28	12.17	18.71	4.11	0.14	0.00	0.87
SMB18-3_S017	62.27	0.00	0.00	1.14	12.37	19.06	3.79	0.17	0.00	1.20
SMB18-3_S018	61.12	0.00	0.00	1.52	12.66	20.22	2.99	0.26	0.00	1.23

Bure Initial 1

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
EST 16565_S001	66.12	0.00	0.03	0.11	15.95	17.15	0.06	0.04	0.00	0.55
EST 16565_S002	62.96	0.00	0.20	1.34	11.44	19.72	2.38	0.14	0.00	1.81
EST 16565_S004	67.31	0.00	0.23	0.40	14.01	16.68	0.55	0.20	0.00	0.48
EST 16565_S005	66.13	0.00	0.16	0.33	14.58	16.96	1.15	0.02	0.00	0.67
EST 16565_S006	59.11	0.00	0.26	4.43	10.84	16.57	0.96	0.23	0.00	7.53
EST 16565_S007	59.89	0.00	0.00	1.72	11.07	20.49	3.30	1.07	0.00	1.93
EST 16565_S009	62.50	0.00	0.13	1.87	10.74	19.40	2.70	0.10	0.00	2.57
EST 16565_S011	62.97	0.00	0.24	0.60	14.02	17.77	3.81	0.08	0.00	0.51
EST 16565_S012	62.91	0.00	0.00	1.45	12.05	18.29	4.18	0.12	0.00	1.00
EST 16565_S013	62.17	0.00	0.00	0.50	12.07	22.88	1.20	0.30	0.00	0.72
EST 16565_S014	59.26	0.00	0.00	1.73	11.41	22.55	1.78	0.80	0.00	2.02
EST 16565_S015	62.69	0.00	0.00	0.68	13.07	18.33	4.28	0.00	0.00	0.95
EST 16565_S016	65.37	0.00	0.00	3.68	8.80	13.01	0.74	0.01	0.00	8.40
EST 16565_S017	63.77	0.00	0.00	0.78	11.65	17.06	4.84	0.00	0.00	1.89
EST 16565_S018	60.41	0.00	0.20	2.21	12.07	17.06	2.22	0.21	0.00	5.63
EST 16565_S019	63.28	0.00	0.09	9.35	8.91	11.55	0.45	0.09	0.00	6.28
EST 16565_S020	64.88	0.00	0.05	5.35	8.95	14.67	1.34	0.07	0.00	4.69
EST 16565_S021	66.23	0.00	0.00	1.03	11.51	16.39	2.09	0.08	0.00	2.67
EST 16565_S022	58.96	0.00	0.00	1.69	11.82	21.82	3.23	0.42	0.00	1.98
EST 16565_S023	58.65	0.00	0.24	0.39	15.27	19.43	4.78	0.18	0.00	1.07
EST 16565_S024	62.15	0.00	0.53	0.72	14.30	18.57	2.94	0.13	0.00	0.66
EST 16565_S025	64.50	0.00	0.00	1.39	10.51	19.12	3.56	0.06	0.00	0.85
EST 16565_S026	63.37	0.00	0.00	6.42	7.78	15.31	2.37	0.09	0.00	4.65
EST 16565_S027	53.81	0.00	0.00	0.35	15.68	21.09	5.84	0.12	0.00	3.12
EST 16565_S029	59.25	0.00	0.04	2.09	12.15	21.38	2.83	0.38	0.00	1.85
EST 16565_S030	64.24	0.00	0.00	0.12	15.77	18.41	0.75	0.17	0.00	0.55
EST 16565_S031	63.85	0.00	0.00	1.33	11.37	19.19	2.49	0.20	0.00	1.58
EST 16565_S032	63.59	0.00	0.12	1.33	11.39	18.90	3.48	0.08	0.00	1.10
EST 16565 S1	77.21	0.00	0.02	0.08	11.05	11.41	0.03	0.01	0.00	0.18
EST 16565 S16	78.63	0.00	0.00	2.91	6.28	8.91	0.36	0.00	0.00	2.89
EST 16565 S18	74.13	0.00	0.18	1.78	8.79	11.92	1.11	0.10	0.00	1.98
EST 16565 S19	75.88	0.00	0.08	7.39	6.34	7.89	0.22	0.04	0.00	2.16
EST 16565 S20	77.22	0.00	0.03	4.19	6.32	9.95	0.65	0.03	0.00	1.60
EST 16565 S26	76.10	0.00	0.00	5.07	5.55	10.48	1.16	0.04	0.00	1.60
EST 16565 S30	75.85	0.00	0.00	0.09	11.05	12.38	0.36	0.08	0.00	0.19
EST 16565 S4	78.28	0.00	0.18	0.31	9.66	11.05	0.26	0.09	0.00	0.16
EST 16565 S6	73.23	0.00	0.22	3.61	7.96	11.70	0.49	0.11	0.00	2.68

Bure Initial 2

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
D25RM_S001	63.71	0.00	0.00	1.02	11.42	19.28	3.04	0.15	0.00	1.34
D25RM_S002	64.06	0.00	0.01	0.83	13.16	17.74	3.42	0.05	0.00	0.70
D25RM_S003	62.93	0.00	0.10	1.09	12.11	19.05	3.09	0.11	0.00	1.49
D25RM_S004	61.51	0.00	0.00	1.24	12.37	20.31	2.94	0.07	0.00	1.56
D25RM_S005	62.39	0.00	0.00	1.17	11.48	20.31	2.89	0.10	0.00	1.63
D25RM_S006	65.01	0.00	0.00	0.62	12.98	17.78	2.77	0.04	0.00	0.80
D25RM_S007	65.43	0.00	0.00	5.30	8.42	10.30	0.20	0.04	0.00	10.13
D25RM_S008	64.88	0.00	0.00	0.87	11.04	19.64	2.05	0.13	0.00	1.36
D25RM_S009	64.03	0.00	0.00	1.00	10.34	19.21	2.88	0.86	0.00	1.65
D25RM_S010	59.40	0.00	0.00	1.49	11.89	21.45	3.43	0.36	0.00	1.94
D25RM_S011	62.00	0.00	0.05	1.44	11.63	20.06	3.08	0.16	0.00	1.57
D25RM_S012	60.13	0.00	0.00	0.87	13.74	19.94	4.55	0.06	0.00	0.68
D25RM_S013	62.49	0.00	0.00	2.14	9.23	20.44	3.30	0.04	0.00	2.36
D25RM_S014	62.85	0.00	0.00	1.97	10.50	19.74	2.93	0.08	0.00	1.93
D25RM_S015	57.05	0.00	0.00	1.56	12.17	21.13	4.10	0.54	0.00	2.43
D25RM_S016	64.60	0.00	0.98	0.25	13.06	17.15	3.15	0.06	0.00	0.71
D25RM_S017	64.63	0.00	0.00	0.35	13.22	19.10	1.61	0.10	0.00	0.99
D25RM_S018	58.55	0.00	0.00	2.35	11.21	20.80	4.52	0.14	0.00	2.41
D25RM_S019	62.98	0.00	0.00	0.31	13.68	17.43	4.84	0.03	0.00	0.72
D25RM_S020	60.27	0.00	1.80	0.51	15.12	19.48	2.05	0.00	0.00	0.77

D25RM_S022	63.20	0.00	0.00	2.44	9.39	16.38	3.31	0.14	0.00	5.13
D25RM_S023	64.55	0.00	0.00	3.95	9.33	16.33	1.90	0.18	0.00	3.69
D25RM2_S002	62.66	0.00	0.00	1.06	12.44	19.09	3.02	0.16	0.00	1.56
D25RM2_S003	59.78	0.00	0.08	1.47	12.38	21.34	2.66	0.31	0.00	1.97
D25RM2_S004	59.84	0.00	0.35	1.03	14.22	18.63	4.65	0.08	0.00	1.20
D25RM2_S005	60.85	0.00	0.17	0.76	14.45	18.14	4.79	0.03	0.00	0.82
D25RM2_S006	67.42	0.00	0.00	0.00	15.77	16.10	0.28	0.06	0.00	0.36
D25RM2_S007	64.23	0.00	0.00	0.54	13.07	18.98	1.57	0.37	0.00	1.24
D25RM2_S009	63.79	0.00	1.66	0.00	14.89	16.57	2.68	0.04	0.00	0.37
D25RM2_S010	62.71	0.00	0.08	3.53	9.64	14.65	1.64	0.30	0.00	7.13
D25RM2_S011	63.84	0.00	0.00	0.00	16.67	18.72	0.02	0.08	0.00	0.68

Capsule 80°C CO2dis 2 semaines

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
B80B_S005	60.61	0.00	0.00	0.99	13.80	19.41	4.31	0.05	0.00	0.82
B80B_S006	58.21	0.00	0.08	0.19	16.63	18.81	5.49	0.16	0.00	0.45
B80B_S007	56.77	0.00	0.00	6.27	9.20	18.53	2.45	0.10	0.00	6.67
B80B_S009	61.67	0.00	0.14	0.16	14.85	18.33	4.25	0.20	0.00	0.40
B80B_S014	60.85	0.00	0.00	5.95	10.10	15.13	1.05	0.28	0.00	6.64
B80B_S015	61.82	0.00	0.00	1.11	13.14	20.05	2.68	0.25	0.00	0.96
B80B_S022	58.59	0.00	0.04	1.41	12.68	22.86	2.53	0.15	0.00	1.74
B80B_S023	59.47	0.00	1.02	0.47	14.81	19.80	3.34	0.12	0.00	0.98
B80B_S024	58.65	0.00	0.13	1.67	12.87	21.81	3.00	0.18	0.00	1.69
B80B_S025	56.93	0.00	0.00	4.12	8.98	19.38	4.41	0.05	0.00	6.12

Capsule 80°C CO2sc 2 semaines

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
C80C_S005	43.15	0.00	0.00	0.88	17.14	27.68	7.52	0.12	0.00	3.50
C80C_S006	42.55	0.00	0.00	1.75	16.26	29.00	5.86	0.32	0.00	4.26
C80C_S008	41.83	0.00	0.00	1.04	18.96	27.55	6.52	0.23	0.00	3.87
C80C_S009	44.87	0.00	0.00	1.40	15.38	27.01	6.99	0.32	0.00	4.03
C80C_S010	44.13	0.00	0.00	1.28	17.13	26.47	6.99	0.46	0.00	3.54
C80C_S011	40.78	0.00	0.00	1.43	16.26	30.87	5.35	0.39	0.00	4.91
C80C_S013	43.19	0.00	0.00	1.28	19.81	25.95	2.62	0.40	0.00	6.76
C80C_S014	48.12	0.00	0.00	2.54	18.07	25.16	2.54	0.46	0.00	3.10

Capsule 150°C Ref. 2 semaines

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
A150D2_S005	46.12	0.00	0.00	0.08	16.90	33.47	1.28	0.65	0.00	1.47
A150D2_S007	42.66	0.00	0.00	1.47	18.17	28.78	4.96	0.67	0.00	3.21
A150D2_S008	39.16	0.00	0.00	1.89	14.72	29.92	6.36	0.89	0.00	7.07
A150D2_S009	42.25	0.00	0.00	1.12	18.51	28.85	5.45	0.51	0.00	3.31
A150D2_S010	42.55	0.00	0.00	1.51	15.01	28.02	6.32	0.73	0.00	5.86
A150D2_S012	42.96	0.00	0.00	3.12	14.25	26.01	4.84	0.91	0.00	7.78
A150D2_S014	40.65	0.00	0.00	1.96	14.86	29.30	6.18	0.92	0.00	5.83
A150D2_S015	43.30	0.00	0.00	0.45	22.35	28.50	2.85	0.45	0.00	2.02
A150D2_S016	41.62	0.00	0.00	1.46	16.74	28.52	5.18	0.53	0.00	5.57
A150D2_S017	42.49	0.00	0.00	1.40	14.53	29.89	6.02	0.63	0.00	5.04
A150D2_S018	37.93	0.00	0.00	3.90	13.54	26.53	5.32	0.50	0.00	12.15

Capsule 150°C CO2dis 2 semaines

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
B150E2_S004	46.61	0.00	0.00	1.03	18.35	27.08	2.83	0.21	0.00	3.90
B150E2_S005	45.22	0.00	0.00	1.84	18.02	26.51	3.22	0.66	0.00	4.53
B150E2_S007	45.76	0.00	0.00	6.72	11.47	17.70	0.26	0.21	0.00	17.88
B150E2_S008	41.46	0.00	0.00	1.71	17.15	29.82	4.59	0.65	0.00	4.61
B150E2_S010	38.74	0.00	0.00	1.52	17.22	29.48	6.83	0.75	0.00	5.47
B150E2_S011	40.14	0.00	0.00	2.81	14.00	27.85	6.59	0.81	0.00	7.81
B150E2_S012	41.97	0.00	0.00	1.58	16.15	28.84	5.83	0.87	0.00	4.77
B150E2_S013	45.19	0.00	0.00	1.07	17.94	26.20	4.25	0.51	0.00	4.83
B150E2_S016	42.76	0.00	0.00	1.88	15.64	26.77	4.77	0.42	0.00	7.76

Capsule 150°C CO2sc 2 semaines

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
C150F2_S001	56.72	0.00	0.16	1.49	15.02	20.89	3.95	0.15	0.00	1.62
C150F2_S002	59.57	0.00	0.00	0.72	14.38	21.06	2.75	0.09	0.00	1.44
C150F2_S006	57.94	0.00	0.03	1.86	12.53	22.80	3.02	0.15	0.00	1.67
C150F2_S007	55.40	0.00	0.52	1.53	14.02	22.31	3.97	0.27	0.00	1.98
C150F2_S009	56.23	0.00	0.00	1.79	13.11	22.88	3.60	0.22	0.00	2.18
C150F2_S010	56.46	0.00	0.00	0.17	17.21	20.84	4.88	0.17	0.00	0.26
C150F2_S011	57.61	0.00	0.46	1.68	11.85	19.81	2.81	0.29	0.00	5.35
C150F2_S019	59.61	0.00	0.62	0.00	16.11	18.15	5.14	0.00	0.00	0.36
C150F2_S020	55.41	0.00	0.04	1.62	14.22	22.75	4.67	0.05	0.00	1.23
C150F2_S021	57.38	0.00	0.00	1.96	12.24	21.34	5.01	0.13	0.00	1.95

Capsule 80°C Ref. 1 mois

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
A80M2_S002	57.54	0.00	0.00	1.86	11.45	21.70	4.94	0.15	0.00	2.36
A80M2_S003	57.81	0.00	0.11	0.88	15.49	21.50	2.87	0.23	0.00	1.11
A80M2_S004	60.42	0.00	0.00	5.61	9.43	17.03	2.53	0.10	0.00	4.88
A80M2_S005	58.92	0.00	0.00	2.35	11.63	20.96	3.16	0.36	0.00	2.62
A80M2_S006	57.61	0.00	0.00	1.46	11.27	23.14	3.46	0.29	0.00	2.76
A80M2_S007	59.30	0.00	0.00	1.29	15.01	19.90	2.76	0.21	0.00	1.53
A80M2_S008	59.32	0.00	0.00	2.52	10.52	19.43	4.91	0.39	0.00	2.90
A80M2_S010	59.50	0.00	0.00	1.17	14.59	20.38	2.71	0.18	0.00	1.48
A80M2_S011	59.18	0.00	0.13	1.31	13.61	20.58	3.43	0.37	0.00	1.38
A80M2_S012	60.30	0.00	0.03	1.73	11.48	20.94	3.13	0.75	0.00	1.65
A80M2_S013	55.94	0.00	0.00	1.51	13.77	21.96	4.83	0.22	0.00	1.78
A80M2_S014	63.71	0.00	0.00	1.15	11.14	17.74	4.60	0.21	0.00	1.45
A80M2_S015	63.80	0.00	0.00	1.98	9.30	19.37	3.22	0.29	0.00	2.03
A80M2_S016	62.56	0.00	0.00	1.50	10.85	19.66	3.72	0.24	0.00	1.47
A80M2_S017	66.82	0.00	0.00	0.00	16.13	16.59	0.12	0.05	0.00	0.28
A80M2_S018	65.17	0.00	0.00	0.09	15.47	17.66	0.20	0.05	0.00	0.87
A80M2_S020	59.28	0.00	0.03	1.61	12.95	21.00	3.19	0.28	0.00	1.66

Capsule 80°C CO2dis 1 mois

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
B80N2_S001	59.54	0.00	0.00	4.17	9.83	19.65	2.35	0.34	0.00	4.10
B80N2_S001b	63.13	0.00	0.00	9.38	8.94	14.21	0.63	0.05	0.00	3.67
B80N2_S002	61.69	0.00	0.00	1.15	11.26	20.82	3.22	0.26	0.00	1.59
B80N2_S003	62.18	0.00	0.00	0.82	11.79	20.13	3.30	0.22	0.00	1.57
B80N2_S004	62.55	0.00	0.00	0.48	12.73	19.47	3.58	0.18	0.00	1.00
B80N2_S005	62.53	0.00	0.00	0.93	11.45	20.38	2.97	0.28	0.00	1.47
B80N2_S006	55.69	0.00	0.00	4.86	10.02	21.78	2.78	0.39	0.00	4.48
B80N2_S007	57.94	0.00	0.00	1.08	12.86	20.74	5.25	0.14	0.00	1.98
B80N2_S008	62.58	0.00	0.00	1.26	12.17	19.42	2.69	0.22	0.00	1.66
B80N2_S010	62.52	0.00	0.18	0.17	13.97	17.79	1.77	0.03	0.00	0.57
B80N2_S011	62.12	0.00	0.00	1.60	10.01	20.22	3.46	0.32	0.00	2.27
B80N2_S012	62.93	0.00	0.03	1.53	10.41	19.69	2.91	0.38	0.00	2.12
B80N2_S013	64.03	0.00	0.00	1.24	11.31	18.03	2.23	0.32	0.00	2.83
B80N2_S014	61.80	0.00	0.00	1.92	9.90	18.74	3.22	0.22	0.00	4.20
B80N2_S015	60.70	0.00	0.00	1.02	11.54	20.90	2.63	0.60	0.00	2.61
B80N2_S016	61.33	0.00	0.00	1.09	11.69	21.50	2.25	0.40	0.00	1.74
B80N2_S017	62.87	0.00	0.00	0.65	11.97	18.94	3.70	0.19	0.00	1.68
B80N2_S018	62.97	0.00	0.00	1.33	11.11	19.72	2.77	0.31	0.00	1.80
B80N2_S019	65.98	0.00	0.00	0.03	14.95	18.05	0.10	0.17	0.00	0.57

Capsule 80°C CO2sc 1 mois

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
C80O1_S001	62.33	0.00	0.00	0.56	13.33	17.35	5.30	0.00	0.00	0.61
C80O1_S002	62.32	0.00	0.12	0.10	13.86	17.46	5.16	0.06	0.00	0.91
C80O1_S003	65.39	0.00	0.00	0.89	11.71	25.78	2.34	0.07	0.00	1.75
C80O1_S004	62.14	0.00	0.00	1.13	11.54	19.98	3.41	0.20	0.00	1.60
C80O1_S005	61.96	0.00	0.00	4.30	8.65	18.13	2.14	0.14	0.00	4.65
C80O1_S006	61.89	0.00	0.00	1.28	12.05	19.88	3.26	0.09	0.00	1.54

C80O1_S007	63.28	0.00	0.05	0.32	14.20	18.27	3.04	0.02	0.00	0.82
C80O1_S008	63.92	0.00	0.05	0.53	13.32	17.75	3.72	0.05	0.00	0.62
C80O1_S009	61.28	0.00	0.00	1.22	10.14	20.15	4.06	0.13	0.00	2.98
C80O1_S011	64.85	0.00	0.03	0.84	11.93	17.25	4.19	0.00	0.00	0.88
C80O1_S012	63.16	0.00	0.00	1.07	10.32	20.40	3.03	0.16	0.00	1.85
C80O1_S013	61.06	0.00	0.00	1.12	11.24	20.52	4.33	0.08	0.00	1.64
C80O1_S014	59.22	0.00	0.11	0.96	13.00	20.40	4.75	0.14	0.00	1.42
C80O1_S015	58.84	0.00	0.00	0.50	15.50	18.63	5.83	0.00	0.00	0.56
C80O1_S016	62.65	0.00	0.00	1.95	10.05	21.08	2.32	0.19	0.00	1.74
C80O1_S017	64.98	0.00	0.00	0.73	11.30	19.25	2.05	0.09	0.00	1.58
C80O1_S018	63.96	0.00	0.00	1.47	10.44	18.59	3.73	0.09	0.00	1.70
C80O1_S019	64.06	0.00	0.28	1.15	11.25	18.74	2.50	0.31	0.00	1.72
C80O1_S020	64.12	0.00	0.01	0.73	12.50	18.85	2.20	0.22	0.00	1.38

Capsule 150°C Ref. 1 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
A150P1_S001	62.49	0.00	0.06	1.36	12.70	18.05	3.24	0.32	0.00	1.48
A150P1_S002	61.82	0.00	0.00	0.91	11.31	19.64	2.76	0.74	0.00	2.82
A150P1_S003	61.32	0.00	0.00	0.72	14.36	20.19	2.12	0.19	0.00	1.18
A150P1_S004	54.27	0.00	0.00	1.68	14.78	23.10	4.06	0.24	0.00	1.87
A150P1_S005	61.46	0.00	0.89	0.75	14.18	19.00	2.68	0.29	0.00	0.75
A150P1_S006	59.88	0.00	0.00	1.72	11.91	20.15	3.62	0.24	0.00	2.47
A150P1_S007	59.02	0.00	0.00	0.87	14.19	19.09	5.12	0.12	0.00	1.59
A150P1_S008	60.97	0.00	0.00	1.04	12.40	18.71	5.50	0.00	0.00	1.22
A150P1_S009	59.56	0.00	0.00	0.78	14.49	20.50	3.49	0.14	0.00	1.04
A150P1_S010	63.37	0.00	0.00	1.61	11.07	18.86	3.18	0.14	0.00	1.78
A150P1_S011	60.81	0.00	0.00	0.89	13.19	18.59	5.09	0.00	0.00	1.44
A150P1_S012	60.96	0.00	0.00	1.59	11.50	20.60	3.18	0.21	0.00	1.95
A150P1_S013	58.85	0.00	0.00	1.95	10.51	22.98	2.97	0.30	0.00	2.44
A150P1_S014	60.39	0.00	0.00	0.26	14.61	18.41	5.54	0.09	0.00	0.70
A150P1_S017	64.02	0.00	0.28	0.93	13.75	16.71	3.07	0.14	0.00	1.10
A150P1_S018	66.26	0.00	0.09	0.02	15.91	16.99	0.30	0.05	0.00	0.27
A150P1_S019	62.35	0.00	0.09	0.84	13.22	19.43	2.94	0.18	0.00	0.94
A150P1_S020	65.95	0.00	0.00	0.18	13.96	17.50	1.05	0.66	0.00	0.70
A150P1_S021	61.03	0.00	0.09	5.74	9.77	12.77	0.62	0.15	0.00	9.83

Capsule 150°C CO2dis 1 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
B150R2_S001	59.20	0.00	0.00	1.10	12.94	20.27	4.78	0.33	0.00	1.38
B150R2_S002	62.40	0.00	0.00	0.52	11.62	18.77	4.77	0.24	0.00	1.70
B150R2_S004	59.47	0.00	0.00	1.03	12.88	20.52	4.27	0.29	0.00	1.55
B150R2_S005	60.67	0.00	0.00	0.81	11.97	19.45	4.88	0.34	0.00	1.88
B150R2_S006	60.07	0.00	0.17	0.90	11.62	21.21	3.53	0.56	0.00	1.87
B150R2_S007	61.30	0.00	0.00	1.37	10.72	19.05	5.45	0.00	0.00	1.48
B150R2_S008	63.05	0.00	0.00	0.00	16.62	19.39	0.30	0.14	0.00	0.35
B150R2_S009	61.51	0.00	0.00	2.60	9.64	17.68	2.51	0.27	0.00	5.79
B150R2_S010	63.86	0.00	0.00	0.29	12.83	17.40	4.63	0.20	0.00	0.80
B150R2_S011	66.42	0.00	0.05	0.19	14.46	17.66	0.10	0.16	0.00	0.55
B150R2_S012	58.15	0.00	0.00	1.08	12.67	22.01	4.58	0.16	0.00	1.35
B150R2_S013	61.39	0.00	0.00	0.90	12.09	19.54	4.31	0.31	0.00	1.46
B150R2_S014	66.05	0.00	0.24	0.63	13.95	19.35	4.28	0.33	0.00	1.17
B150R2_S015	58.46	0.00	0.00	1.39	11.93	21.75	3.63	0.56	0.00	2.15
B150R2_S016	61.60	0.00	0.00	1.40	10.42	19.57	4.70	0.25	0.00	2.05
B150R2_S017	63.01	0.00	0.00	3.12	8.37	18.11	3.44	0.29	0.00	3.66
B150R2_S018	65.45	0.00	0.00	0.00	15.79	17.93	0.34	0.11	0.00	0.38
B150R2_S019	60.06	0.00	0.00	0.77	13.76	21.65	1.79	0.56	0.00	1.38
B150R2_S020	61.45	0.00	0.00	2.81	10.61	14.21	0.87	0.19	0.00	9.85

Capsule 150°C CO2sc 1 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
C150S1_S002	60.54	0.00	0.00	1.14	12.59	20.10	3.31	0.46	0.00	1.86
C150S1_S003	66.07	0.00	0.00	0.08	15.65	17.23	0.11	0.00	0.00	0.20
C150S1_S004	61.38	0.00	0.00	0.77	11.88	19.25	4.34	0.40	0.00	1.53

C150S1_S005	63.02	0.00	0.00	1.07	11.98	18.78	3.92	0.07	0.00	1.15
C150S1_S006	59.70	0.00	0.00	1.06	11.38	21.80	3.68	0.36	0.00	2.03
C150S1_S007	60.76	0.00	0.00	0.69	13.02	21.08	3.20	0.07	0.00	1.18
C150S1_S009	62.25	0.00	0.06	0.83	12.19	18.19	5.25	0.03	0.00	1.06
C150S1_S010	57.03	0.00	0.00	3.84	10.62	20.16	3.50	0.18	0.00	4.67
C150S1_S011	59.16	0.00	0.27	0.86	13.82	19.07	5.15	0.18	0.00	1.00
C150S1_S012	61.32	0.00	0.00	0.57	11.94	20.15	3.91	0.40	0.00	1.70
C150S1_S013	59.66	0.00	0.09	1.76	11.00	21.56	3.67	0.43	0.00	1.84
C150S1_S014	62.71	0.00	0.03	0.91	12.37	20.10	2.06	0.19	0.00	1.63
C150S1_S015	61.81	0.00	0.00	0.98	11.46	20.32	3.21	0.27	0.00	1.96
C150S1_S016	60.28	0.00	0.00	0.96	12.77	21.32	2.51	0.56	0.00	1.58
C150S1_S017	65.44	0.00	0.14	0.00	16.82	17.46	0.00	0.00	0.00	0.14
C150S1_S018	59.34	0.00	0.20	0.95	13.00	21.45	3.18	0.25	0.00	1.62
C150S1_S019	63.51	0.00	0.00	1.01	11.85	19.50	2.04	0.25	0.00	1.84
C150S1_S020	65.89	0.00	0.00	0.00	15.74	17.69	0.44	0.00	0.00	0.24
C150S1_S021	60.59	0.00	0.00	1.67	11.34	20.53	3.92	0.11	0.00	1.85

Capsule 80°C Ref. 6 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
A80G1_S002	64.49	0.00	0.00	0.31	13.80	18.91	0.30	0.10	0.00	1.28
A80G1_S003	63.41	0.00	0.00	0.92	11.88	19.00	3.66	0.04	0.00	1.08
A80G1_S004	66.61	0.00	0.00	0.03	14.72	17.38	0.60	0.06	0.00	0.59
A80G1_S005	62.73	0.00	2.71	0.13	14.53	18.07	1.15	0.08	0.00	0.60
A80G1_S006	62.71	0.00	0.00	0.90	11.84	19.56	3.28	0.46	0.00	1.26
A80G1_S007	64.31	0.00	0.05	3.22	9.56	14.67	1.09	0.16	0.00	6.86
A80G1_S008	62.63	0.00	0.00	0.97	11.18	19.82	2.80	0.46	0.00	2.13
A80G1_S009	62.04	0.00	0.23	1.04	12.95	18.73	3.57	0.15	0.00	1.29
A80G1_S010	60.62	0.00	0.00	1.64	10.81	20.44	4.11	0.09	0.00	2.29
A80G1_S011	64.85	0.00	0.00	4.07	9.34	14.64	1.18	0.09	0.00	5.77
A80G1_S012	65.84	0.00	0.00	0.63	12.80	17.96	1.79	0.11	0.00	0.87
A80G1_S013	61.04	0.00	0.00	1.17	12.58	20.68	2.71	0.18	0.00	1.62
A80G1_S014	63.18	0.00	0.00	7.89	8.65	14.82	1.01	0.09	0.00	4.36
A80G1_S015	64.05	0.00	0.00	0.44	13.56	19.03	1.85	0.11	0.00	0.96
A80G1_S016	61.29	0.00	0.06	0.48	13.71	18.35	4.90	0.33	0.00	0.86
A80G1_S017	63.19	0.00	0.00	0.85	12.78	18.49	3.17	0.26	0.00	1.27
A80G1_S018	65.18	0.00	0.00	0.35	14.02	18.22	0.30	0.10	0.00	0.79
A80G1_S019	61.50	0.00	0.26	0.00	15.12	17.92	4.94	0.02	0.00	0.26
A80G1_S020	60.28	0.00	0.06	1.02	13.07	21.45	2.07	0.33	0.00	1.71

Capsule 80°C CO2dis 6 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
B80H2_S001	64.68	0.00	0.23	0.25	14.03	18.04	1.83	0.22	0.00	0.73
B80H2_S002	62.95	0.00	0.00	2.75	9.94	17.87	2.38	0.22	0.00	3.89
B80H2_S003	63.17	0.00	0.01	1.27	12.77	18.09	3.17	0.18	0.00	1.34
B80H2_S004	63.89	0.00	0.13	2.28	9.15	15.35	3.86	0.10	0.00	5.25
B80H2_S005	66.77	0.00	0.05	0.53	11.49	17.60	2.53	0.20	0.00	0.83
B80H2_S006	59.23	0.00	0.00	1.43	12.42	21.08	3.28	0.22	0.00	2.34
B80H2_S008	67.08	0.00	0.00	0.59	11.99	17.49	1.56	0.12	0.00	1.17
B80H2_S009	61.43	0.00	0.00	1.49	10.79	20.25	4.09	0.13	0.00	1.81
B80H2_S010	63.36	0.00	0.09	1.36	10.84	18.64	2.19	0.71	0.00	2.80
B80H2_S011	63.29	0.00	0.23	0.52	13.80	18.17	3.25	0.10	0.00	0.65
B80H2_S012	66.99	0.00	0.01	1.70	11.33	16.48	1.99	0.08	0.00	1.43
B80H2_S013	62.10	0.00	0.05	0.98	12.09	19.36	2.58	0.34	0.00	2.49
B80H2_S014	62.41	0.00	0.00	1.11	12.14	19.35	3.53	0.20	0.00	1.26
B80H2_S015	59.82	0.00	0.00	3.07	7.92	20.78	4.27	0.10	0.00	4.03
B80H2_S016	64.13	0.00	0.00	0.42	13.88	18.81	1.73	0.24	0.00	0.86
B80H2_S017	60.87	0.00	0.00	0.91	13.60	20.76	2.38	0.24	0.00	1.24
B80H2_S018	63.25	0.00	0.00	2.87	10.13	18.16	2.03	0.47	0.00	3.09
B80H2_S019	62.29	0.00	0.00	0.90	12.99	20.16	1.97	0.13	0.00	1.57
B80H2_S020	63.96	0.00	0.00	1.03	12.20	19.19	1.87	0.20	0.00	1.54

Capsule 80°C CO2sc 6 mois

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
C80I2_S001	63.00	0.00	0.00	1.15	10.87	19.14	3.53	0.41	0.00	1.90
C80I2_S002	63.83	0.00	0.00	5.95	11.46	16.65	0.50	0.00	0.00	1.10
C80I2_S003	64.30	0.00	0.00	1.00	12.30	18.17	2.93	0.03	0.00	1.27
C80I2_S004	59.41	0.00	0.00	0.19	16.96	21.15	0.00	0.20	0.00	0.75
C80I2_S005	64.20	0.00	0.00	0.74	11.89	18.77	3.10	0.29	0.00	1.02
C80I2_S006	62.34	0.00	0.00	1.83	9.83	20.21	3.33	0.50	0.00	1.95
C80I2_S008	62.14	0.00	0.00	1.43	10.27	20.73	2.90	0.56	0.00	1.97
C80I2_S009	60.27	0.00	0.00	1.24	12.25	20.67	3.84	0.17	0.00	1.55
C80I2_S010	60.58	0.00	0.00	1.01	12.64	19.82	5.11	0.14	0.00	0.71
C80I2_S011	63.32	0.00	0.00	0.00	14.08	16.78	5.29	0.00	0.00	0.41
C80I2_S012	60.74	0.00	0.21	0.61	13.62	18.81	4.41	0.22	0.00	1.38
C80I2_S013	62.66	0.00	0.00	1.38	10.72	19.04	2.68	0.30	0.00	3.21
C80I2_S014	62.15	0.00	0.00	1.54	11.11	19.15	2.85	0.30	0.00	2.91
C80I2_S015	63.94	0.00	0.00	0.81	11.50	17.64	3.90	0.40	0.00	0.85
C80I2_S016	62.93	0.00	0.00	0.06	13.56	16.86	5.26	0.00	0.00	0.88
C80I2_S017	60.68	0.00	0.00	1.47	11.59	20.38	3.93	0.40	0.00	1.56
C80I2_S018	61.32	0.00	0.00	1.26	11.13	20.02	2.76	0.40	0.00	1.81
C80I2_S019	62.06	0.00	0.00	1.05	11.36	20.36	3.38	0.16	0.00	1.63

Capsule 150°C Ref. 6 mois

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
A150J1_S001	63.70	0.00	0.09	0.74	11.97	20.01	1.91	0.24	0.00	1.35
A150J1_S002	61.95	0.00	0.00	1.40	11.35	20.81	1.51	0.29	0.00	2.70
A150J1_S003	62.04	0.00	0.11	3.91	10.69	17.01	1.84	0.17	0.00	4.23
A150J1_S004	61.02	0.00	0.00	1.28	11.05	21.18	2.92	0.67	0.00	1.89
A150J1_S005	61.58	0.00	0.00	1.28	11.16	20.35	3.85	0.21	0.00	1.57
A150J1_S006	63.86	0.00	0.00	1.03	11.08	19.85	2.04	0.22	0.00	1.92
A150J1_S007	63.03	0.00	0.00	0.66	12.61	20.56	1.99	0.21	0.00	0.96
A150J1_S008	62.51	0.00	0.00	1.33	8.14	20.67	3.11	0.55	0.00	3.69
A150J1_S009	62.86	0.00	0.00	0.53	13.74	16.73	5.23	0.00	0.00	0.41
A150J1_S010	63.46	0.00	0.08	1.23	10.02	19.89	3.06	0.26	0.00	1.98
A150J1_S012	64.61	0.00	0.00	0.84	11.34	19.10	2.20	0.32	0.00	1.59
A150J1_S013	65.73	0.00	0.04	1.41	11.38	17.42	1.99	0.23	0.00	1.79
A150J1_S016	63.99	0.00	0.00	0.99	11.38	18.46	3.02	0.12	0.00	2.04
A150J1_S018	60.67	0.00	0.00	1.47	12.22	20.50	2.46	0.22	0.00	2.47
A150J1_S019	59.03	0.00	0.00	1.08	12.66	21.11	4.43	0.16	0.00	1.54
A150J1_S021	59.13	0.00	0.00	0.85	14.56	22.28	1.27	0.27	0.00	1.66
A150J2_S001	66.19	0.00	0.00	0.00	14.79	18.47	0.22	0.06	0.00	0.26
A150J2_S002	67.27	0.00	0.00	0.00	14.91	17.22	0.20	0.08	0.00	0.32
A150J2_S003	63.52	0.00	0.00	0.78	13.18	17.89	2.85	0.07	0.00	1.71
A150J2_S004	64.78	0.00	0.00	0.62	11.48	17.69	3.92	0.17	0.00	1.35
A150J2_S005	60.92	0.00	0.05	0.71	13.64	19.17	4.30	0.19	0.00	1.03
A150J2_S006	59.53	0.00	0.00	0.49	13.61	20.64	4.66	0.12	0.00	0.94

Capsule 150°C CO2dis 6 mois

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
B150K1_S001	62.13	0.00	0.00	3.97	8.67	18.99	2.47	0.46	0.00	3.21
B150K1_S002	63.23	0.00	0.00	0.64	12.30	18.83	3.66	0.35	0.00	1.00
B150K1_S003	62.79	0.00	0.00	0.35	14.69	19.90	1.01	0.35	0.00	0.90
B150K1_S004	62.22	0.00	0.00	4.01	9.02	18.71	2.01	0.84	0.00	3.19
B150K1_S005	58.53	0.00	0.00	1.01	12.19	22.70	2.90	0.57	0.00	2.10
B150K1_S006	62.15	0.00	0.00	3.07	10.48	19.31	1.93	0.41	0.00	2.64
B150K1_S007	62.38	0.00	0.00	1.06	10.61	20.15	3.52	0.52	0.00	1.75
B150K1_S008	61.23	0.00	0.00	1.23	10.66	20.99	3.70	0.38	0.00	1.81
B150K1_S009	62.86	0.00	0.00	1.39	10.70	19.98	3.43	0.25	0.00	1.39
B150K1_S010	65.24	0.00	0.00	0.00	15.42	18.16	0.51	0.00	0.00	0.39
B150K1_S011	60.58	0.00	0.00	1.10	12.66	20.07	3.97	0.43	0.00	1.18
B150K1_S012	60.28	0.00	0.00	0.64	13.49	20.66	3.14	0.41	0.00	1.38
B150K1_S013	61.63	0.00	0.00	1.20	11.61	20.63	2.69	0.56	0.00	1.68
B150K1_S014	61.11	0.00	0.00	1.11	11.88	20.71	2.90	0.45	0.00	1.84
B150K1_S015	58.98	0.00	0.00	2.00	12.27	20.04	3.70	0.43	0.00	2.58

B150K1_S016	60.94	0.00	0.00	3.97	10.11	17.68	1.64	0.62	0.00	5.04
B150K1_S017	62.23	0.00	0.00	0.85	12.00	20.06	3.16	0.40	0.00	1.30
B150K1_S018	62.02	0.00	0.00	1.65	10.34	20.29	3.03	0.52	0.00	2.15
B150K1_S019	64.80	0.00	0.00	0.05	13.83	16.68	3.78	0.11	0.00	0.75
B150K1_S020	64.17	0.00	0.00	0.07	13.63	16.89	4.57	0.12	0.00	0.55
B150K2_S001	63.17	0.00	0.00	0.83	12.03	20.36	2.40	0.19	0.00	1.03
B150K2_S002	59.76	0.00	0.00	2.50	12.19	20.03	3.03	0.38	0.00	2.11
B150K2_S003	61.54	0.00	0.00	1.02	11.66	21.16	2.41	0.34	0.00	1.86
B150K2_S004	63.40	0.00	0.00	0.90	11.66	18.56	4.40	0.20	0.00	0.87
B150K2_S005	62.40	0.00	0.00	0.99	12.32	19.84	2.64	0.42	0.00	1.40
B150K2_S006	62.06	0.00	0.00	1.06	11.50	20.01	3.55	0.19	0.00	1.63
B150K2_S007	59.24	0.00	0.00	1.90	10.79	22.05	3.35	0.44	0.00	2.23
B150K2_S008	61.64	0.00	0.00	1.17	10.84	20.80	3.10	0.36	0.00	2.10
B150K2_S009	62.50	0.00	0.00	0.62	13.08	19.90	1.85	0.63	0.00	1.42
B150K2_S010	63.72	0.00	0.09	0.43	12.72	19.09	2.17	0.42	0.00	1.36

Capsule 150°C CO2sc 6 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
C150L1_S001	64.07	0.00	0.00	0.70	13.30	16.75	4.35	0.10	0.00	0.73
C150L1_S002	64.00	0.00	0.00	0.07	13.22	17.00	5.07	0.00	0.00	0.64
C150L1_S003	62.82	0.00	0.00	1.93	9.57	20.44	3.68	0.01	0.00	1.55
C150L1_S004	64.63	0.00	0.00	1.19	12.01	18.75	2.21	0.04	0.00	1.41
C150L1_S005	64.80	0.00	0.00	1.02	11.54	18.73	2.54	0.21	0.00	1.16
C150L1_S006	63.00	0.00	0.17	1.14	11.55	19.91	2.33	0.11	0.00	1.79
C150L1_S007	63.72	0.00	0.00	0.89	11.22	18.35	4.34	0.03	0.00	1.45
C150L1_S008	63.81	0.00	0.14	1.15	11.03	19.46	2.62	0.20	0.00	1.58
C150L1_S009	67.97	0.00	0.00	0.00	15.27	16.58	0.03	0.04	0.00	0.11
C150L1_S010	64.91	0.00	0.02	1.50	10.86	18.57	2.56	0.00	0.00	1.42
C150L1_S011	59.32	0.00	0.44	1.23	12.54	20.92	4.02	0.06	0.00	1.47
C150L1_S012	64.27	0.00	0.00	0.29	13.06	18.36	3.19	0.04	0.00	0.79
C150L1_S013	60.58	0.00	0.00	1.40	11.54	21.32	3.22	0.15	0.00	1.78
C150L1_S014	64.03	0.00	0.00	1.38	9.80	18.54	4.42	0.00	0.00	1.84
C150L1_S015	60.03	0.00	0.29	0.88	12.50	20.77	4.11	0.05	0.00	1.36
C150L1_S016	61.34	0.00	0.00	1.45	11.19	20.64	2.54	0.94	0.00	1.89
C150L1_S017	63.88	0.00	0.00	1.38	10.94	18.67	4.21	0.00	0.00	0.92
C150L1_S018	65.46	0.00	0.00	0.35	14.28	18.11	0.54	0.04	0.00	0.81
C150L1_S019	64.27	0.00	0.00	1.05	11.82	18.73	2.63	0.02	0.00	1.49
C150L1_S020	65.63	0.00	0.00	0.34	12.73	18.36	2.16	0.00	0.00	0.78

Bure Autoclave CO2 1 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
AUTO1_S001	66.18	0.00	0.00	0.00	15.72	16.78	0.65	0.07	0.00	0.59
AUTO1_S002	60.60	0.00	0.00	0.00	16.24	19.07	3.63	0.05	0.00	0.41
AUTO1_S003	63.24	0.00	0.00	1.17	12.02	20.20	1.69	0.24	0.00	1.44
AUTO1_S005	60.55	0.00	0.00	8.35	9.23	14.84	0.71	0.18	0.00	6.14
AUTO1_S006	57.50	0.00	0.00	1.08	13.45	22.90	2.98	0.32	0.00	1.77
AUTO1_S007	63.32	0.00	0.00	1.18	10.20	19.43	3.06	0.30	0.00	1.62
AUTO1_S008	60.45	0.00	0.00	1.05	12.21	21.07	3.22	0.32	0.00	1.70
AUTO1_S009	60.38	0.00	0.00	1.32	11.47	20.98	3.65	0.26	0.00	1.94
AUTO1_S011	60.49	0.00	0.00	1.23	12.90	21.19	2.39	0.30	0.00	1.49
AUTO1_S012	65.17	0.00	0.00	0.13	16.68	17.32	0.29	0.06	0.00	0.36
AUTO1_S013	60.31	0.00	0.00	1.53	11.97	21.37	3.09	0.21	0.00	1.52
AUTO1_S014	61.32	0.00	0.00	1.38	11.88	20.30	2.82	0.40	0.00	1.91
AUTO1_S016	64.91	0.00	0.00	0.05	12.81	17.78	3.57	0.05	0.00	0.83
AUTO1_S017	61.89	0.00	0.00	0.56	14.69	18.54	3.31	0.24	0.00	0.78
AUTO1_S018	63.40	0.00	0.00	0.96	11.82	19.43	2.67	0.23	0.00	1.48
AUTO1_S019	61.71	0.00	0.21	0.68	13.61	19.32	3.20	0.31	0.00	0.96
AUTO1_S024	62.74	0.00	0.00	0.93	11.77	19.68	2.98	0.19	0.00	1.70
AUTO1_S029	61.50	0.00	0.00	8.71	8.94	15.75	1.20	0.22	0.00	3.67
AUTO1_S030	61.59	0.00	0.00	1.83	11.48	18.09	2.18	0.13	0.00	4.70
AUTO1_S033	62.26	0.00	0.00	0.94	12.47	19.11	3.55	0.23	0.00	1.43
AUTO1_S037	60.46	0.00	0.00	0.15	16.12	20.19	1.34	0.75	0.00	0.98

AUTO1_S038	57.40	0.00	0.00	1.38	12.99	22.01	4.10	0.26	0.00	1.85
AUTO1_S039	59.49	0.00	0.00	0.93	13.03	20.95	3.89	0.25	0.00	1.44
AUTO1_S040	61.39	0.00	0.03	1.00	14.59	20.21	1.49	0.13	0.00	1.16
AUTO1_S041	64.57	0.00	0.00	0.41	14.95	18.16	0.23	0.12	0.00	0.88
AUTO1_S042	63.34	0.00	0.00	0.83	13.23	19.33	2.05	0.09	0.00	1.14
AUTO1_S043	59.26	0.00	0.00	1.57	12.29	20.74	4.02	0.44	0.00	1.69
AUTO1_S044	60.63	0.00	0.00	2.13	9.49	18.39	3.73	0.25	0.00	5.38
AUTO1_S045	59.65	0.00	0.00	6.03	9.67	16.45	2.92	0.19	0.00	5.08

Chlorite Initial

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
CR1_S001	64.19	0.00	0.00	16.89	8.20	10.17	0.01	0.02	0.00	0.52
CR1_S002	64.23	0.00	0.00	16.95	7.65	10.62	0.00	0.01	0.00	0.54
CR1_S003	63.68	0.00	0.00	17.66	7.81	10.35	0.00	0.01	0.00	0.50
CR1_S004	64.08	0.00	0.00	17.54	7.54	10.26	0.01	0.05	0.00	0.50
CR1_S005	64.00	0.00	0.00	17.36	7.84	10.39	0.02	0.00	0.00	0.39
CR1_S006	63.15	0.00	0.00	17.66	7.74	10.83	0.00	0.03	0.00	0.59
CR1_S007	65.08	0.00	0.00	16.62	7.31	10.47	0.00	0.00	0.00	0.51
CR1_S008	64.02	0.00	0.00	16.96	8.10	10.42	0.02	0.01	0.00	0.46
CR1_S009	64.85	0.00	0.00	17.04	7.23	10.46	0.00	0.00	0.00	0.42
CR1_S010	58.35	0.00	0.00	19.91	8.90	12.12	0.00	0.00	0.00	0.72
CR1_S011	63.45	0.00	0.00	17.20	8.32	10.95	0.00	0.01	0.00	0.43
CR3_S004	59.65	0.00	0.00	17.27	0.52	22.43	0.00	0.02	0.00	0.13
CR3_S005	62.14	0.00	0.00	16.16	0.03	21.52	0.00	0.00	0.00	0.14

Chlorite CO2 1 mois

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
CMCO2_S000	60.25	0.00	0.00	17.00	0.24	22.00	0.00	0.00	0.00	0.11
CMCO2_S001	64.45	0.00	0.00	16.97	7.45	10.60	0.00	0.00	0.00	0.53
CMCO2_S002	64.67	0.00	0.00	16.60	7.61	10.70	0.00	0.01	0.00	0.41
CMCO2_S003	64.90	0.00	0.00	16.87	7.52	10.17	0.00	0.00	0.00	0.53
CMCO2_S004	64.45	0.00	0.00	16.74	7.96	10.22	0.00	0.00	0.00	0.64
CMCO2_S005	64.27	0.00	0.00	17.05	7.35	10.78	0.01	0.00	0.00	0.53
CMCO2_S006	63.74	0.00	0.00	17.14	8.36	10.24	0.00	0.02	0.00	0.50
CMCO2_S007	66.02	0.00	0.00	16.01	7.46	9.86	0.06	0.04	0.00	0.37
CMCO2_S008	65.31	0.00	0.00	16.83	7.22	10.22	0.00	0.00	0.00	0.42
CMCO2_S009	63.93	0.00	0.00	16.93	8.44	10.28	0.00	0.00	0.00	0.42
CMCO2_S010	62.87	0.00	0.00	17.52	8.58	10.57	0.00	0.02	0.00	0.44
CMCO2_S011	63.84	0.00	0.00	16.58	8.33	10.69	0.03	0.02	0.00	0.51

Montmorillonite Initial

Echantillon	*O*	*Cl*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*K*	*Ca*	*Ti*	*Fe*
S001	60.15	0.00	0.00	1.50	10.35	24.97	0.00	1.49	0.00	1.54
S001	66.98	0.00	0.00	1.08	8.58	21.11	0.00	1.09	0.00	1.16
S002	63.58	0.00	0.00	1.06	10.15	22.76	0.00	1.32	0.00	1.12
S002	63.53	0.00	0.00	1.10	9.55	23.17	0.00	1.37	0.00	1.29
S003	61.92	0.00	0.00	1.15	10.05	24.17	0.00	1.48	0.00	1.24
S003	67.30	0.00	0.00	1.05	8.61	20.74	0.00	1.22	0.00	1.09
S004	64.51	0.00	0.00	1.28	9.62	22.17	0.00	1.18	0.00	1.24
S004	65.43	0.00	0.00	1.34	8.96	21.92	0.00	1.12	0.00	1.24
S005	64.91	0.00	0.00	1.36	8.91	22.59	0.00	0.99	0.00	1.23
S005	65.13	0.00	0.00	1.21	9.10	22.09	0.00	1.20	0.00	1.27
S006	62.60	0.00	0.00	1.14	9.75	23.62	0.00	1.29	0.00	1.60
S006	64.60	0.00	0.00	1.28	9.34	22.42	0.00	1.14	0.00	1.21
S007	65.38	0.00	0.00	1.02	9.21	21.92	0.00	1.28	0.00	1.20
S008	60.47	0.00	0.00	1.34	10.69	24.64	0.00	1.40	0.00	1.46
S008	63.58	0.00	0.00	0.90	9.92	22.95	0.00	1.28	0.00	1.38
S009	62.18	0.00	0.00	1.37	10.00	23.65	0.00	1.27	0.00	1.53
S009	65.15	0.00	0.00	1.14	9.53	21.68	0.00	1.35	0.00	1.16
S010	63.97	0.00	0.00	1.40	9.44	22.67	0.00	1.24	0.00	1.28
S010	65.93	0.00	0.00	1.04	8.91	21.58	0.00	1.27	0.00	1.27

Montmorillonite CO2 15j

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
S001	63.43	0.00	1.30	1.29	9.64	22.66	0.00	0.47	0.00	1.22
S001	62.76	0.00	0.48	1.10	10.39	23.60	0.00	0.32	0.00	1.35
S002	63.10	0.00	1.25	1.22	9.72	22.81	0.00	0.58	0.00	1.31
S003	65.43	0.00	0.67	1.13	8.95	22.24	0.00	0.42	0.00	1.16
S005	59.65	0.00	0.84	1.54	10.67	24.91	0.00	0.66	0.00	1.73
S005	63.39	0.00	0.99	1.22	9.74	22.93	0.02	0.35	0.00	1.37
S006	67.88	0.00	0.89	1.07	8.18	20.33	0.00	0.41	0.00	1.24
S007	66.18	0.00	1.19	1.19	8.60	21.23	0.00	0.25	0.00	1.35
S008	65.72	0.00	0.40	0.96	9.38	21.60	0.00	0.57	0.00	1.37
S009	61.83	0.00	1.04	1.23	10.06	23.84	0.00	0.60	0.00	1.40
S010	61.58	0.00	0.93	1.30	10.41	23.94	0.00	0.53	0.00	1.31

Montmorillonite CO2 60j

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
S001	67.72	0.00	0.28	1.08	8.98	20.70	0.00	0.25	0.00	1.01
S002	65.44	0.00	0.64	1.19	9.74	21.53	0.00	0.29	0.00	1.16
S003	68.31	0.00	0.53	0.97	8.93	19.89	0.00	0.31	0.00	1.05
S004	67.86	0.00	0.64	1.20	9.07	20.07	0.00	0.19	0.00	0.97
S005	65.34	0.00	0.59	1.20	9.87	21.55	0.00	0.27	0.00	1.18
S006	67.16	0.00	0.70	1.06	9.22	20.45	0.00	0.29	0.00	1.13
S007	66.26	0.00	0.58	1.19	9.47	21.06	0.00	0.32	0.00	1.11
S008	67.63	0.00	0.28	1.02	9.12	20.60	0.00	0.28	0.00	1.06
S009	67.76	0.00	0.06	1.02	9.22	20.69	0.00	0.20	0.00	1.05
S011	67.56	0.00	0.28	1.02	9.26	20.71	0.00	0.23	0.00	0.93

Montmorillonite Argon 15j

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
S001	64.20	0.00	0.90	1.30	9.45	22.28	0.00	0.60	0.00	1.27
S002	64.99	0.00	0.90	1.04	9.52	21.75	0.00	0.47	0.00	1.32
S003	62.37	0.00	0.94	1.11	10.16	23.56	0.00	0.50	0.00	1.36
S004	64.50	0.00	0.87	1.11	9.38	22.42	0.00	0.45	0.00	1.27
S006	60.64	0.00	1.25	1.20	10.64	24.41	0.00	0.47	0.00	1.39
S007	62.31	0.00	0.95	1.39	10.12	23.37	0.00	0.53	0.00	1.35
S008	64.36	0.00	0.77	1.18	9.63	22.17	0.00	0.43	0.00	1.46
S009	63.65	0.00	0.94	1.14	9.90	22.56	0.00	0.42	0.00	1.39
S010	63.04	0.00	1.20	1.48	9.61	22.99	0.00	0.43	0.00	1.26
S011	62.61	0.00	1.41	1.33	9.94	22.85	0.00	0.40	0.00	1.46
S014	61.87	0.00	1.08	1.19	10.49	23.50	0.00	0.44	0.00	1.43

Montmorillonite Argon 60j

Echantillon	O	Cl	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
S001	62.78	0.00	1.60	1.32	9.52	23.17	0.00	0.23	0.00	1.39
S003	64.89	0.00	1.64	0.81	9.27	22.07	0.00	0.16	0.00	1.15
S004	63.57	0.00	1.83	1.02	9.94	22.21	0.00	0.12	0.00	1.30
S005	62.88	0.00	1.52	1.01	10.09	22.86	0.00	0.31	0.00	1.34

A3 Are «caprocks» safe seals for CO_2?

J. Pironon[a], G Hubert[a], J. Delay[b], A. Vinsot[b], O. Bildstein[c], M. Jullien[c], P. Chiquet[d,e], D. Broseta[e], V. Lagneau[f]

[a] INPL (Images), Nancy Université, CNRS, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
[b] ANDRA, Laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne, 55290 Bure, France
[c] CEA-Cadarache, 13108 St Paul-lez-Durance, France
[d] TOTAL, CSTJF, Avenue Larribau, 64018 Pau, France
[e] LFC, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP 1155, 64013 Pau, France
[f] Centre de Géosciences, École des Mines de Paris, 77305 Fontainebleau Cedex, France

Geotechnologien Science Report, 9, pp. 166-177, 2007.

Introduction

The constant increase of carbon dioxide in the atmosphere is regarded as being the principal cause of the current global warming (Fluteau, 2003). Geological sequestration seems to be one of the key solutions to reduce the increase of greenhouse gases (of which CO_2 is one) in the atmosphere (Jean-Baptiste and Ducroux, 2003; Little et al., 2004). A potential CO_2 reservoir must fulfil several conditions: the storage capacities must be sufficiently high, the reservoir must keep its integrity for several hundreds or thousands of years, the reservoir must have a low environmental impact and also needs to be economically viable and conform to contemporary laws and regulations (Bachu, 2002; IEA, 2001). Two main options have been proposed to store CO_2 in deep geological formations: i) saline aquifers, which represent the greatest storage capacity in the long-term, demonstrated at Sleipner (IEA, 2001; Kongsjorden et al., 1997; Torp and Gale, 2004), ii) depleted hydrocarbon reservoirs, where CO_2 injection can be associated with enhanced oil/gas recovery, as in the Weyburn site (Canada) (Emberley et al., 2004).

CO2 can be trapped in three different forms (Hitchon, 1996): (1) as a supercritical phase (hydrodynamic trapping); (2) dissolved in pore water (trapping by solubility); (3) by carbonate precipitation (mineralogical trapping) (Xu et al., 2000; Emberley et al., 2004, IPCC, 2005; Gale, 2004). CO_2 storage is generally expected to take place at depths below 800m, where the ambient pressures and temperatures will usually result in CO_2 being in a liquid or supercritical state. Under these conditions, the density of CO_2 will range from 50 to 80% of the density of water and the injected CO_2 will rise buoyantly to the top of the reservoir

structure and accumulate beneath the caprock, a low-permeable and porous material saturated with brine. Vertical movement of CO_2 may result in driving forces, including diffusion, buoyancy and regional hydraulic gradient. Storage safety is thus limited by the caprock's ability to retain the trapped CO_2 over very long periods of time. CO_2 leakage processes through the caprock must be evaluated prior to any CO_2 storage project.

Several origins for caprock failure in presence of CO_2 can be listed:
- CO_2 diffusion through the caprock formation,
- Capillary breakthrough via a permeable path (pore network or pre-existing or created microcracks) through the caprock,
- Leakage of CO_2 through cracks created by hydraulic fracturing during the injection,
- Creation of new flow paths by dilatancy of the cap rock induced by overpressure,
- Chemical alteration of the mineralogical assemblage of the caprock formation,
- Migration of CO_2 through pre-existing fractures re-opened by chemical alteration of the mineral filling.

In addition to these "natural" pathways, "anthropogenic" pathways such as existing boreholes must be considered. Carey et al. (2005) described alteration at the seal-wellbore interface after samples of cement and shales were recovered from a well used in a long-term CO_2 enhanced oil recovery operation during 30 years (SACROC unit, Permian Basin, Texas). There was evidence for CO_2 migration along the casing-cement and cement-shale interfaces, marked by precipitation of polymorphs of calcium carbonate (calcite, aragonite and vaterite). Since transport of CO_2 through "anthropogenic" pathways may be of the order of tens to hundreds of years, natural pathways can lead to very slow transport on timescales of tens of thousands of years (Celia and Bachu, 2002, Savage et al., 2003). For example, Lindeberg and Bergmo (2003) simulated the behaviour of CO_2 injected into an underground aquifer. They concluded i) that the long-term fate of CO_2 in a reservoir will depend on the topography of the cap rock, ii) most of the CO_2 should dissolve in the brine between 5 000 and 50 000 years, iii) and CO_2 should reach the surface after molecular diffusion through a capillary seal of 700 m in depth after more than 500 000 years. The time for CO_2 dissolution into the brine of the reservoir should be shorter, on the order of hundreds of years taking into account convective mixing rather than pure diffusion (Ennis-King and Patterson, 2005). Diffusion will not have real climatic impact at a time-scale shorter than the long ice-age cycle (100 000 years). The future sites of CO_2 storage must be monitored, in particular via seismic 3D, which is an essential tool to understand the evolution of the CO_2 plume in the reservoir (Arts et al., 2004). A leak of a CO_2-rich fluid towards the outside of the reservoir can have dramatic consequences on the environment and human beings (Wang and Jaffe, 2004).

The study of integrity of caprocks is the objective of the Geocarbone-Intégrité programme supported by the French National Research Agency (ANR-05-CO_2-006), which brings together eleven partners from academia and industry. All are involved in the different topics listed above. Only capillary breakthrough, chemical alteration and migration through fractures will be discussed in this paper

Characterisation of the caprock

Efficient caprocks overlying reservoirs are usually composed of salt or clay formations. Clay formation is the target of the Geocarbone-Intégrité programme considering a possible CO_2 storage site in the Dogger limestones of the central Paris basin at Saint-Martin de Bossenay. The limestones are locally oil reservoirs or aquifers.
Such low permeability rocks are well known in France, because they are considered to be good candidates for nuclear waste storage. Because of the small size of their pores, their raised tortuosity, their important specific surface and their high polarity, the clay materials exhibit very good containment properties (Jullien et al., 2005). Of course, CO_2 cannot be compared to nuclear wastes, but a good scientific approach to the integrity of seals must take into account the experience acquired over more than 20 years on clay formations by the community involved in nuclear waste storage.
Since 1999, the French National Radioactive Waste Management Agency (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs – Andra) has been constructing an underground test facility to study the feasibility of a radioactive waste disposal in the Jurassic-age Callovo-Oxfordian argillites. The geological formation under consideration is a 130-m-thick layer of argillaceous rocks that lies between about 420 and 550 m below the surface and is probably the best caprock-equivalent based on its homogeneity and lateral extension through the Paris basin.

The main objective of the research is to characterize the confining properties of the argillaceous rock through in situ water and gas hydrogeological tests, chemical measurements and diffusion experiments. In order to achieve this goal, a fundamental understanding of the geoscientific properties and processes that govern geological isolation in clay-rich rocks has been acquired. This understanding includes both the host rocks at the laboratory site and the regional geological context.
From 1994 to 2003, the mapping survey and borehole drilling work performed in a sector covering several hundreds of square kilometers made it possible to identify the properties of sedimentary formations over a thickness of approximately 700 m including the Callovo-Oxfordian formation (Delay et al, 2007a). The surveying process was very significantly

refined on-site (Meuse/Haute-Marne underground research laboratory construction site) through a series of directional boreholes whose purpose was to identify the petrophysical and hydrogeological properties and variability of the Callovo-Oxfordian formation.
In 2004, Andra started a new phase of its experimental programme in the drifts of the Underground Research Laboratory (URL) (Delay et al, 2007b). The Laboratory consists of two shafts, an experimental drift at 445 m depth and a set of technical and experimental drifts at the main level at 490 m depth (Figure 1).

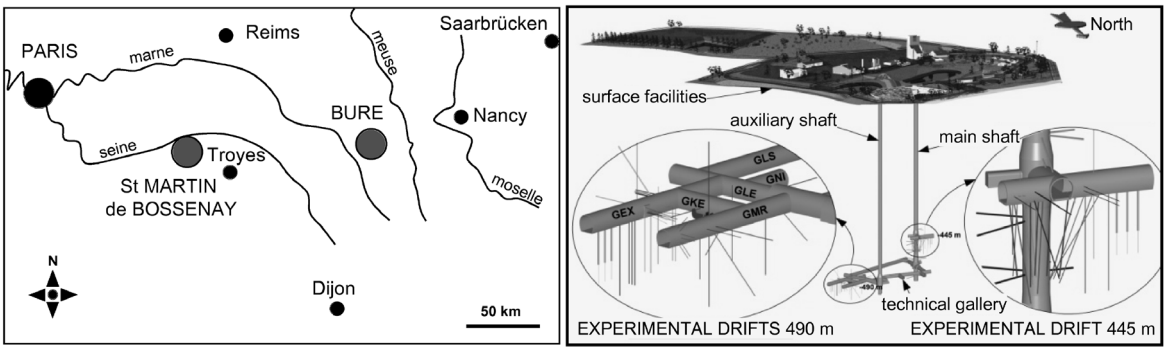

Figure 1: Left: location of Saint-Martin de Bossenay area and the Underground Research Laboratory of Meuse/Haute-Marne at Bure. Right: general layout drawing of the Meuse/Haute-Marne URL drifts.

Containment capability comes from the specific physical characteristics of the rock and the physico-chemical characteristics of the interstitial fluids and their interaction with the rock. The fundamental physical characteristic is permeability. The results obtained from measurements carried out on samples, as well as through a series of tests carried out in deep boreholes from the surface and short boreholes from the experimentation drift at 445-m depth, are coherent, although the methods and investigation scales are different. At the scale of the laboratory site, permeability is below 10^{-12} ms^{-1} over the entire thickness of the argillaceous formation, with a minimum value estimated at 10^{-14} ms^{-1} (Delay et al., 2006). The chemical characteristics of the interstitial fluids condition the mobility of the various radionuclides likely to be found in the natural environment. The studies focus on knowledge of the geochemistry of the interstitial fluids in equilibrium with the minerals in the rock and on the diffusion and retention capabilities of the radionuclides.

During the seven years of construction work and scientific experiments, more than 180 boreholes have been drilled. They are almost all equipped with various types of completions. Currently more than 1800 transducers and scientific probes are continuously monitored on-line. Some geochemical equipment is remotely operated through the internal net.

The mineralogy of the argillites has been determined using FTIR, X-ray diffraction (XRD), DTA, gas adsorption, Scanning electron microscopy (SEM) coupled to an energy-dispersion spectrometer (EDS) and TEM. The mineralogical comparison between one sample originating from the RIO carbonate rich level of the Callovo-Oxfordian argillites of Bure and three samples of the same geological formation at Saint-Martin de Bossenay shows good agreement in terms of mineral content and relative proportion (Figure 2). A detailed description of mineralogical data of the Callovo-Oxfordian formation around Bure based on numerous sample analyses can be found in Andra (2005). This geological layer shows a remarkable homogeneity over long distances in terms of mineral composition: carbonates (calcite), clays (interstratified illite/smectite and illite), and quartz. The experience of the URL can be easily transferred to the study of the caprock at Saint-Martin de Bossenay.



Figure 2: Mineralogical comparison between Callovo-Oxfordian argillites from Saint-Martin de Bossenay (SMB) and one sample of the RIO carbonate rich level from the Underground Research Laboratory of Bure.

Geochemical and geomechanical reactivity

The experimental studies aim at gaining knowledge of the processes that govern geological isolation and determining the controlling parameters of these processes in order to assess the long-term sequestration of CO_2. The experiments mainly focus on the confinement properties of the caprock argillites described above and on the mechanisms by which CO_2 might leak and escape from the depleted oil reservoir or the saline aquifer. To investigate the geochemical reactivity two main types of experiments were designed to explore the two key scenarios of the performance and safety assessment: batch systems to look at the geochemical reactivity of CO_2 (in dissolved and in supercritical form) with the mineral assemblage of the caprock, and percolation systems to look at reactive flow of supercritical CO_2 ($CO_{2\text{-}SC}$) through chemically or mechanically activated fractures.

The operating mode for the batch experiments is to start reactivity experiments with an initial water composition as close as possible to the formation brine or a composition at equilibrium with the mineral assemblage. This water composition is then modified to match the expected conditions after CO_2 injection: equilibration with CO_2 gas or $CO_{2\text{-}SC}$. For the batch experiments performed at the CEA in Cadarache with the SMB samples, the rock samples are crushed and reduced to powder (< 500 □m), to maximize the reactive specific surface, and then placed into a titanium autoclave where fluids are maintained at constant temperature and pressure. The initial water was synthesised from the composition given by Azaroual et al. (1997). Four sets of experiments were systematically carried out: SMB with brine, SMB with brine acidified with $CO_{2(g)}$, SMB with dry $CO_{2\text{-}SC}$, and SMB with brine and $CO_{2\text{-}SC}$. The pressure was maintained at 150 bars during 30/90 days and two temperatures were chosen for the experiments: 80°C which is the temperature at the depth of the caprock at SMB, and 150°C which allows for an activation of slow reactions in order to extrapolate results for the long term assessment of the caprock reactivity. For each of the tests, three replicates of brine were analysed before and after reaction by inducted coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES). Preliminary results show that the reactivity of minerals with dry $CO_{2\text{-}SC}$ is not significant (this result has to be confirmed, see Regnault et al., 2005). In contrast, significant changes were found when brine was present, resulting in a destabilisation of clay minerals and precipitation of calcium sulfates and carbonates.

The same kind of experiments were carried out with pure homoionic Ca-Montmorillonite and with Bure claystone at INPL-Nancy. In this case, the crushed samples were placed into small gold capsule cells together with the brine and dry CO_2 ice. The conditions of the experiment were similar to those described above. Different solutions were used: brine which was previously equilibrated during one week with the powder, the same brine acidified with $CO_{2(g)}$, with $CO_{2\text{-}SC}$. A series of experiments are performed at a pressure of 150 bars and a temperature of 80°C and 150°C during two and six months. First results on the aging of Ca-Montmorillonite at 150°C in the presence of aqueous brine show dissolution and recrystallization of Ca-Na-Montmorillonite with a decrease of the interlayer charge and an increase of the Al content in the octahedral layer associated with iron oxide and silica precipitation.

For the second type of experiments original devices were designed at the CEA in Cadarache (Figure 3) and at INPL in Nancy to investigate the percolation of $CO_{2\text{-}SC}$ through fractured or non-fractured samples respectively. The device developed at the CEA is composed of a triaxial confinement cell with a series of injection pumps for CO_2. The mechanical integrity of the fractured sample is assured by the counter-pressure exerted by a confining fluid on the

protective tube containing the sample. At the moment, the devices are in a testing phase. In parallel, geomechanical characterisations are also performed to determine the deformation properties of the caprock (elastic properties, fracturing strength, …). In order to evaluate the damage caused by geochemical alteration this type of characterization is also planned for pristine caprock plugs and for plugs that underwent degradation due to interaction with CO_{2-SC} and brine.

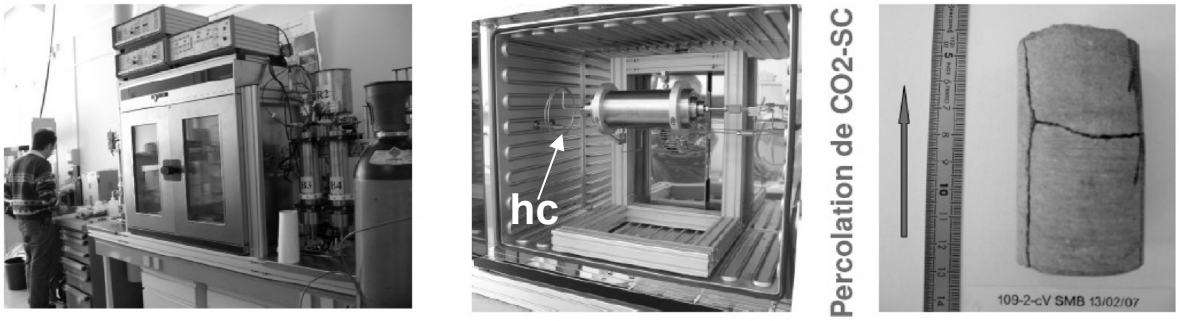

Figure 3: Triaxial percolation cell for reactive CO_{2-SC} flow-through experiments at the CEA Cadarache. The oven (left picture) containing the experimental cell (in the middle) allows for complete temperature control. CO_2 gas is injected with a series of pumps (at the left and right of the oven), which maintain the pressure inside the cell. CO_2 becomes supercritical due to temperature increase in the heating coil (hc). It then reacts with the fractured sample inside the cell (right picture).

Geochemical simulations

Geochemical models were developed to simulate the batch experiments. These models have been subsequently extrapolated in time and space to simulate the long term behaviour of the caprock in contact with large quantities of CO_2. The simulations presented here have been carried out using the geochemical speciation code CHESS, and its companion coupled hydrodynamics and reactions code HYTEC, both developed at the Ecole des Mines de Paris (van der Lee et al, 2002, 2003, see Le Gallo et al., this issue).

Simulation of Batch Experiments

A model SMB rock sample was prepared based on mineralogical observations (Table 1). Calcite and anhydrite are considered at equilibrium, but all other mineral reactions are kinetically controlled. This paper focuses on reactions with the reservoir-like water equilibrated with supercritical CO_2 at 80°C-160 bar ($[CO_{2(aq)}]$=0.997 molal, see fluid composition Table 2): a three-month long simulation has been carried out, with 1.25 g of rock

in contact with 50 ml of solution in open system (an excess supercritical CO_2 maintaining the aqueous CO_2 concentration).

The low initial pH induces complete dissolution of the calcite and prevents the precipitation of dolomite. The silicate system, with slower kinetic rates, starts reacting but remains far from equilibrium. The reactions are characterised by dissolution of illite and Ca-montmorillonite and precipitation of kaolinite and quartz (of the order of -0.2% for Ca-montmorillonite and +1.1% for kaolinite). The excess dissolved calcium and magnesium stays in solution, as the carbonates are still under-saturated.

Table 1: mineralogy of the model SMB rock sample (in g).

Calcite	1.250
Quartz	0.250
Ca-Montmorillonite	0.625
Siderite	0.125
Pyrite	0.050
Kaolinite	0.075
Illite	0.050
Anhydrite	0.075

Table 2: sample properties of the reacting fluids(concentrations are total dissolved species in mmolal, temperature = 80°C). Other components (Mg, Ca, Fe, Al, …) are not reported here.

pH	3.4
Cl-	321
Na+	266
Total dissolved CO2	999

More long-term batch reactions have been simulated. On longer time scales, the silicate system continues its evolution, with a succession of reaction paths (Figure 4A). The reaction path starts with the dissolution of illite and Ca-montmorillonite associated with the precipitation of kaolinite and a slow precipitation of quartz (t=0 to 16 y). The very slow precipitation of quartz cannot control all the dissolved silica produced by the dissolution of illite. When the build-up in silica is sufficient, the reaction path changes into illite dissolution with associated precipitation of Ca-montmorillonite, kaolinite and quartz (t=16 to 300 y). At t=300 y, the illite is nearly completely dissolved, its reactive surface and reaction rate drops, and it ceases to control the dissolved aluminium. A third reaction path starts, with the dissolution of Ca-montmorillonite and precipitation of kaolinite and quartz, until the

exhaustion of the Ca-montmorillonite (t=300 y to 32 ky). At 14 ky, the build-up in calcium and magnesium is enough to allow the precipitation of dolomite.

Coupled reactions and transport

Taking the batch simulations further, the chemical problem has been transposed into a reactive transport setting: contact between a CO_2-rich reservoir and a cap-rock. The chemistry of the cap-rock is identical to the batch samples, with an initially equilibrated interstitial fluid. Several configurations have been tested: 1D diffusive transport at the interface, weak upward advective transport to simulate a pressure gradient due to the buoyancy of CO_2, and 2D heterogeneous geometry with explicit fracturing. Note that the system was considered single (water and dissolved CO_2) phase.

Results from the 1D diffusive (and slow advection) simulations show a very slow progression of a reacting front on a 1000 y timescale (Figure 4B). The reaction fronts for calcite and dolomite are very slow, and are not expected to markedly modify the caprock properties. Due to the slow kinetics, the silicates do not display reaction fronts: the reactions occur slowly, on a longer range, with an even lower impact on porosity.

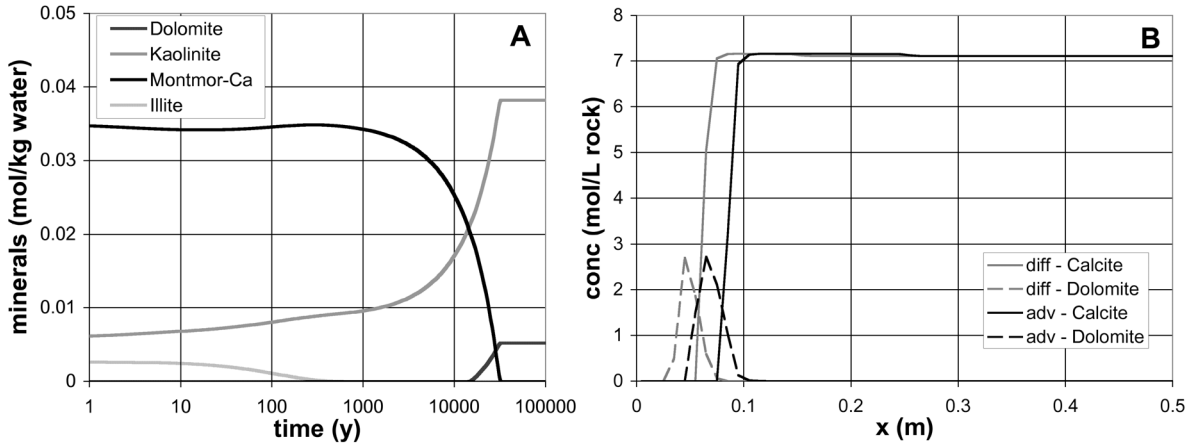

Figure 4: A: Calculated mineral evolution in the extended supercritical CO_2 batch experiment: illite dissolves throughout the evolution, with precipitation of kaolinite, dolomite appears after 10 ky. B: Calculated profiles at time 1000 y of degradation of the caprock due to CO_2-rich fluid progression, diffusive and slightly advective cases. The velocity of the reacting front displacement is very slow and no real degradation of the caprock properties is expected

However, heterogeneities can strongly enhance the impact on the caprock, by concentrating the reactions on smaller spatial ranges. The presence of fractures has thus been tested, both by explicit vertical fractures in 2D simulations and by using 1D double porosity models. Fractures are initially filled with calcite, with permeabilities initially three orders of magnitude

larger than in the caprock. In both cases, the simulation results display a faster velocity inside the fracture (succession of calcite-dolomite fronts). Moreover, the rapid advancement of aggressive water inside the fracture has an impact on the caprock in the vicinity of the fracture (Figure 5), with enhanced reactions as far as the reaction front inside the fracture; on the other hand, the reacting fronts far from the fracture are very slow (similar to 1D advective simulation).

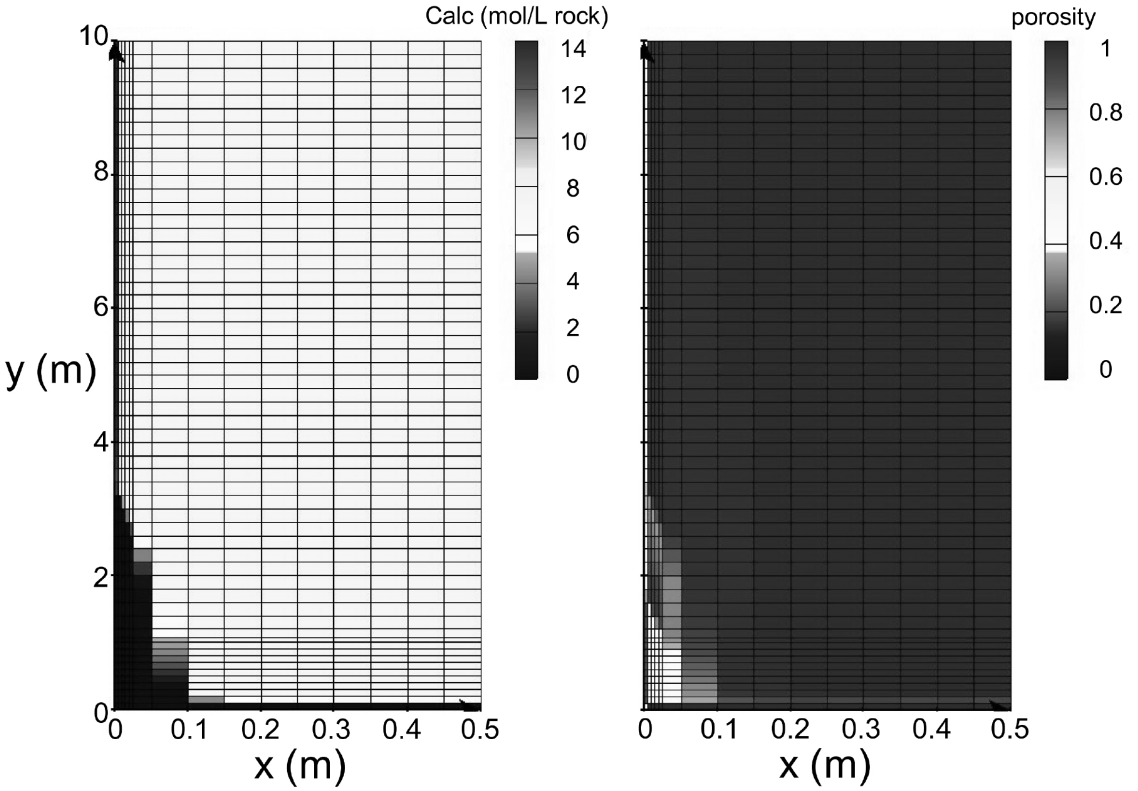

Figure 5: Effect of a discrete heterogeneity on the simulation. left: calcite fronts inside and in the vicinity of a fracture (first column of cells on the left). right: porosity increase (%) in the vicinity of the fracture. Note: the x-scale is enlarged for better reading.

The presence of a fracture thus canalizes the reactions along the fracture (calcite, dolomite), with an effect on the close vicinity of the fracture for all the mineralogy. The impact in terms of caprock integrity is predictable, with the dissolution of all the minerals inside the fracture, and an increase of 25% of the porosity in the vicinity of the fracture. However, the transformation of an observed mean mineralogical (and porosity) variation into permeability changes is not simple: these relations will have to be designed carefully, according to the local pore structure and its evolution.

Finally, it is essential to bear in mind that the important point is not the impact of the reactions on the mineralogy in itself, but the evolution of the CO_2 migration rate according to

the scenarios and the degradation of the caprock. Simulations are being carried out to quantify the fluxes of CO_2 on a medium scale (~10 m) according to several scenarios.

Capillary breakthrough

If CO_2 leakage can occur subsequent to the pressure build up and temperature decrease resulting from the CO_2 injection, via pre-existing or hydraulic or thermal newly formed fractures of the caprock, it may also occur by capillary breakthrough of the CO_2 phase.

In aquifers, there is no proven capillary barrier of the caprock with respect to CO_2, while in hydrocarbon reservoirs the initial capillary barrier is indeed proven, but with respect to hydrocarbons. As illustrated in the following image, this capillary barrier is an interfacial effect. In fact, caprocks are fine (usually clayey, but sometimes evaporitic) porous media imbibed with water (brine), most often at hydrostatic pressure. Breakthrough of CO_2 occurs, i.e., water is displaced by CO_2, when the radius of curvature of the water-CO_2 menisci (see Figure 6) reaches a characteristic pore radius R characteristic of the caprock structure. This corresponds to an excess pressure in the CO_2 phase (as compared to the water or hydrostatic pressure Pw) given by the Laplace law:

$$P_{CO_2} - P_w = P_{ce} = \gamma_{w,CO2} \cos(\theta) / R \qquad (1)$$

where $y_{w,CO2}$ is the interfacial tension between the water and CO_2 phases, and θ the contact angle (in water) of the rock substrate/water/CO_2 system. The caprock's capillary-sealing efficiency with respect to CO_2 is quantified by this excess pressure, which is nothing more than the capillary entry pressure Pce of CO_2 into the water-filled caprock; this pressure can itself be easily converted into a maximum height of stored CO_2, i.e., into a storage capacity.

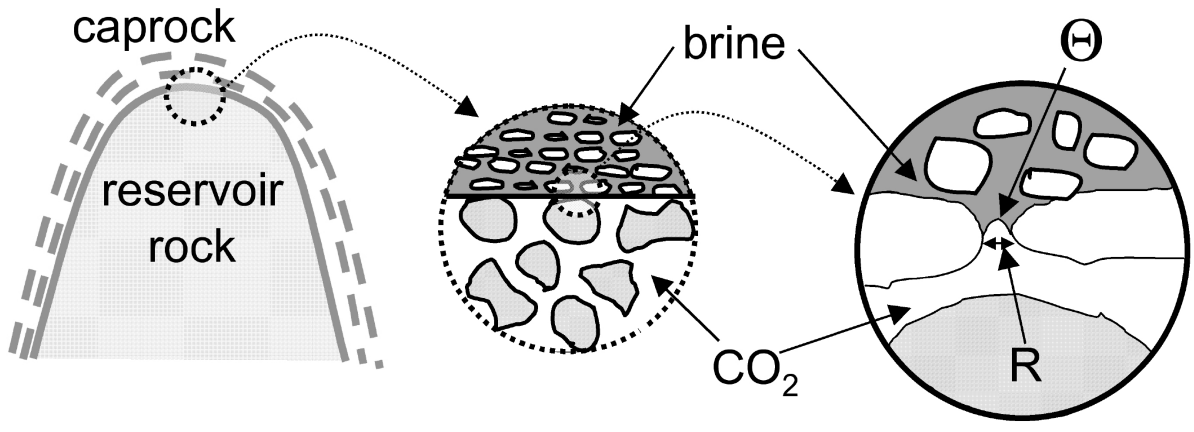

Figure 6: Schematic representation of the interfacial phenomena involved in capillary retention of CO2 (stored in the reservoir-rock) by the water-imbibed caprock.

From Equation (1) it is clearly apparent that a good capillary barrier is provided by a large enough water-CO_2 interfacial tension and a good water-wettability (i.e., a small enough

contact angle θ) of the caprock substrate. Those two properties have been examined under the conditions of CO_2 geological storage, i.e., at high pressures and temperatures.

Water-CO_2 interfacial tensions (IFTs) have been measured by the pendent drop technique in a temperature and pressure interval of 35-110°C and 50-450 bar. Perhaps the most interesting result from the point of view of CO_2 geological storage is that water-CO_2 IFT values are significant – above 20 mN/m – at high pressures and temperatures (Chiquet et al., 2007a,b).

On the other hand, contact angle measurements with planar substrates representative of caprock minerals, such as mica (representative of illite) and quartz, demonstrate that dense CO_2 has a detrimental effect on water-wettability. These measurements have been carried out at 35°C and in a pressure range of 10-110 bar using an optomechanical setup that allows the measurement of both the advancing and receding angles (in water) – only the latter is relevant here. The results, depicted in the following figure 7, indicate that CO_2 alters the water-wettability of mineral substrates: the alteration is more pronounced in the case of mica than in the case of quartz. One important cause of such wetability alteration is the decrease of brine pH that follows CO_2 dissolution. The pH decreases to values in the range of 3 at high pressure (> 80 bar) strongly reducing the surface negative charges carried by the mineral/brine interfaces, thus depressing the electrostatic interfacial repulsion between mineral/brine and brine/CO_2 interfaces.

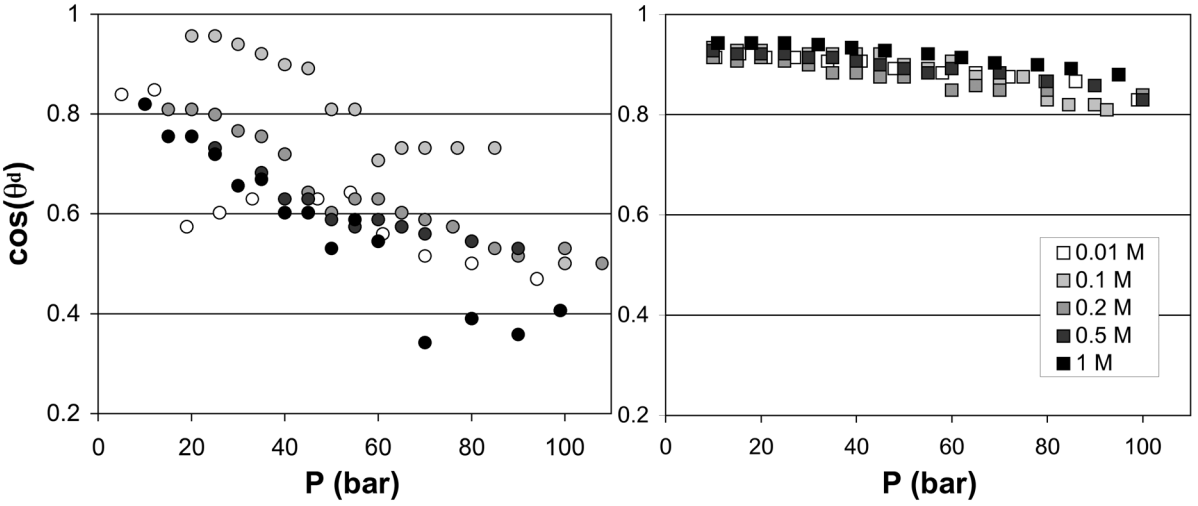

Figure 7: Contact angles corresponding to the drainage of the water phase by CO2 at 35°C as a function of pressure for mica (left) and quartz (right).

The low (but finite) values of water/CO_2 IFT and the alteration of water-wettability of caprock minerals by dense CO_2 are detrimental to CO_2 geological storage because they induce lower CO_2 breakthrough pressures across the caprock. A careful analysis of recent capillary

breakthrough experiments in both shaly (Hildenbrand et al., 2004) and evaporitic (Li et al., 2005) caprocks confirms this expectation: the apparent contact angles inferred from the breakthrough pressures are significantly above 0°, which is in line with the above observations of contact angles on model (planar) substrates under similar pressure conditions.

These results have an impact, not only for the safety of geological storage, but also for storage capacity: because of the differences in contact angles and interfacial tensions with water, CO_2 leaks more easily (i.e., at lower pressures) than hydrocarbon (e.g., CH_4) through a given caprock. This has to be taken into account when estimating the maximum CO_2 storage pressure and CO_2 storage capacity in depleted hydrocarbon reservoirs and deep saline aquifers.

The difference in wettability alteration observed with mica and quartz suggests that the various minerals behave differently in the presence of CO_2. One open question is the following: what caprock composition will prevent CO_2 capillary leakage? An answer to this question would be helpful in selecting storage sites. To answer that question, more research effort is needed in both experimental and modelling directions. Other minerals representative of shaly and evaporitic caprocks should be tested for their water-wettability alteration in presence of CO_2, and a model should be developed to describe the effects of CO_2 on the various interfacial forces involved in the wetting process. Another important question, not addressed here, is the CO_2 leakage rate when capillary breakthrough occurs: how does this rate compare to the "natural" leakage rate by diffusion through the caprock?

Conclusion

The recent results of the "ANR-Géocarbone intégrité" programme and literature data allow us to quantify the risk of caprock failure due to CO_2 injection. Table 3 summarizes and quantifies the risk of failure for each possible origin. Anthropogenic degradation of the caprock by drilling and building of injection and monitoring wells is probably the most important constraint on the long-term caprock integrity. Geomechanical degradation by pressure perturbation of the reservoir can create fracturing, dilatancy and possible capillary breakthrough. Chemical risk by alteration of minerals filling ancient fractures is probably more important than alteration of the mineral assemblage of the caprock. However, batch experiments show dissolution and recrystallisation that can modify the mechanical properties or the conditions of CO_2 transfer through the caprock. Caprock integrity will vary with respect to storage options. In the case of depleted oil/gas reservoirs, the pore pressure of the reservoir after injection will be weaker than the initial pore pressure before hydrocarbon production. Consequently the risks of capillary breakthrough, fracturing and dilatancy will be

weaker than for aquifers. On the other hand, CO_2 is frequently present in association with oil and gas and chemical reactions with the caprock have probably already occurred in the past. Injection in deep saline aquifers is more problematic for the integrity of the caprock that is essentially governed by the rate of CO_2 dissolution into brines or saline waters. Leakage by diffusion, for caprocks several hundred meters thick will probably only be significant after several hundred thousand years and does not represent a limitation for CO_2 storage.

Table 3: Quantification of the risk of caprock failure in the case of CO2 injection in deep saline aquifers and depleted oil/gas reservoirs. Risk is roughly proportional to the number of crosses (+).

Caprock failure	Diffusion	Capillary breakthrough	Well alteration	Fracturing	Dilatancy	Chemical alteration
Saline aquifer	+	++	+++++	++++	++++	+++
Depleted reservoir	+	+	+++++	+++	++	++

References:

Andra. 2005. Dossier 2005 Argile : Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse profonde. Rapport de synthèse. Décembre 2005. Andra, France (available at www.andra.fr).

Arts R., Eiken O., Chadwick A., Zweigel P., van der Meer L., and Zinszner B., (2004). Monitoring of CO_2 injected at Sleipner using time-lapse seismic data. Energy 29, 1383–1392.

Azaroual M, Fouillac C., and Matray J.M., (1997). Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, II. Activity of aqueous silica and solid silica polymorphs in deep solutions from the sedimentary Paris Basin, Chemical Geology, 140, 3-4, pp. 67-179.

Bachu S., 2002. Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change : road map for site selection using the transform of the geological space into the CO2 phase space. Energy Conversion and Management 43, 87-102.

Carey J.W., Wigand M., Chipera S., Woldegabriel G., Pawar R., Lichtner P.C., Wehner S., Raines M., and Guthrie G.D. (2005) Analysis of the wellbore seal at well 49-6 in the SACROC CO_2 Enhanced Oil Recovery Field, West Texas. American Geophysical Union, Fall Meeting, abstract #GC13A-1222.

Chiquet P., Broseta D., and Thibeau S. (2007a) Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. Geofluids 7, 112-122.

Chiquet P., Daridon JL, Broseta D., and Thibeau. S. (2007b) CO_2/water interfacial tensions under the pressure and temperature conditions of geological storage. Energy Conversion and Management 48, 736-744

Delay, J. Trouiller, A. and Lavanchy, J.M. (2006). Propriétés hydrodynamiques du Callovo-Oxfordien dans l'Est du bassin de Paris : comparaison des résultats obtenus selon différentes approches, C. R. Geosciences, 338(12-13) : 892-907.

Delay, J. Rebours, H. Vinsot, A. and Robin, P. (2007a). Scientific Investigation in deep wells at the Meuse/Haute-Marne underground research laboratory, northeastern France. Physics and Chemistry of the Earth, 32 (1-7), 42-57.

Delay, J. Vinsot, A. Krieguer, J.M., Rebours, H. and Armand, G. (2007b). Making of the underground scientific experimental programme at the Meuse/Haute-Marne underground research laboratory, North Eastern France. Physics and Chemistry of the Earth. 32 (1-7), 2-18.

Emberley S., Hutcheon I., Shevalier M., Durocher K., Gunter W.D., and Perkins E.H., (2004). Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO_2 storage at the Weyburn CO2-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. Energy 29, 1393–1401.

Ennis-King J. and Paterson L. (2005) Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. SPE Journal, 10 (3), 349-356.

Fluteau F., (2003). Earth dynamics and climate changes. C. R. Geoscience 335, 157–174.

Gale J., (2004). Geological storage of CO_2: what do we know, where are the gaps and what more needs to be done? Energy 29, 1329–1338.

Hitchon B., (1996). Aquifer disposal of carbon dioxide. Geoscience Publishing.

Hildenbrand A, Schlömer S, Krooss BM, and Littke R (2004) Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: comparative study with N_2, CO_2 and CH_4. Geofluids, 4, 61-80.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme, (2001). Putting carbon back into the ground.

IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage, (2005). Summary for policymakers.

Jean-Baptiste P., and Ducroux R., (2003). Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO_2 dans la lutte contre l'effet de serre. C. R. Geoscience 335, 611–625.

Jullien M., Raynal J., Kohler É., and Bildstein O., (2005). Physicochemical reactivity in clay-rich materials : tools for safety assessment. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, 60, No. 1, 107–120.

Kongsjorden H., Kårstad O., and Torp T. A., (1997). Saline aquifer storage of carbon dioxide in the Sleipner project. Waste Management 17, No. 5/6, 303–308.

Li S, Dong M, Li Z, Huang S, Qing H, and Nickel E (2005) Gas breakthrough pressure for hydrocarbon reservoir seal rock: implications for the security of long-term CO_2 storage in the Weyburn field. Geofluids, 5, 326-334.

Lindeberg, E. and P. Bergmo, (2003) The long-term fate of CO_2 injected into an aquifer. Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 1–4 October 2002, Kyoto, Japan, Pergamon, v.I, 489–494.

Little K., Lang S.C., and Payenberg T. H.D., (2004). CO_2 geological storage : a review of the various storage methods and their status within Australia.

Regnault O., Lagneau V., Catalette H., and Schneider H., (2005). Etude expérimentale de la réactivité du CO_2 supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique du CO_2. C. R. Geoscience 337, pp. 1331-1339.

Savage D, Maul P R, Benbow S J and Stenhouse, M. (2003) The assessment of the long-term fate of carbon dioxide in geological systems. In Coping with Climate Change, 25-27 March 2003. Geological Society of London Online Extended Abstracts.

Torp T. A., and Gale J., (2004). Demonstrating storage of CO_2 in geological reservoirs : the Sleipner and SACS projects. Energy 29, 1361–1369.

van der Lee J., De Windt L., Lagneau V. and Goblet P. (2002) “Presentation and application of the reactive transport code HYTEC”, Computational Methods in Water Resources, 1, 599-606.

van der Lee J., De Windt L., Lagneau V. and Goblet P. (2003) “Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC”, Computers and Geosciences, 29, 265-275.

Wang F., and Jaffe P.R., (2004). Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO_2 releases from deep formations; Effect of dissolution kinetics. Energy Conversion and Management 45 (18-19), 2833–2848.

Xu, T, J. A. Apps, and K. Pruess, (2000) Analysis of mineral trapping for CO_2 disposal in deep aquifers, Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-47315, Berkeley, California, 106 pp.

A4 Experimental ageing of oolitic limestones under CO_2 storage conditions. Petrographical and chemical evidences.

J. Sterpenich[a], J. Sausse[a], J. Pironon[a], A. Géhin[a], G. Hubert[a], E. Perfetti[a,c], D. Grgic[b]

[a] Nancy Université, CNRS, UMR G2R , BP239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy France

[b] Laboratoire Environnement, Géomécanique et Ouvrages, Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy, Rue du Doyen Marcel Roubault, B.P. 40, 54501Vandoeuvre-lès-Nancy, France

[c] Present address: IFP Innovation Energie Environnement, 1 et 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-Mamaison Cedex France

Chemical Geology, en révision.

Abstract

The reactivity of an oolitic limestone in contact with CO_2 was investigated on core samples in a 2 l batch reactor. Three types of experiments were conducted on wet samples at 150 bar of gas pressure and 80°C in the presence of 1) supercritical CO_2 and pre-equilibrated saline solution, 2) supercritical CO_2 without aqueous solution and 3) N_2 and pre-equilibrated saline solution. Microscopic observations using optical and electronic microscopy showed little evidence of transformations although some dissolution/precipitation patterns were suspected in all experiments. Similarly, results from Hg porosity measurements, mechanical behaviour and velocity of ultrasonic waves were also slightly modified after experiments. Statistical image analysis of interoolite porosity measurements recorded by confocal scanning laser microscopy showed slight modifications of the pore distribution, connectivity and roughness in the case of the first experiment carried out with aqueous solution and CO_2. Such observations are in good agreement with water analyses and thermodynamic simulations which predict high limestone stability with calcite dissolution of < 1% in mass. This study confirms that massive calcite dissolution is not possible since CO_2 pressure and pH exert opposing effects on calcite stability. The low impact of dry supercritical CO_2 on calcite dissolution was also demonstrated.

Keywords: CO_2 storage, Oolitic limestone, Reactivity, Thermodynamics, Experimental ageing

1. Introduction

Carbon dioxide arising from the burning of fossil fuels has been extensively emitted to the atmosphere for several decades. Large amounts of this greenhouse gas are released very rapidly in comparison with the kinetics of geological processes able to regulate its atmospheric concentration. The increase of CO_2 content plays a role in numerous and complex phenomena involving climate regulation. As a result, global circulation models predict global warming involving increased rainfall and sea level rise in the near future. Among the various options envisaged to reduce CO_2 emissions to the atmosphere, geological sequestration is a solution presenting several advantages such as a possible rapid development and exploitation as well as huge potentially available storage volumes. The possible candidates for CO_2 sequestration into the subsurface are for the major ones coal beds, depleted hydrocarbon reservoirs and saline aquifers (Holloway, 1997). The latter would provide the highest capacities (400 to 10 000 Gt of CO_2 from International Energy Agency Greenhouse Gas IEA GHG statistics in 2004) in terms of storable volumes (Gunter et al., 1996; Bachu and Adams, 2003) and the economic viability has already been demonstrated (Holloway, 2005).

However, before proceeding, it has to be demonstrated that no leakage can occur through fractured seals or existing wells and that, once injected, gases will be trapped for at least several centuries. The feasibility of CO_2 storage can be demonstrated in different ways and on different scales: laboratory experiments, numerical simulation, on-site monitoring. At present, most of the studies are devoted to conceptual models of CO_2 injection (e.g., Gunter et al., 2000; Xu et al., 2004a, b; Gaus et al., 2005; Lagneau et al., 2005; Xu et al., 2005; Xu et al., 2006a, b; Zerai et al., 2006; Andre et al., 2007; Audigane et al., 2007; Bickle et al., 2007) in detrital formations or in limestones. Published studies from experimental simulations in the laboratory are limited in number and mainly concern the reactivity of sandstones (Rosenbauer et al., 2005; Bertier et al., 2006; Sterpenich et al., 2006). Izgec et al. (2006), focussing on hydrodynamic aspects, performed experimental and numerical simulation of CO_2 injection into limestones. Noiriel et al. (2004) studied the behaviour of a limestone during percolation of CO_2 saturated water but at a low CO_2 pressure.

Thus, numerical simulations coupling transport with chemical reactions need more experimental data to better predict the evolution of the system: high temperature and pressure effects on the water-mineral equilibrium, gas effect on the dissolution/precipitation of minerals, gas solubilities in saline waters and multiphase flow are incompletely known and represent the main limitations to hydrogeochemical simulations that require validation.

As potential location for CO_2 sequestration in France, the Paris Basin consists of a stack of sedimentary rocks, some of which are clay rich and play the role of cap rocks (Lias, Callovo-Oxfordian levels); others have a sufficiently high porosity to allow the storage of large amounts of gases (Dogger, Trias levels). Both sandstones and oolitic limestones dated from the Trias to the Dogger are the best candidates for CO_2 storage because of their high porosity and permeability (ϕ = 20 and 13%, K = 20×10^{-6} and 5×10^{-6} $m.s^{-1}$, respectively; Lagneau et al., 2005). The present salinity of groundwater of the Keuper Chaunoy sandstones at the deepest part of the Paris basin in the East is around 110 $g.l^{-1}$ (Worden et al., 1999; Gonçalvès et al., 2004), whereas the water salinity of the Dogger limestones in contact with the Callovo-Oxfordian levels is around 2 $g.l^{-1}$ (Lavastre et al.; 2005, André et al., 2007) and is more favourable to CO_2 solubilisation. The depths of the aquifers in the centre of the Paris basin are around 1500 m for the oolitic limestones and 2400 m for the sandstones and are highly suitable for storage of CO_2 under supercritical conditions (depth > 800 m), thus optimising the storable quantity.

CO_2 injection in such reservoirs will induce CO_2 solubilisation in water and possible chemical reactions (dissolution/precipitation) leading to porosity and permeability variations. In order to quantify the effect of CO_2 injection on reservoir properties, we performed experimental studies under pressure and temperature conditions similar to those expected during storage. We developed a batch reactor named "IMAGES" (Innovation pour la MAîtrise des Gaz à Effet de Serre) in which experiments were performed at 80°C and 150 bar on core samples (Lavoux oolitic limestone) submitted to three different sets of conditions over a period of one month. Experiments were carried out with supercritical CO_2 in dry or aqueous media simulating different zones of the reservoir affected by CO_2 injection. The zone close to injection well is dry due to the sweeping effect whereas water is more abundant distant from the injection point. An experimental simulation in which CO_2 is replaced by N_2 allows the quantification of CO_2 effect on the sample transformation.

Core samples were characterised before and after experiment by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), cathodoluminescence, porosimetry, mechanical tests and confocal scanning laser microscopy (CSLM).

This study was particularly focused on the petrophysical variations induced by CO_2 injection. The evolution of pore connectivity and roughness was followed and interpreted in terms of porosity and permeability variations leading to changes of storage capacity and injectivity. Moreover, dissolution/precipitation processes were analysed by following the course of the aqueous solution chemistry and micro/macro observations of the samples. They are discussed in terms of thermodynamic equilibria.

2. Materials and methods

2.1. Experimental apparatus and protocol

In order to quantify the effect of CO_2 injection on limestone reservoir properties, we performed experimental studies under pressures and temperatures representative of storage conditions. Batch experiments in the lab should be as representative as possible to natural systems. For this reason we developed the "IMAGES" batch reactor (volume 2 l) made of stainless steel 316SS (inert to CO_2) and connected with two pumps to allow the admission of liquid water and/or liquid CO_2 or other gases (Fig. 1). Two other valves allow gas injection (N_2) or gas release for pressure adjustment or for purging at the end of an experiment. The available temperature range is between 20 and 200°C and pressures of up to 350 bar can be achieved. The equipment allows external control and monitoring of pressure and temperature.

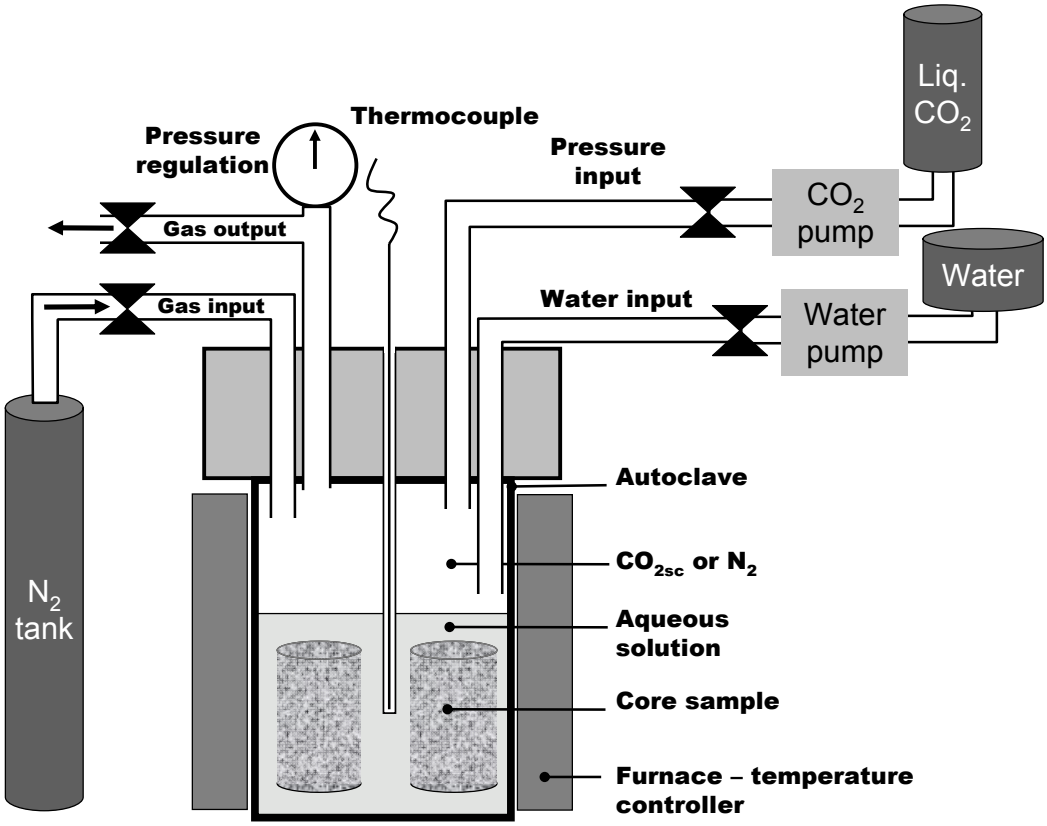

Figure 1: Sketch of the IMAGES batch reactor.

An aqueous solution was prepared by equilibrating demineralised water with a large excess of powdered Lavoux oolitic limestone (Table 1) at 80°C and atmospheric pressure for one week with a water/rock mass ratio of 10. Chemical equilibrium was considered to be attained when pH measurements of the solution showed a constant value. A plateau of pH (pH = 8.5) measured at 80°C was reached almost instantaneously after adding limestone and remained

constant to the end of the equilibration stage. The equilibrated solution was set at 80°C in order to avoid calcite dissolution due to an eventual drop in temperature. The solution was then immediately used for experiments with (exp-01 and exp-03) or without (exp-02) NaCl addition. Chemical composition was determined by wet chemistry for anions and induced coupled plasma emission spectrometry (ICP-ES) for major cations. Analyses were performed on the initial solution sampled at 80°C and after cooling at 20°C in order to be comparable with analyses of the solutions after ageing which can be sampled only at 20°C.

Table 1: Chemical composition of Lavoux limestone.

Weight %	Lavoux limestone
SiO_2	< 0.05
Al_2O_3	0.24*
Fe_2O_3	0.22 ± 0.01
MnO	0.010 ± 0.001
MgO	0.26*
CaO	54.9 ± 1.1
Na_2O	< 0.07
K_2O	< 0.05
TiO_2	0.01*
P_2O_5	< 0.015
Loss on ignition	43.48
Total	99.11

Major elements in weight percent were analysed by ICP-ES. * For Al_2O_3, MgO and TiO_2, the uncertainty > 25%.

For all experiments, in order to fill the pores, core samples (six cylindrical samples L10, L13, L15, L18, L19 and L21, Table 2) were immersed for a few minutes at 80°C in the solution previously equilibrated with the limestone. Comparison between the porosity evaluated by immersion (19.0 ± 0.4%) and porosity measured under vacuum (24.5 ± 1.3%) on the Lavoux limestone has shown that almost 80% of the pores were filled with water. After this step, the saturated samples were placed in the batch reactor. Three different conditions of ageing were tested in this study.

The first experiment (exp-01: limestone + aqueous solution + CO_2) investigated the static behaviour of the Lavoux limestone in contact with CO_2-brine saturated solution. It corresponded to the zone far from the injection well were fluid-rock interactions are supposed

to be the dominant process. The rock sample was immerged in an aqueous solution equilibrated with 4 $g.l^{-1}$ of NaCl at 80°C, with a confining pressure of 150 bar imposed by supercritical CO_2 injection. To reach the desired pressure, 50 bar of CO_2 were first injected at room temperature before warming at 80°C. One hour was necessary to reach the desired temperature. After warming, the pressure was adjusted during the first day of the experiment to counterbalance the CO_2 dissolution in water. The CO_2 pressure was increased by 1 to 2 bar per minute. The bulk water/rock mass ratio was 4 corresponding to 1245 g of solution in contact with two cylindrical samples L13 and L18 (Table 2) representing a total mass of 311.53 g. The goal of this one month experiment was to describe carbonate dissolution-precipitation patterns and test the reactive geochemical model.

Table 2: Description of core samples from Lavoux limestone used for experiments.

Experiment	exp 01 Water + CO_2 80°C 150 bar	exp 01 Water + CO_2 80°C 150 bar	exp 02 Dry CO_2 80°C 150 bar	exp 02 Dry CO_2 80°C 150 bar	exp 03 Water + N_2 80°C 150 bar	exp 03 Water + N_2 80°C 150 bar
Sample	L13	L18	L15	L19	L10	L21
Mass before experiment (g)	143.4	168.1	142.7	169.5	140.5	176.1
Diameter (cm)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Height (cm)	6.3	7.6	6.2	7.6	6.1	7.6

The second experiment (exp-02: limestone + dry supercritical CO_2) mimicked an injection of dry supercritical CO_2 in a water saturated reservoir such as would be carried out for geological CO_2 sequestration. It corresponded to the zone close to the injection well where sweeping phenomena (e.g. Motealleh and Bryant, 2007) would dry the host rock. In order to avoid halite precipitation limiting access of CO_2 to the reactive surface area of carbonates, NaCl was not added to the aqueous solution used to saturate the samples. We consider that NaCl does not interfere in the chemical reactions but only participates in CO_2 dissolution (salting out effect) and affects the pH and carbonation level of the solution. The difference of salinity in the experiments does not constitute a limitation for their inter-comparison since the weak salinity of exp 01 and 03 (4 $g\ l^{-1}$) leads to a global CO_2 solubility of 1.032 mol kg^{-1} in the saline solution which is close to the the CO_2 solubility in pure water at 80°C and 150 bar (1.047 mol kg^{-1}; Duan and Sun, 2003). Two cylindrical samples, L15 and L19 (Table 2), of total mass 312.27 g, were placed in the reactor. As for exp-01, 50 bar of CO_2 were injected at room temperature before warming at 80°C. After standing the one hour necessary to reach

the desired temperature, the pressure was adjusted at 150 bar. The wet samples remained in contact with supercritical CO_2 at 80°C and 150 bar during one month.

The third experiment (exp-03: limestone + aqueous solution + N_2) was equivalent to the first scenario but N_2 replaces CO_2. Two cylindrical samples, L10 and L21 (Table 2), representing a mass of 316.61 g were placed in the reactor with 1264 g of water, yielding a bulk water/rock mass ratio of 4. To reach the desired pressure, 110 bar of N_2 were first injected at room temperature before warming at 80°C. After the desired temperature was reached (ca.one hour), the N_2 pressure was adjusted at 150 bar within a few minutes. This one month experiment acted as a blank experiment in order to check the effect of CO_2 alone, without the effects of temperature and pressure.

All simulations were performed at a constant temperature of 80°C and a pressure of 150 bar. These pressure and temperature conditions are in good agreement with the storage conditions of a hypothetical CO_2 storage in the Dogger formations of the Paris basin at around 1500 m depth. The duration of the experiments was 1 month in order to avoid, as much as possible, the effect of kinetics. The duration of one month seems to be realistic to attain equilibrium considering a limestone dissolution rate of around 4.6×10^{-6} $mol.m^2.s^{-1}$ (deduced from the study of Alkattan et al., 1998) at 80°C and pH = 4.8 corresponding to a CO_2 pressure of 150 bar (see section 2.6).

Solid samples were collected after cooling by temperature drop induced by gas decompression. The cooling due to degassing lasted around 5 minutes and opening the reactor was possible after 15 minutes. Finally, the samples were collected 20 minutes after the end of the experiment. Aqueous solutions were collected in the same way and major elements were analysed. Weighing the samples was carried out after drying at 60°C for 1 hour.

2.2. Electron microscopy and cathodoluminescence

Morphological analysis of oolitic limestones was performed by scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S4800, the Service Commun d'Analyses, Nancy University). Images were acquired using secondary electron mode with a beam current of 5 µA, an acceleration voltage of 10 kV, under high vacuum (10^{-6} mbar). Core samples were also characterised before and after experiment by optical microscopy and cathodoluminescence (CL). Cold cathodoluminescence is highly sensitive to weak chemical variations of the oolites and calcite cements. Images were acquired using a Citl® equipment adapted to an Olympus® BX-50 microscope with a ×10 objective. A voltage of around 15 kV was fixed for an intensity of 500 µA.

2.3. Confocal scanning laser microscopy: data acquisition and treatment

Confocal scanning laser microscopy (CSLM) is a high resolution imaging technique with an horizontal resolution (x-y) of around 0.1 µm and a depth resolution (z) of around 0.3 µm. The principle is based on the rejection of the fluorescence emitted by planes out of the focus plane by a confocal hole placed before the photomultiplier (Fig. 2). The detected signal is the number of photons collected by the photomultiplier for a given range of wavenumbers.

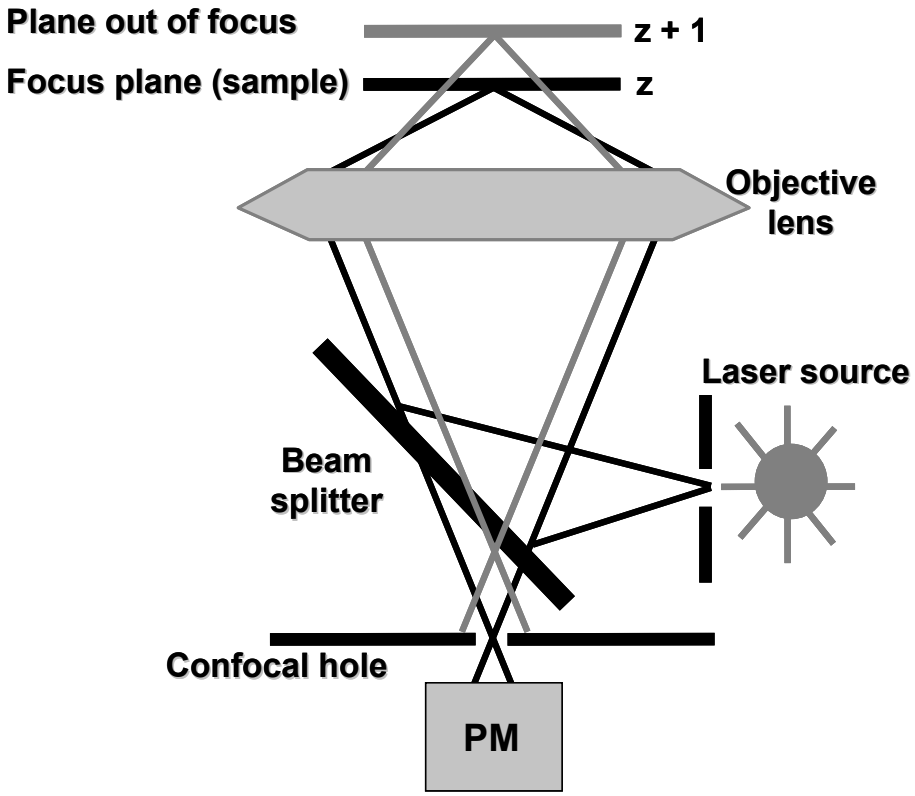

Figure 2: Principle of confocal scanning laser microscopy with rejection of the light emitted from planes out of focus. PM: photomultiplier.

The measurements were acquired on a Biorad Rainbow system mounted on a Nikon inverted microscope on the core sample after impregnation of the sample with a resin containing fluorescein (Uvitex, emission spectral range 400-600 nm). A polarizer was placed into the confocal head on the collected beam path. This drastically reduces image superimposition due to the double refringence effect of calcite. The incident radiation is produced by a blue diode at 405 nm and scanned over the sample to collect two-dimension images in the x-y plane. The fluorescence is collected at higher wavelengths than the incident radiation to produce the x-y fluorescence image using a long pass filter at 420 nm. The objective (Nikon Plan Fluor, 4×, N.A. 0.13) is used in order to obtain x-y 8 bit images (corresponding to 256 grey levels) from the thin sections with a resolution of 1024 x 1024 pixels. The low magnification is used to collect images (2.986 mm × 2.986 mm) of inter oolitic

porosity with a pixel size of 2.916 µm × 2.916 µm = 8.503 µm². Several images were collected to estimate the statistical porosity under the same analytical conditions on different areas of the sample.

Thin sections without impregnation were checked with the same procedure (×4 objective and excitation at 405 nm, same diode power, same gain and offset of the photomultiplier (PM)) and showed that carbonates (oolites and diagenetic calcites) only contribute slightly to the fluorescence of samples by self-fluorescence. Fluorescence is consequently mainly assigned to fluorescein labelled open pore space, i.e. induced fluorescence.

The treatment of CSLM pictures was as follows. A database of 60 CSLM pictures was studied. The pictures corresponded to two series of oolithic limestone sections observed before and after ageing (exp-01 and exp-03). Igor software (Wavemetrics©) was applied to threshold the images in order to eliminate the contribution of electronic noise (Pironon et al., 1998). Thresholding is used to separate the oolites and the porosity by sharing the pixels in two groups: pixels with grey levels below to the threshold value and pixels with grey levels above or equal to the threshold value. The final pixel grey level distribution corresponds to a bimodal sum of distribution of pixel grey levels of the background and the object. To avoid any subjective measurement bias and inconsistency due to a subjective nature of visual interpretation, a thresholding using the second derivative of the pixel grey level distribution function was used. Edges between oolites and porosity were detected using zero values of the second derivatives of the pixel grey levels distribution indicating the maxima of grey level gradient magnitude.

The initial pictures were then objectively binarised (Fig. 3a). The resulting black and white pixels of the binary image were counted and a first 2D bulk porosity was computed. A systematic and identical image analysis methodology was performed on the raw CSLM pictures. Several steps were then needed to extract the surface and morphologic parameters allowing a precise description of the limestone porosity. All the treatments were performed with Image J software (1.37 v, http://rsb.info.nih.gov/ij/, Abramoff et al., 2004) allowing analysis of the pore size distributions.

The black zones of images corresponding to porosity were statistically and morphometrically studied. This step excluded the pores that were truncated by the edges of the picture and could consequently produce bias in the morphometric analysis (Fig. 3b). Several geometrical parameters were derived from the morphometric analysis: the pore individual area, the width and height of the smallest rectangle enclosing the pore, the pore perimeter and Feret's diameter (longest distance between any two points along the selection boundary), as well as parameters that characterise the pore circularity (major and minor axis, orientation of major axis). Around 72 000 individual pores were detected on the 60 CSLM pictures. Various

classes of surface area of pores were observed in each picture and an important database of morphometric parameters was created and statistically treated.

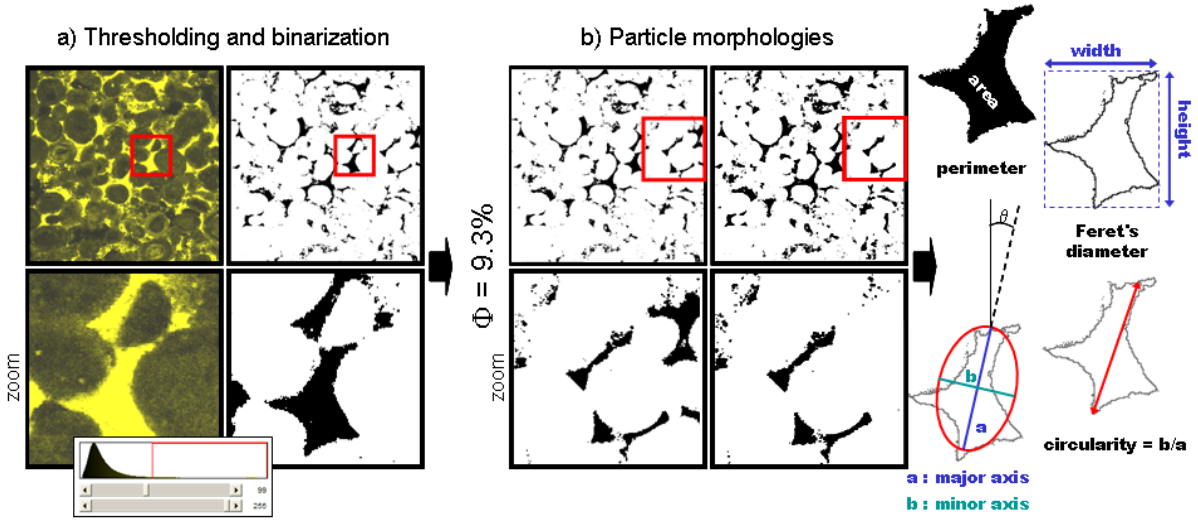

Figure 3: First steps of the image analysis methodology systematically performed on the whole CSLM pictures database. a) Binarization of the raw pictures (left) after threshold of the gray level pixel distribution after removing of the electronic noise. Based on the binarized images (right), a first 2D porosity is computed. Black and white areas correspond to the pore volume and matrix respectively. b) Exclusion of truncated particles on picture edges to prevent from bias and some illustrations on the main geometrical parameters deduced from the morphology automatic analysis (using Image J software). Pictures on the bottom correspond to a zoom of the square delimited area.

Each individual pore can be characterised by a specific morphology. For example, low circularity pores correspond to long anisotropic channels (pore throats between oolites, Fig. 4a) whereas low circularity pores define vuggy regular perimeters (pore bodies, Fig. 4). The analysis of the contribution of long anisotropic throats to the total porosity is then possible.
Such channels are crucial because they can drive the increase of the effective connection of pores in the rock and therefore its permeability. However, these long thin pores can be easily sealed during fluid-rock interactions and can also contribute to a decrease of the rock permeability. The objective of the pore throat analysis is to see if any difference is noticeable before and after the experiments. In order to give some quantitative characteristics of the pore morphology and to propose a classification of pores in two main categories (throats and bodies), the methods proposed by van den Berg et al. (2003) after Ehrlich et al. (1984), were used in this study. These authors proposed a technique of picture filtering corresponding to two erosion-dilatation cycles (Fig. 4a). The superimposition of the initial and final images after erosion-dilatation cycles clearly allows distinction of channelized pore throats between pore bodies and oolites. The subtraction of the two images gives the two types of porosity. In addition, the erosion-dilatation operation reveals the local roughness around the pore bodies.

The ratio *Z* between the pore throat body and the pore body areas gives the apparent connectivity of the porosity (van den Berg et al., 2003). The more numerous and long are the throats, the higher is the connectivity of the pores. The *Z* ratio gives the value of an apparent connectivity between the pores but does not really illustrate the microroughness which is mainly developed around the pore bodies. The pore roughness is an important parameter to estimate surface of exchange and it plays a prominent role on solid-solution reactivity and thus on permeability. An approach using the fractal concept was therefore used to quantify the microroughness around the pore bodies.

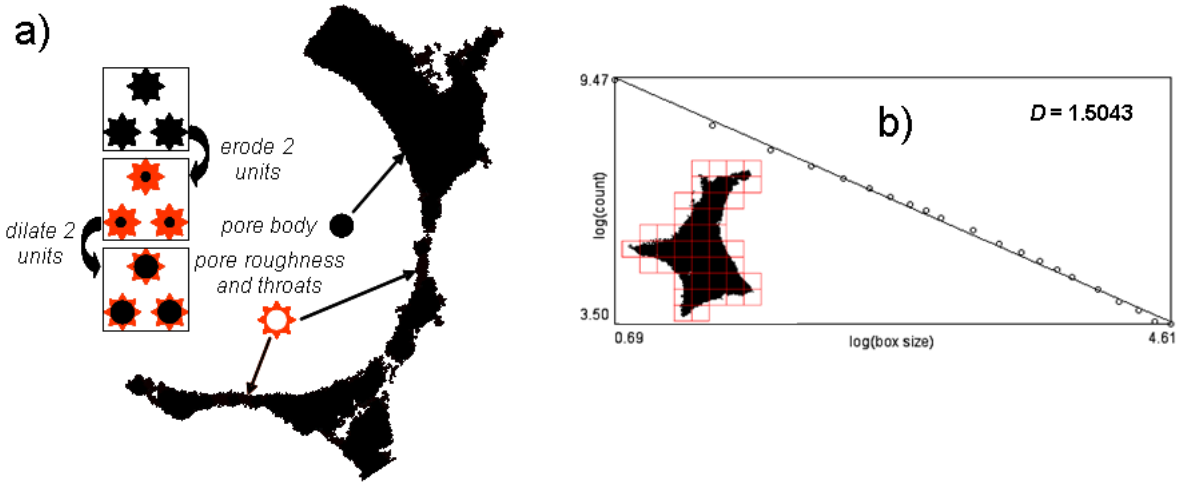

Figure 4: Definition of the two main types of porosity in binarized CSLM pictures. a) Cycles of erosion-dilatation (van den Berg et al., 2003) are performed on the picture resulting in the differentiation of the main vuggy pores (pore bodies: black pixels) and the more channelized ones (pore throats: red pixels). b) The roughness of pores is quantified using a fractal box counting methodology. A power law is defined between the size and the number of boxes needed to map the pores. The slope of the power law relationship defines the fractal dimension of the pores (D).

The methodology used is a classical box counting method (Li et al., 2003). *N* boxes of size δ are needed to totally map one pore particle (Fig. 4b). This numeration is performed for the whole pore particles in the CSLM pictures and for various sizes of boxes. Then a power law relationship is demonstrated linking the number *N* to the sizes δ of boxes:

$$N(\delta) \propto \delta^{-D} \quad (1)$$

Each object satisfying Eq. (1) is considered as fractal (Mandelbrot, 1985) and its fractal dimension corresponds to the value of exponent *D* (1 < *D* < 2). The higher the fractal dimension, the more pronounced is the roughness of the pore.

2.4 Porosimetry and permeability

The porosity of Lavoux limestone was studied using different porosimetry methods before and after ageing the core samples. The intrinsic permeability was also measured.

2.4.1. Mercury intrusion porosimetry (Purcell test)

This technique is based on the capillary equilibrium between mercury (not wetting fluid) and its vapour phase (wetting fluid). It allows the determination of the total (bulk), free and trapped porosities and the distribution of the entrance radius of pores (throats). A small healthy sample (15 mm × 15 mm × 25 mm) is put in a vessel and the vacuum is applied before mercury injections. Several subsequent mercury injections are applied. During the first mercury injection, the mercury pressure is increased progressively (up to 4000 bar) and the mercury fills the larger pores first; the injected mercury fraction characterises the total (bulk) porosity $n_{Hg,bulk}$. At the end of the first mercury injection, the pressure is decreased and mercury recovered but some mercury remains entrapped in the porous network (Wardlaw and Mc Kellar, 1981); this mercury fraction characterises the trapped porosity $n_{Hg,trap}$. The trapped porosity, which is responsible for a hysteresis between first and second injections, is not significant in a rock with a well connected porous network. The mercury fraction injected during the second injection characterises the free porosity $n_{Hg,free}$ ($n_{Hg,trap} = n_{Hg,bulk} - n_{Hg,free}$).

For the interpretation of the Purcell test, the porous medium is liken to a capillary network which radius is calculated with the Jurin law:

$$P_{inj} = p_c = \frac{2\sigma \times \cos\theta}{r} \quad (2)$$

where P_{inj} is the injection pressure (bar) which corresponds to the capillary pressure p_c; σ is the mercury interfacial tension (0.486 N.m^{-1} at 25°C), r is the internal radius of the capillary tube, θ is the contact angle between the mercury interface and the solid (capillary tube) surface (140°). In a porous medium like a rock sample, r would represent the pore size.

With this method, only the connected porosity is accessible to the fluids. In many rocks, some pores may be closed within grains and are, therefore, not connected with the accessible porous network, thus leading to underestimate total porosity.

2.4.2. Water porosity under vacuum

This technique was applied on all tested cylindrical samples. This is the best technique for the determination of the connected porosity. Indeed, if the sample is saturated under vacuum, all the connected porosity is accessible, even smallest pores, thanks to the high wetting properties of water. If the sample is dried under atmospheric pressure and saturated by immersion in water, the connected porosity is generally not entirely filled by water (some

air may remain entrapped in pores), illustrating an imperfect connectivity of the porous network. The water porosity is given by:

$$n_w = \frac{V_w}{V_t} \tag{3}$$

where V_t is the volume of the cylindrical sample and V_w is the volume of the water in the sample after saturation.

2.4.3. Total porosity

This technique has been applied on all tested cylindrical samples. This technique allows the determination of the whole porosity which includes both intergranular and intragranular porosities. The later porosity represents generally isolated pores which are not connected to the intergranular porosity network. Therefore, the total porosity is generally more significant than the porosity obtained from all other methods. The total porosity is given by:

$$n_{tp} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \tag{4}$$

where ρ_d is the dry density of the cylindical samples; ρ_s is the density of the solid skeleton measured using a helium picnometer (helium is injected in a vessel containing a fine powder of the tested sample). The total porosity includes also the porosity which is not connected and, therefore, is generally more significant than the porosity obtained from all other methods.

2.4.4. Permeability

The steady-state intrinsic permeability was determined in a triaxial cell under 20 bar confining pressure using the Darcy law:

$$k = \frac{Q \times \mu \times L}{S \times (P_{in} - P_{out})} \tag{5}$$

where k is the intrinsic permeability, Q is the discharge, μ is the dynamic viscosity of water (10^{-3} Pa.sec at 20°C), L is the length of the cylindrical sample, S is cross-sectional surface, and ($P_{in} - P_{out}$) is the water pressure drop (P_{in} = 3 bar, P_{out} =1 bar).

2.5. Sample description and preparation

Dogger oolitic limestone is the target of the Geocarbone-Injectivité research program considering possible CO_2 storage at Saint-Martin de Bossenay, 120 km East of Paris, where the limestones, highly porous (up to 25%),.are locally oil reservoirs or aquifers. Oolitic

limestone of Lavoux, quarried in the South western area of the Paris basin, is considered as a good geochemical analogue and mineralogical for the oolitic limestone at Saint Martin de Bossenay.

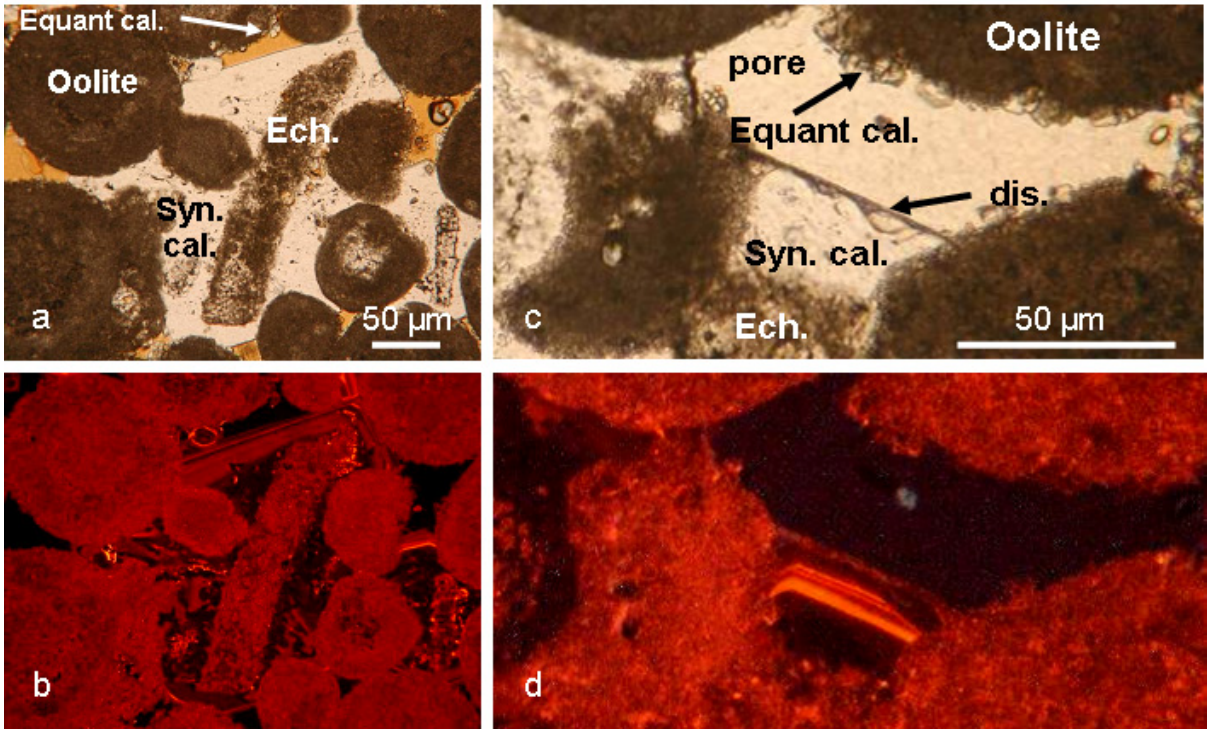

Figure 5: Petrographic observation on polished thin section by optical microscopy (top) and cold cathodoluminescence (bottom). a and b: starting material, c and d: after experiment exp-01 in presence of CO_2 + saline water at 80°C and p_{CO2} = 150 bar. Syn cal.: syntaxial calcite, Equant cal.: equant calcite, Ech.: test of echinoderm, Dis.: dissolution.

As seen in Fig. 5, oolitic limestone of Lavoux used in this study is formed by oolites affected by early diagenesis marked by the presence of syntaxial calcite crystal around residues of echinoderms. Small equant calcite precipitated around the oolites in vadose conditions. In the cathodoluminescence patterns of unaltered Lavoux samples, oolites appear orange and intense zonations of syntaxial calcite and weak zonations of equant calcite are seen. Echinoderms are pink and yellow coloured, surrounded by several episodes of syntaxial calcite precipitation (brownish-dark-yellow/orange). SEM observations are presented in Fig. 6. Low magnification images show as previously oolites cemented by different types of calcites. Three main calcite crystals are detected: large syntaxial crystals of several hundreds of micrometers, small equant calcites with an average size around 10 µm and microcalcites (around 3 µm) in the core of the oolites. The bulk chemical composition determined by ICP-ES is presented in Table 1. The chemical composition as well as XRD

and Raman analyses confirm that calcite is the main component of the limestone. Traces of magnesium, aluminium and iron are also due to the presence of sulphate and clay minerals.

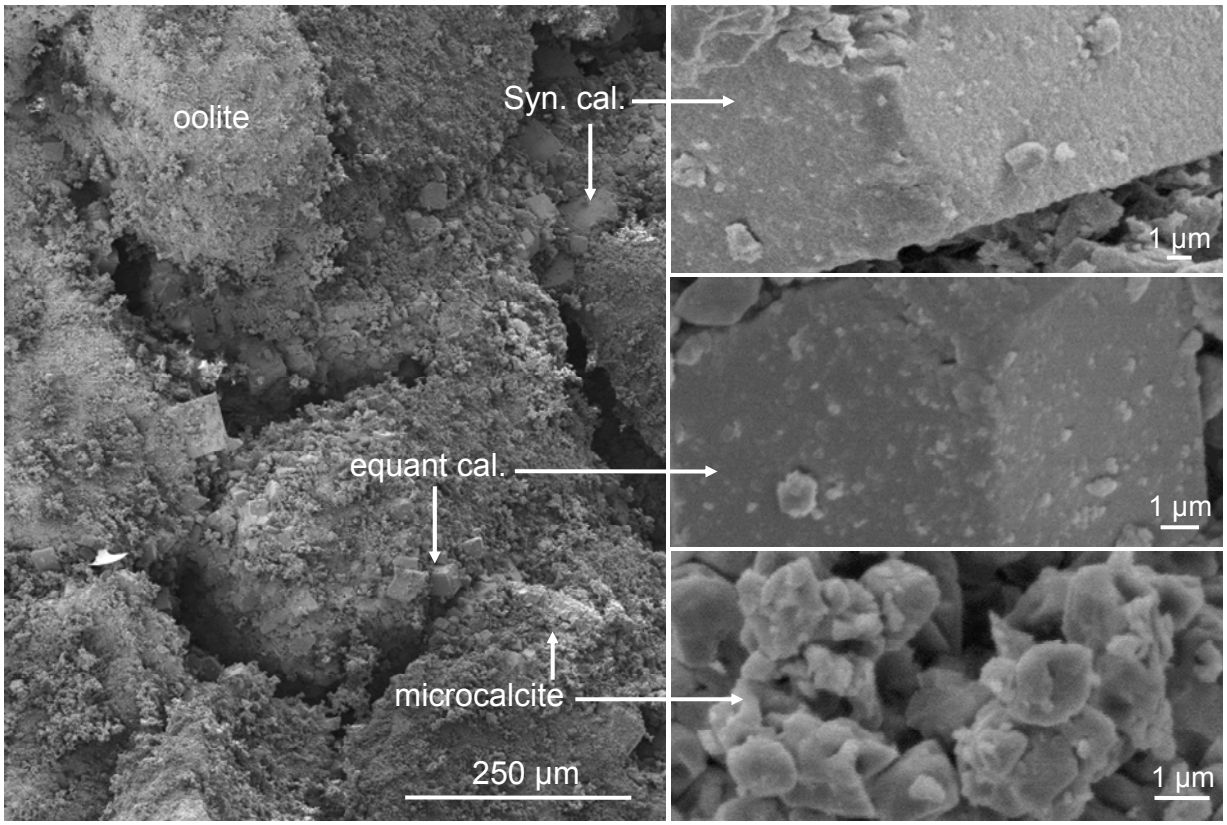

Figure 6: Scanning electron microscopy (SEM) images of oolitic limestones before experiment. Left: bulk view. Right: details showing the surface of syntaxial, equant and micro-calcite.

The samples used for the experiments correspond to cylindrical cores from Lavoux limestone 3.8 cm in diameter and 6 to 7.6 cm long (Table 2).

Thin sections of 100 µm thick were created after injection of a fluorescent resin into the pore space of the core samples. The resin was obtained from 3 $g.l^{-1}$ of fluorescein added to a mixture of epoxy resin (CY192) and hardener (HY918) in equal proportions. Injection was carried out after degassing of the core sample at 10^{-1} bar followed by an increase of pressure (*P*) and temperature (*T*) conditions to 200 bar and 60°C over 48 h. After impregnation, the sample was heated at 90°C over 48 h to complete polymerisation of the resin. The thin sections were used for optical microscopy and CSLM analysis. Rock fragments without treatment were used for SEM characterisation.

2.6. Thermodynamic approach

Calculations of the thermodynamic evolution of the systems were performed with the geochemical code CHESS (van der Lee, 1998). This code uses a database calculated for a

saturation vapour pressure (P_{sat}). However, the experimental pressure (150 bar) is extremely higher than P_{sat} at 80°C. Thus, before performing geochemical simulations of the system evolution, we have to ensure that thermodynamic data used are relevant to model experiments. Temperature and pressure dependant reaction constants $K_r(T,P)$ were then calculated with the SUPCRT92 software (Johnson et al., 1992) at 80°C for atmospheric pressure and 150 bar (Table 3). SUPCRT92 is a powerful tool to calculate equilibrium constants of geochemical reactions at any pressure and temperature considered for storage conditions because of its large and complete set of thermodynamic data for geological systems.

The reaction constant $K_r(T,P)$ of the rth reaction at a given temperature and pressure is given by:

$$K_r(T,P) = \exp\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \quad (6)$$

where ΔG°_r is the standard molal Gibbs free energy of the rth reaction, R is the gas constant (1.9872 cal.mol^{-1}.K^{-1}) and T and P are the absolute temperature and total pressure in Kelvin and bar, respectively.

Table 3 Decimal logarithm of equilibrium constants of reactions (log K_r) considered in the calcite/H_2O/CO_2 system.

Reaction	log K_r°	log K_r (1.01 bar, 80°C)	log K_r (150 bar, 80°C)
$H_2O = H^+ + OH^-$	-13.995	-12.605	-12.555
$CO_2(g) = CO_2(aq)$	-1.469	-1.895	-1.972
$CO_2(aq) + H_2O = HCO_3^- + H^+$	-6.345	-6.307	-6.290
$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	-10.329	-10.088	-10.013
$CaCO_3(s) + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.849	1.050	1.116
$CaCO_3(s) + 2H^+ = CO_2(g) + Ca^{2+} + H_2O$	9.662	9.252	9.333
$CaCO_3(s) + 2H^+ = CO_2(aq) + Ca^{2+} + H_2O$	8.193	7.357	7.361
$CaCO_3(s) = CO_3^{2-} + Ca^{2+}$	-8.480	-9.038	-8.897

The constants are given for standard conditions (25°C, 1 bar), for saturation vapour pressure *Psat* and 80°C and for P = 150 bar and 80°C, the latter corresponding to experimental conditions.

Considering the mass action law for a reaction, the ion activity product Q_r of the rth reaction is defined as follows:

$$Q_r = \prod a_i^{n_i} \quad (7)$$

where a_i and n_i stand for the activity and stoichiometric coefficient of the i ionic species, respectively. The activity a_i of aqueous species is defined by:

$$a_i = \gamma_i . m_i \quad (8)$$

where γ_i and m_i are the activity coefficient and molality of the i species in the aqueous solution. When gaseous species are taken into account, the activity is replaced by the gas fugacity f_i defined by:

$$f_i = \varphi_i . p_i \quad (9)$$

where φ_i is the fugacity coefficient and p_i is the partial pressure of i gas. When equilibrium is reached:

$$Q_r/K_r = 1 \quad (10)$$

The different reactions considered for calcite - CO_2 - H_2O system are:

$H_2O = H^+ + OH^-$ (11)

$CO_2(g) = CO_2(aq)$ (12)

$CO_2(aq) + H_2O = HCO_3^- + H^+$ (13)

$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$ (14)

$CaCO_3(s) + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$ (15)

$CaCO_3(s) + 2H^+ = CO_2(g) + Ca^{2+} + H_2O$ (16)

$CaCO_3(s) + 2H^+ = CO_2(aq) + Ca^{2+} + H_2O$ (17)

$CaCO_3(s) = CO_3^{2-} + Ca^{2+}$ (18)

where (g), (aq) and (s) stand for gas, aqueous and solid phases respectively.

3. Results and discussion

3.1. Characterisation of solids

Optical microscopy was used before and after experiments to characterise sample degradation. No clear evidence of alteration and/or precipitation was observed between the three samples of experiments exp-01 to exp-03. The three morphologies of calcite crystals (microcrystalline calcite of oolites, diagenetic equant and syntaxial calcite crystals) remained present with minimal transformation. Only traces of dissolution were observed in experiment 01 (CO_2 + saline water) on syntaxial calcite surface in contact with connected pores (Fig. 5).

None of the samples showed any modification in terms of colour or zoning in cathodoluminescence measurements. This suggests that, at least on the scale of CL observations, no recrystallization occurred during the experiments.

The SEM observations are summarized in Fig. 7 and are focused on the three morphologies of calcite. There is no clear evidence of transformation but weak dissolution of surfaces, marked by corrosion pits, can be observed everywhere. However, it seems more pronounced in the case of experiments exp-01 (saline water + CO_2) and exp-02 (dry CO_2) than for experiment exp-03 (saline water + N_2). No evidence of preferential dissolution is observed for the three calcite morphologies. There is no evidence of shape reduction in the microcalcites of the oolites. Precipitation of new mineral phases cannot be discerned from the different observations. Nevertheless, some limitations of the SEM observations must be pointed out. In particular, this technique is only qualitative and therefore could not help us to acquire quantitative data on the rate of dissolution for our experimental case.

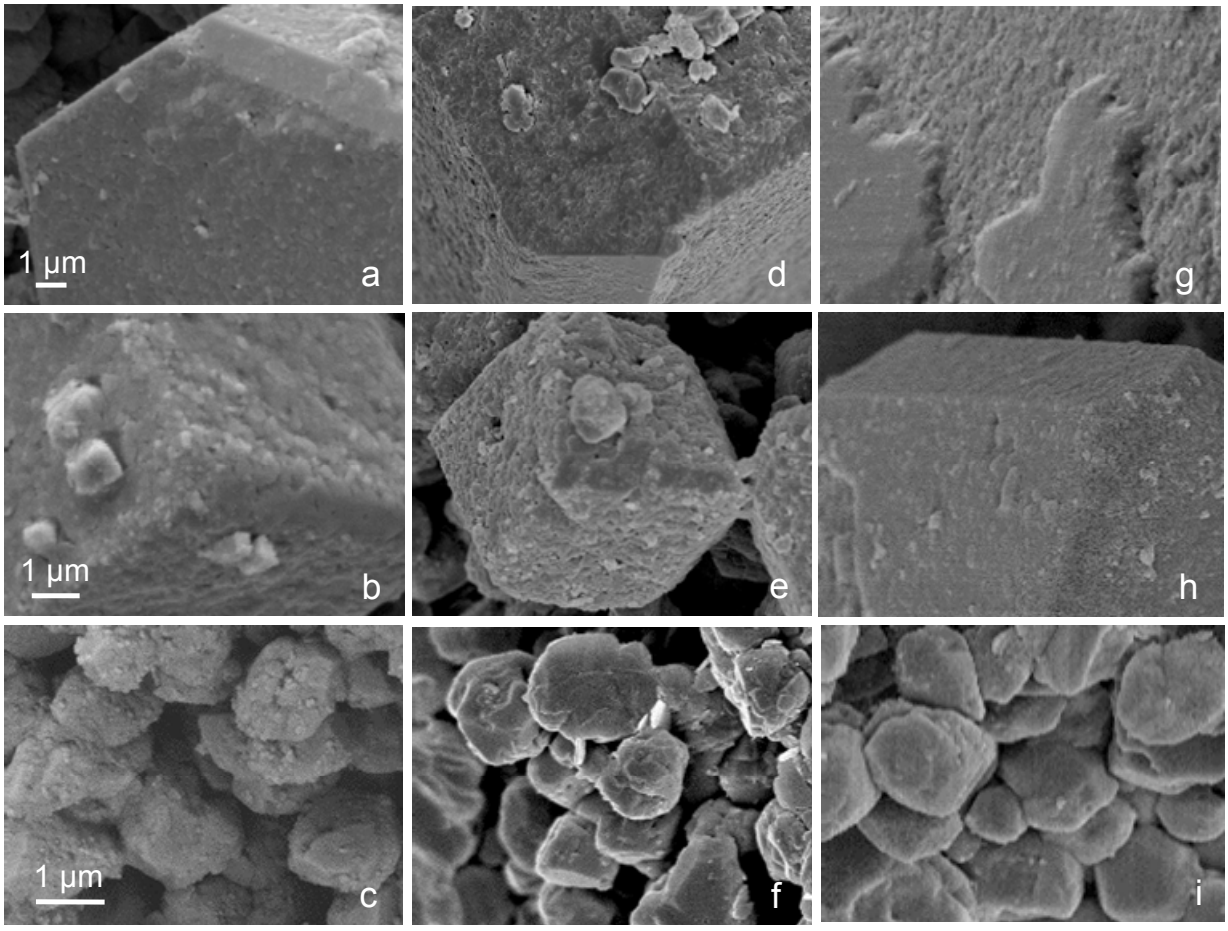

Figure 7: Scanning electron microscopy (SEM) pictures of oolitic limestones after exp-01 (a, b, c), exp-02 (d, e, f), and exp-03 (g, h, i). Are shown: syntaxial calcite cement (a, d, g); equant calcite cement (b, e, h); microcalcite in oolites (c, f, i). Scales are similar for the three types of calcite.

3.2. Evolution of petrophysical properties

The initial porosity of a healthy sample of Lavoux limestone was studied using the Purcell test. Fig. 8 shows, as an illustration of the Jurin law (Eq. (2)), the porous spectrum of fresh limestone obtained from the first injection with a mercury pressure up to 4000 bar. This spectrum represents a bimodal pore size distribution, defining thereby two kinds of pores: intra-oolite and inter-oolite pores. Intra-oolite pores are the smaller of the two and correspond to the range 0.002 μm $< r <$ 2 μm, whereas inter-oolite pores are in the range 2 μm $< r <$ 50 μm.

However, the Purcell test underestimates the largest pore volumes because r (Eq. (2), Fig. 8) represents the entrance radius of the pores (throats) but not the radius of the whole pore (bulk). This implies a shift in the radius-cumulative volume graph.

The fraction of the sample volume filled by mercury during the first injection corresponds to the bulk porosity ($n_{Hg,bulk.}$ = 23.5 %). The volume of mercury injected into the largest pores during the second injection is less significant than during the first injection, indicating that some mercury is entrapped ($n_{Hg,trap}$ = 12 %) in the large pores. The free porosity ($n_{Hg,free}$ = 11.5 %), which is the porosity at which fluids circulate during percolation, is relatively small for the present Lavoux limestone. Usually for this type of rock, high values of the free porosity imply high permeability. However, in this case, the small value of the free porosity is balanced by large pore radius, with a resulting high intrinsic permeability ($k = 10^{-13}$ m^2).

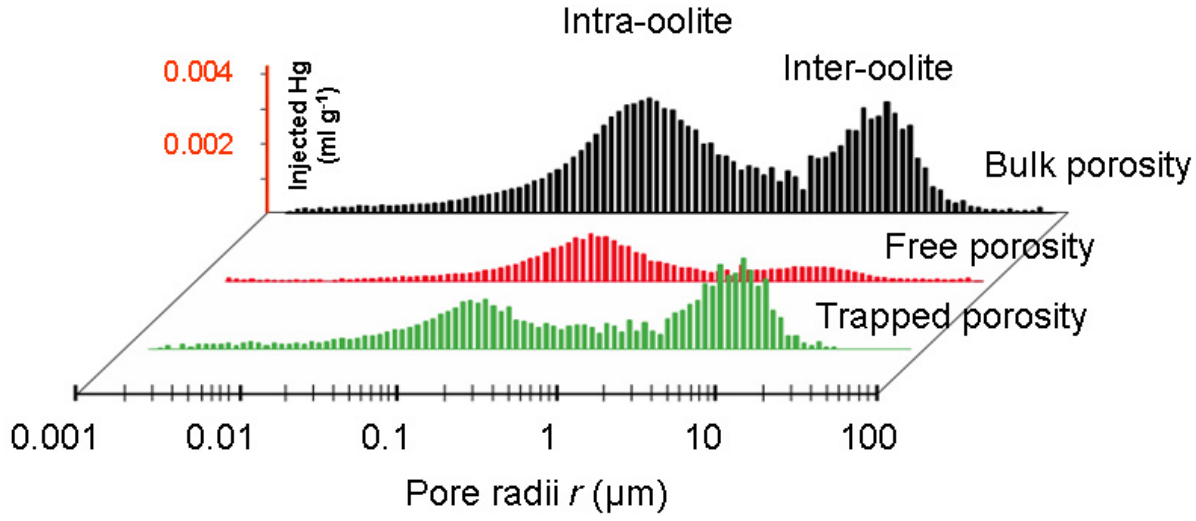

Figure 8: Purcell test (Hg porosimetry) on fresh Lavoux limestone. Pore size distribution (porous spectrum) for bulk, free and trapped porosities.

Besides, the water porosity (n_w = 25.7 % for exp-01, n_w = 25.2 % for exp-02, n_w = 25.5 % for exp-03) is lower than the total porosity (n_t = 26.9 % for exp-01, n_t = 26.2 % for exp-02, n_t =

26.6 % for exp-03). This indicates that the pores are not entirely connected with each other (especially some pores in oolites). The water porosity determined under vacuum is larger than the bulk porosity determined from the first mercury injection determined on a small sample ($n_{Hg,bulk}$ = 23.5 %) since all the connected porosity is accessible to water thanks to its high wetting properties, as said before (see section 2.4).

After ageing (exp-01, exp-02 and exp-03), the variation of the water porosity (n_w) of the samples is not significant, as is the velocity of ultrasonic waves (Vp = 4050 m s^{-1}, Vs = 2000 m s^{-1}), indicating only a slight change in the microstructure of Lavoux limestone after the experiments. In addition, the mechanical strength under uniaxial loading (207 bar) and the Young's modulus (230,000 bar) of the tested sample (exp-01) after ageing are not significantly different from those of healthy samples with the same initial water porosity (220 bar and 240,000 bar respectively), illustrating the insignificant change in the microstructure of the rock.

In order to investigate the variation of porosity on the micrometric scale, each of the 60 CSLM pictures was independently treated using the methodology described above (see section 2.3). Some statistics were performed on the resulting database. The objective was to see if some differences of porosity, pore types or pore morphologies could be deduced from the image analysis. Only samples from experiments exp-01 and exp-03 were tested.

28 CLSM pictures were treated for fresh limestone and 16 pictures for each experiment (exp-01 and exp-03). The comparison between initial limestone and the limestones after ageing showed a slight decrease of total porosity after the experiment independent of the ageing conditions (saline water + N_2 or saline water + CO_2). The mean and standard deviations of total porosity are 11.44 $\pm$ 2.18% for the fresh limestone, 9.96 $\pm$ 2.39% and 10.05 $\pm$ 2.24% for exp-01 and exp-03 respectively (Fig. 9a). However, the standard deviations calculated are relatively important and porosity evolution during experiments has to be interpreted with care.

A more detailed statistical study was carried out focusing on the pore size distribution. The surface areas of pores varied widely between 8.506 μm^2 (surface of one pixel) to 100 000 μm^2. This wide distribution is represented by a frequency histogram showing a majority of small pores (0-3000 μm^2) and only some large pores with surface areas ranging from 20 000 to 100 000 μm^2. These large pores correspond to 1, 2 or 3 large isolated pores in the different observed sections.

The more representative range of surface areas, i.e. 0 and 3000 μm^2, were studied in detail (Fig. 9b). These pores correspond to 95% of the total pore distribution in each section of limestone. Fig. 9b presents the distribution of the pores after experiments exp-01 and exp-03. The frequencies correspond to relative frequencies calculated for each class of pore surface area from the difference between the real frequencies observed after experiment and

that of fresh limestone considered as reference. A relative frequency of zero corresponds to the absence of variations in pore surface area after an experiment.

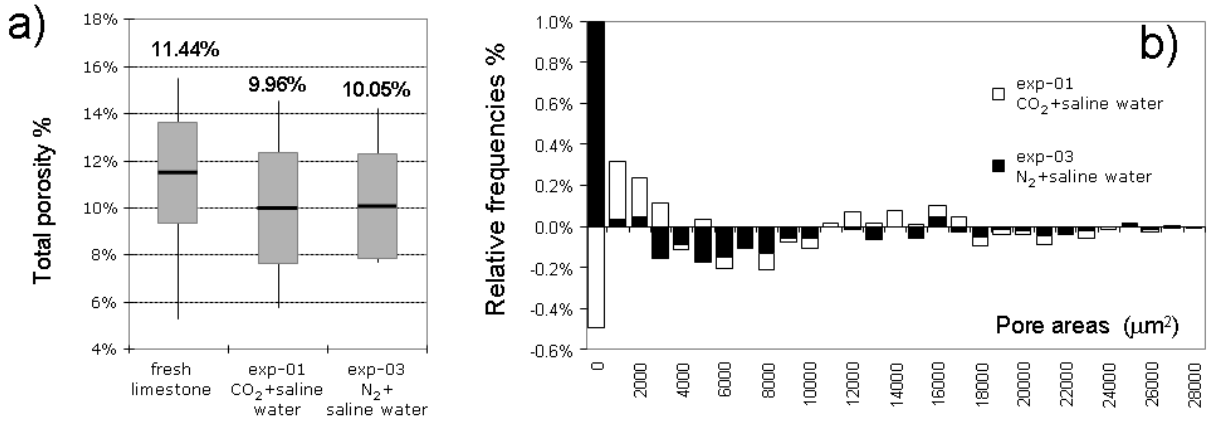

Figure 9: Evolution of porosity and pore distribution before and after ageing. a) Total porosity before and after ageing (exp 01 and 03). b) Relative frequencies calculated from exp-01 (CO_2 + saline water) and exp-03 (N_2 + saline water) samples relatively to the fresh limestone frequencies. A frequency equal to 0 corresponds to the absence of pore area variations before and after the experiment.

Fig. 9b shows two main results. First of all, the smallest pores (surface area range : 0-1000 μm^2) present the most significant variations and show two opposing courses as a function of ageing conditions. An increase in the number of small pores is observed for exp-03 (saline water + N_2) samples and, in contrast, a decrease of this same pore category for exp-01 (saline water + CO_2) samples can be noticed.

Pores with larger surface area show opposite behaviour. For exp-01 (saline water + CO_2), the larger pores are more numerous than for fresh limestone, whereas for exp-03 (saline water + N_2) they are less abundant. However, these two evolutions concern different categories of surface areas with ranges between 1000-3000 and 3000-10000 μm^2 for the exp-01 and exp-03 respectively.

The study of pore connections gives different results as a function of experimental conditions. Fig. 10a shows a general anticorrelation between apparent connectivity *Z* and total porosity. The *Z* parameter corresponds mainly to the ratio of pore throat to pore body. This anticorrelation states that the highest porosities are observed for a more important proportion of pore body in the rock. Indeed, the porosity developed by pore throats is negligible if compared to that of the pore bodies. This statement illustrates the difference between total porosity (mainly driven by the volume of pores bodies) and effective porosity that is limited by the degree of pore connectivity (mainly driven by pore throats). Fig. 10a

shows that, for the same level of porosity, samples from exp-01 (saline water + CO_2) develop fewer throats after ageing than the initial ones. Samples after exp-03 (saline water + N_2) are more sparsely distributed showing the same trend as the fresh limestone.

Fig. 10b shows the distribution of the fractal dimension allowing to assess microroughness around the pore bodies and calculated for the three limestone samples. The fractal dimensions are slightly different, ranging from 1.23 (smoothest pores) to 1.42 (roughest pores). The lowest fractal dimensions (ranging from 1.23 and 1.30) are mainly characteristic of the samples after exp-01 (saline water + CO_2). In contrast, the fresh ones and samples after exp-03 (saline water + N_2) are characterised by a higher *D* in a same range of magnitude 1.32-1.43. The results show that, in exp-01 the pore bodies are smoother after the experiment. Regarding samples after exp-03 (saline water + N_2), no real smoothing of the pore bodies is observed.

For exp-03 (saline water + N_2), no important petrophysical variations were observed. Only the pore size distribution was slightly modified. Fluid rock interactions linked to temperature variations at the beginning and at the end of the experiment should produce a limited primary dissolution of the thinnest pores (0-1 000 μm^2) leading to the remobilization of chemical species that could migrate in the aqueous solution to finally precipitate in larger pores (3000-10000 μm^2). This hypothetical precipitation does not seem to affect the range 1000-3000 μm^2.

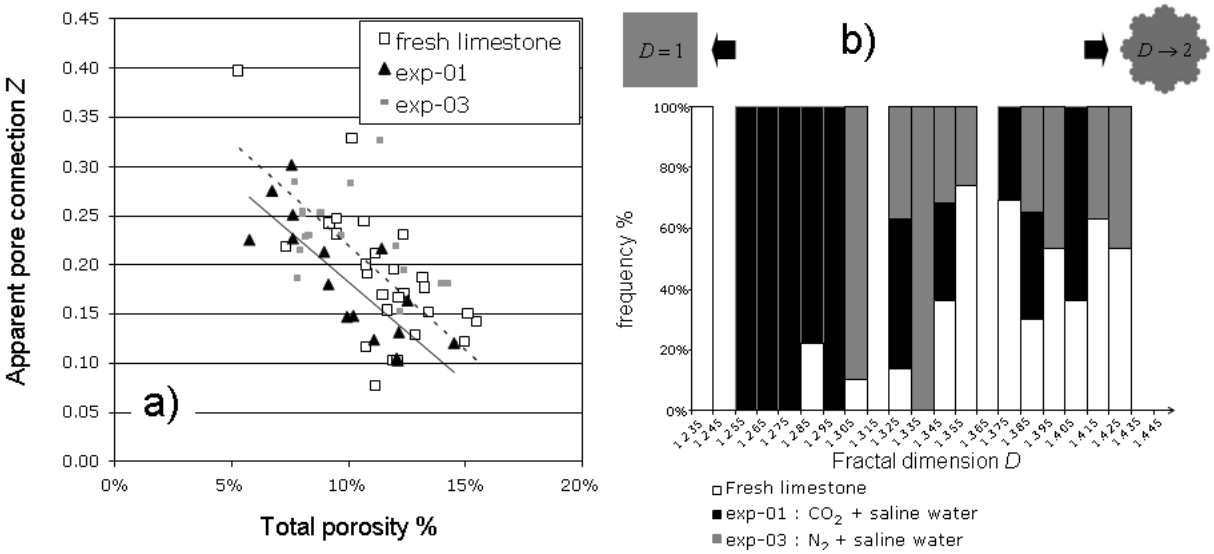

Figure 10: Pore roughness and connectivity. a) Apparent connectivity of pores versus total porosity for the samples before and after experiments exp-01 and exp-03. Linear regression lines are drawn for the series after exp-01 (CO_2 + saline water: black line) and exp-03 (N_2 + saline water: dashed line). b) Frequency histograms representing the cumulated and normalized distribution of the fractal dimension values.

In the case of the exp-01 (saline water + CO_2), dissolution phenomena could be responsible for the relative increase in the number of 1000-3000 μm^2 pores and for smoothing the pore roughness. Carbonate phases could precipitate in the smallest pores (pore throat < 1000 μm^2) implying a decrease of pore connection. The largest pores (3000-10000 μm^2) do not seem to be affected by the dissolution/precipitation phenomena showing that the observed mineralogical transformations occur preferentially on the microscale.

These results can be compared with those obtained by Noiriel et al. (2005) from dynamic percolation experiments on a biogenic limestone (Oxfordian crinoidal limestone of the Paris Basin, CO_2 pressure = 1 bar). These authors show that, after ageing, the permeability increases by reducing the pore wall roughness and increasing the pore path connectivity.

3.3. Evolution of water chemistry

Water chemistry was analysed before and after the experiments only for major elements (Table 4). Analysis of the initial solution, before ageing, was performed after sampling at 80°C and at room temperature in order to follow the re-equilibration of the calcite - CO_2 - water system during cooling. The solution sampled at 20°C contained more calcium (46.7 $mg.l^{-1}$) and carbonates (92 $mg.l^{-1}$, Table 4) than that sampled at 80°C (11.9 and 37 $mg.l^{-1}$ respectively). This indicates that, under atmospheric conditions, calcite dissolves when the temperature decreases, in agreement with variations of CO_2 solubility with temperature. The pH measured at room temperature, should also be interpreted with care because of the re-equilibration of the sampled solution with the atmosphere and the experimental temperature (80°C). However, in each case, the water remains slightly alkaline in agreement with the calcite equilibrium.

Comparison of the chemistry before and after experiments shows that experiment performed without CO_2 (exp-03 : saline water + N_2) leads to a water with a composition close to that of the initial solution sampled at room temperature. This result shows that a rapid re-equilibration of calcite under ambient conditions has proceeded during the phase of cooling, prior to opening the reactor. A calculation using the calcium content of the solution shows that 97.6 mg of calcite dissolved during the cooling phase. This represents 0.03% of the total mass of the core samples and confirms however, that calcite dissolution remains limited during the experiments without CO_2.

Experiments with water and a CO_2 pressure of 150 bar (exp-01) show the calcium content and bulk dissolved carbon to be higher than for experiments at the same pressure without CO_2. A mass of dissolved calcite of around 0.61 g is deduced from the calcium concentration and reveals a slight net dissolution of limestone (0.19 % in mass). The mass of samples after the experiments are not systematically presented because of obvious bias due to remaining

water in pores, possible salt precipitation or fine particles removed from the core samples and not weighable at the end of experiments. For experiment exp-01, salt precipitation in pores could lead to an overestimation of the mass of the core samples of 0.16 g. However, despite the bias, a net mass loss of 2.1 g was measured, representing 0.67% of the initial mass of samples. This difference with mass loss calculated from calcium content can be explained by the removal of fine particles of calcite from the core samples due to cement dissolution, for instance. If this assumption is true, the mass loss affects essentially the outer part of the core samples and should not act on the overall porosity. In this case, considering an effective mass loss of 0.19% and a homogeneous dissolution of the different types of calcite, an increase of 0.19% of the pore volume should have occurred - this is within the uncertainty of the bulk porosity measurement.

Table 4: Analyses of aqueous solutions before and after experiments (restricted to major elements).

	Starting solution	Starting solution	After ageing	After ageing
Experimental conditions	Water 80°C, 1 atm	Water 80°C, 1 atm	exp 01 Water + CO_2 80°C, 150 bar	exp 03 Water + N_2 80°C, 150 bar
Sampling conditions	20°C, 1 atm	80°C, 1 atm	20°C, 1 atm	20°C, 1atm
pH measured at 20°C	8.4	7.9	7.40	7.65
Calcium (mg l^{-1})	46.7	11.9	290.4	42.8
Total dissolved carbon HCO_3^- (mmol l^{-1})	92	37	2703	95
Magnesium (mg l^{-1})	0.4	0.4	3.8	0.8
Sulphates (mg l^{-1})	4.5	4.4	9.3	12.8
Potassium (mg l^{-1})	0.9	12.8	2.1	3.1
Silica (mg l^{-1})	29.6	23.9	35.7	10.3

Starting solutions correspond to solutions in equilibrium with crushed limestone under agitation and used for experiments 01 and 03 at 80°C and 150 bars. ICP-ES and wet chemical analyses.

Another possibility is the precipitation of calcite at the end of experiment during the phase of degassing: f_{CO2} roughly decreases implying less dissolved CO_2 leading to calcite precipitation. Considering that the solution is homogeneous in composition and that

nucleation is possible everywhere in the reactor, the precipitation occurs mainly where the major part of the saturated solution is to be found, i.e. outside of the core sample.

Low amounts of potassium, silica and sulphates were also found in each solution, mainly due to the presence of minor fraction of clays and sulphate minerals in Lavoux limestone. Note that the Ca/Mg ratio calculated from bulk analysis of fresh limestone is much higher than that deduced from aqueous solution analysis (initial or after ageing). This shows that the dissolution is non-stoichiometric implying that some Mg-rich calcite dissolves preferentially or Ca-rich calcite has precipitated. The preferential dissolution of Mg-rich calcite is consistent with studies performed on the solubility of Mg-calcite (see e.g. the review on the dissolution of carbonate minerals by Morse and Arvidson, 2002).

Water was not sampled for the experiment under supercritical CO_2 (exp-02) because of the small amount of free water available for collection.

3.4. Simulation of the thermodynamic evolution of the system

Pressure affects essentially the thermodynamic properties of gaseous species and to a very much lower extent those of aqueous species and minerals. As expected, the equilibrium constants calculated for P = 150 bar are comparable with those calculated at P_{sat} (Table 3). Activity diagrams for calcite were prepared considering the equilibria given by reactions (15), (17) and (18) at 80°C for saturation pressure and for P = 150 bar.

Equations of the limits of the stability fields were obtained from equilibrium constants reported in Table 3. They are given by

$$\log\left(a_{HCO_3^-} \times a_{Ca^{2+}}\right) = \log K_{15} - \mathrm{pH} \quad (19)$$

$$\log\left(a_{CO_2} \times a_{Ca^{2+}}\right) = \log K_{17} - 2 \times \mathrm{pH} \quad (20)$$

$$\log\left(a_{CO_3^{2-}} \times a_{Ca^{2+}}\right) = \log K_{18} \quad (21)$$

where K_n stands for the equilibrium constant of chemical reaction number (n).

The activity diagram plotted in Fig. 11 as a function of pH for both pressure conditions and at 80°C shows that the results are comparable whatever the pressure. As a common result, the stability field of calcite increases when the solution becomes more alkaline, implying that CO_2 injection leads to calcite dissolution due to acidification of the aqueous solutions according to dissociation reactions (13) and (14). Concerning the aqueous species, dissolved CO_2 is dominant up to pH = 6.24 at 150 bar and 6.31 at 1.01 bar, HCO_3^- between 6.24 and 10.01 at 150 bar and between 6.31 and 10.08 at 1.01 bar and CO_3^{2-} above 10.01 at 150 bar and 10.08 at 1.01 bar.

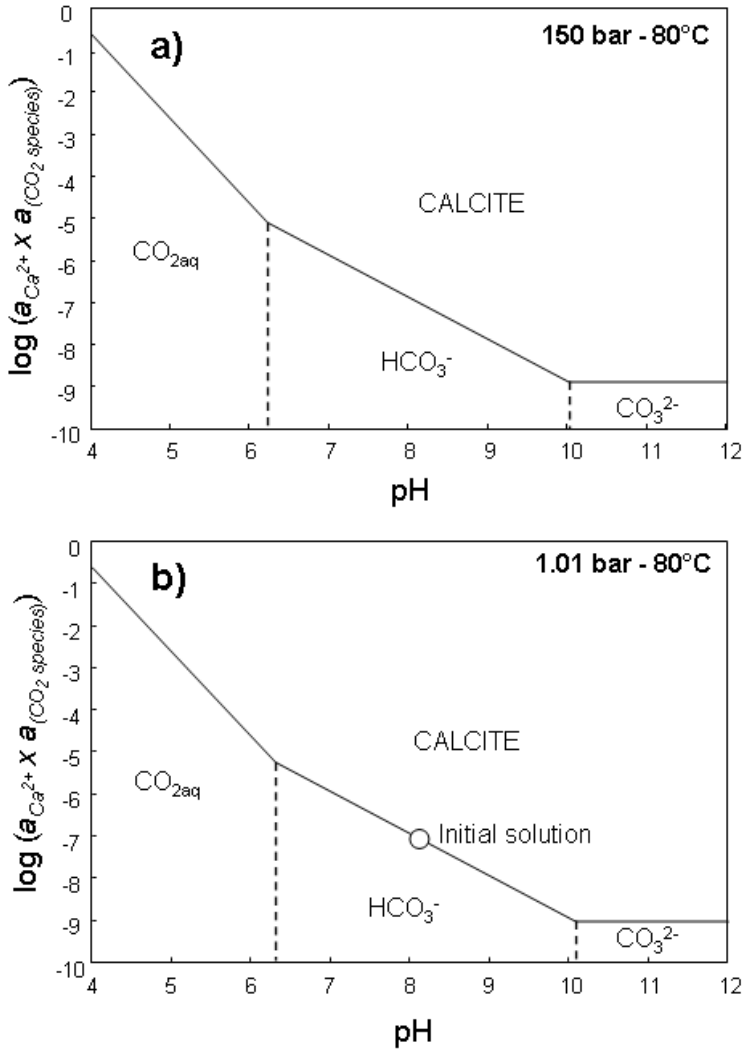

Fig. 11. Activity diagram depicting the stability fields of calcite and carbonate ions. Dashed lines correspond to stability limits of carbonated aqueous species. a) P = 150 bar and T = 80°C, b) P = 1.01 bar and T = 80°C. The stability fields are only marginally affected by pressure.

The law of mass action considers the activity and fugacity of species which can differ from partial pressures and molality respectively when the system is far from ideality, i.e. for high concentrations and pressures. According to Duan et al. (1992), the fugacity of CO_2 for a total pressure of 150 bar is equal to 93.67 bar corresponding to a fugacity coefficient of 0.6245. The CHESS software uses Henry's law (van der Lee, 1998), which is valid for low pressures, to calculate gas solubilities. At 150 bar pressure, we calculate the CO_2 solubility using equations of state described by Dubessy et al. (2005). According to these authors, the CO_2 solubility at 80°C and 150 bar with a salinity of 4 $g.l^{-1}$ NaCl is 1.081 $mol.kg^{-1}$. Simulations with CHESS were performed with CO_2 bulk concentrations varying between 6.10^{-4} and 1.081 $mol.kg^{-1}$ corresponding to the bulk CO_2 concentration of the initial solution in equilibrium with calcite (Table 4) and bulk CO_2 concentration in equilibrium with a total pressure of 150 bar. A salinity of 4 $g.l^{-1}$ was fixed and an initial mass of 311.5 g of calcite was chosen allowing

comparison with experiment exp-01. The CO_2 fugacity was calculated after the simulation with CHESS from calcium activities and pH from the equilibrium constant of reaction (16). Fig. 12 shows the pH evolution and percentage of dissolved calcite as deduced from CHESS simulation as a function of calculated CO_2 fugacity. For a total CO_2 solubility of 1.081 $mol.kg^{-1}$, a CO_2 fugacity close to 100 is found. This is in good agreement with previous calculations by Duan et al. (1992) considering that the pressure-volume-temperature (*PVT*) model does not take into account the properties of the aqueous phase (speciation, ionic strength, pH). When f_{CO2} increases, calcite dissolves together with acidification of the solution. At equilibrium for f_{CO2} = 100 ($p_{CO2} \approx$ 150 bar), the pH is equal to 4.77 and 2.6 g of calcite is dissolved corresponding to an overall dissolution of the sample of ~ 0.85% in mass. This is to be compared with results from exp-01 in which a mass loss of 2.1 g was measured. The difference can be explained by the error when weighing the core samples (presence of remaining pore water, salt precipitation in pores and removal of fine particles). However, this result supports the assumption that calcite precipitation in the reactor occurs due to CO_2 degassing at the end of experiment.

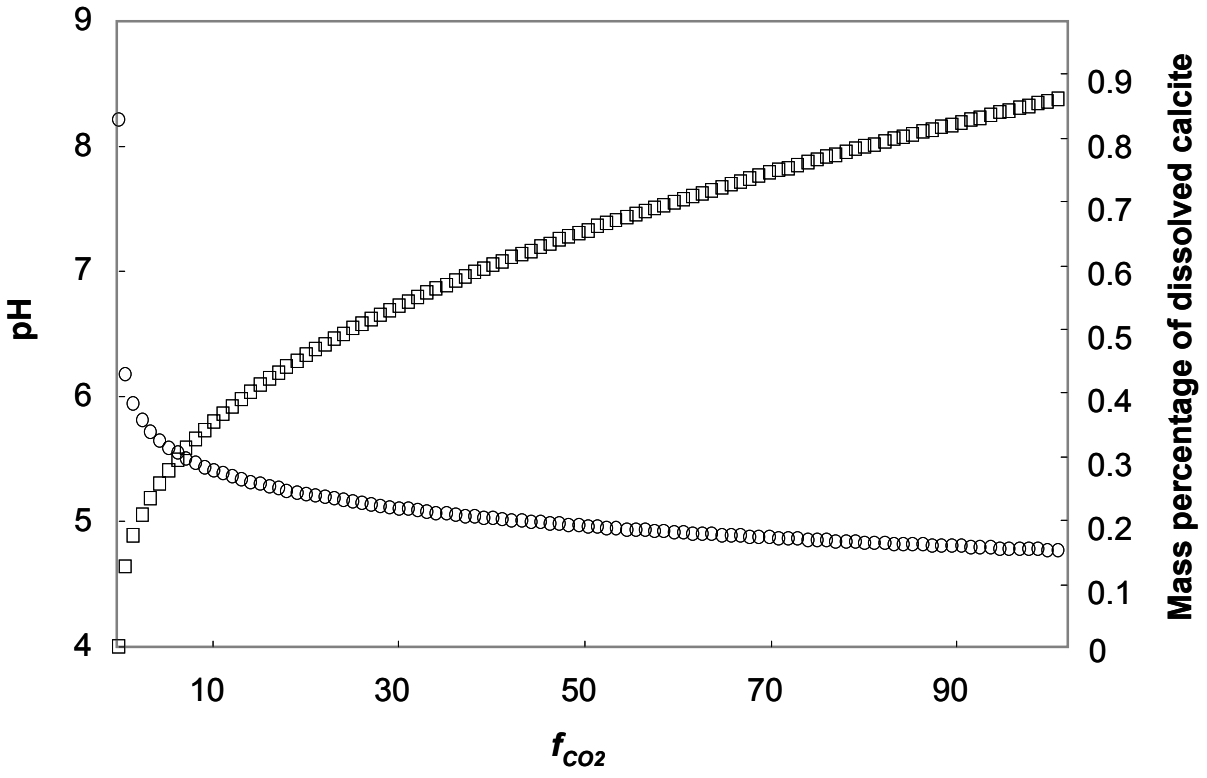

Figure 12: Geochemical simulation of CO_2 injection with CHESS software. Evolution of pH and mass percentage of dissolved calcite are plotted against CO_2 fugacity. The maximum mass of dissolved calcite is 2.6 g representing ca. 0.85% of the initial mass of Lavoux limestone. fCO_2 is calculated using the equilibrium constant of chemical reaction (16) at 80°C and 1.01 bar.

In order to validate the simulation with experimental results, a fugacity diagram representing log(f_{CO2}) as a function of pH as deduced from chemical equilibrium (16) at 80°C and 1.01 bar is reported in Fig. 13. The three lines corresponding to the equilibrium between calcite and gaseous CO_2 ($CO_{2(g)}$) are calculated from the equilibrium constant of the reaction considering three different calcium activities. The calcium activities used are 10^{-2}, 10^{-3} and 10^{-4}, the two extreme values being close to the lower and higher activities given by CHESS simulation. The reaction path calculated with CHESS is shown in the fugacity diagram. The initial solution in equilibrium with calcite at 80°C has a pH of around 8.2. When CO_2 increases, the pH decreases to 4.77 and the calcium activity reaches 5.10^{-3}. To compare geochemical simulation with experimental data, we have reported the measured pH and calculated f_{CO2} for exp-01 and exp-03 (Fig. 13). The CO_2 fugacity for both experiments was deduced from the calcium activity calculated from calcium concentration and using reaction (16).

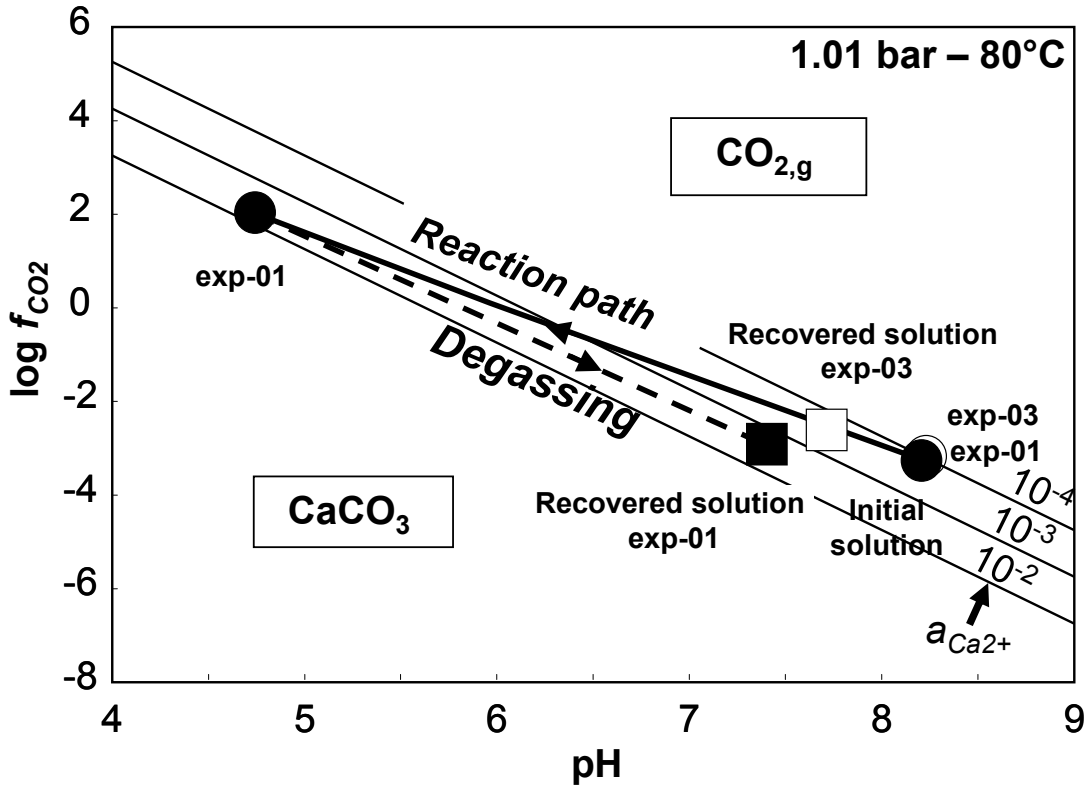

Figure 13: CO_2 fugacity as a function of pH for different calcium activities calculated from equilibrium constant of chemical reaction (16) at 80°C and 1.01 bar. Reaction path calculated with CHESS is reported (bold arrow and circles). Analysis of the aqueous solution after experiment exp-01 (dark square) at P = 150 bar and 80°C with CO_2 and saline water. Analysis of aqueous solution after experiment exp-03 (open square) at P = 150 bar and 80°C with N_2 and saline water. This diagram shows that calcite should have precipitated between the end of experiment exp-01 and opening the autoclave due to the decrease of CO_2 pressure (degassing).

The calcium activity was determined after ionic strength calculation obtained from:

$$I = 1/2 \cdot \sum m_i \cdot z_i^2 = 0.105 \quad (22)$$

where *m* stands for molality and *z* for the charge of ion *i*. CO_2 species and NaCl are considered for calculation. The activity coefficient obtained from Davies' equation is:

$$-\log \gamma = Az^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \right] - 0.2I \quad (23)$$

where *A* is a parameter of the Debye-Hückel equation calculated according to Shock and Helgeson (1990). At 80°C, *A* is close to 0.57 leading to $a_{Ca2+} \approx 2\ 10^{-3}$ for exp 01 and $3.6\ 10^{-4}$ for exp-03. The chemical composition of the aqueous phase after the experiments does not correspond to the equilibrium calculation for conditions of exp-01 and exp-03. For exp-03 (saline water + N_2), the water chemistry is very close to that of the initial solution sampled at 20°C. This shows that cooling has lead to calcite dissolution. For exp-01 (saline water + CO_2), f_{CO2} and a_{Ca2+} calculated for the experiment are lower than those predicted by CHESS simulation. At the same time, the predicted solution is acidic whereas the measured pH is in the alkaline range. This could be due to re-equilibration during degassing the reactor prior to opening; this leads to an increase of pH together with a decrease of calcium activities. Again, the re-equilibration should mainly induce calcite precipitation out of the core sample assuming that the water chemistry is homogeneous in the whole volume of water.

The same calculation with CHESS software has been carried out for experiment exp-02 with dry CO_2. Considering a porosity of Lavoux limestone of 25%, the maximum volume available for water is around 22 cm^3 for a core of 3.8 cm in diameter, 7.6 cm in length and weighing 168 g. At 80°C and 150 bar of CO_2, total dissolution of calcite is around 50 mg with a pH of 4.76. In this case, the small amount of dissolved calcite is difficult to detect with conventional observation methods.

4. Conclusion and implications for the geological storage of CO_2

Experiments performed at 80°C and 150 bar in a batch reactor in the presence of supercritical CO_2 and a saline aqueous solution show that limestone dissolution is six times higher compared with experiments performed without CO_2. However, the water-rock ratio of experiments is equal to four, which leads to saturation with respect to calcite and a limited dissolution of calcite of less than 1% in mass. In addition, this water-rock ratio is about forty times that in aquifer conditions. As a result, experimental conditions greatly overestimate the rate of calcite dissolution under natural conditions for CO_2 storage in aquifer reservoirs.

As expected, the presence of water plays an important role since the dissolution of CO_2 increases the acidity of the solution and the rate of calcite dissolution. However, as demonstrated by thermodynamic calculations, calcite dissolution is limited even in the presence of water, due to the opposing effects of CO_2 and pH. When p_{CO2} increases, the solution becomes more acidic due to dissolution of CO_2 and dissociation of carbonic acid, but the stability of calcite increases at the same time as a result of the higher concentration of dissolved carbonate species. pH values < 4 cannot be reached for realistic calcium activities in closed systems, whatever the CO_2 partial pressure imposed. Since thermodynamics shows that the amount of dissolved calcite is obviously limited under storage conditions because of the CO_2-calcite equilibrium, kinetic processes would not dominate during long term storage.

Batch experiments allow the study of systems under variable CO_2 partial pressures and water saturations. By comparison with dynamic percolations in which the aqueous solution is continuously renewed, batch experiments can better reproduce the physico-chemical conditions of CO_2 storage for variable water saturations. Variation of CO_2 partial pressures during such experiments can account for leakage as well as injection cycles. In this case, the permeability and thus the injectivity should be affected by the decrease in size of pore throats due to calcite precipitation and by smoothing the roughness of larger pores due to dissolution/precipitation processes.

This study confirms the low impact of dry supercritical CO_2 on calcite dissolution. This implies that, for the zone close to the injection well, dry supercritical CO_2 injection will not play a role in the chemistry of the carbonate reservoir. However, displacement of fine particles, salt precipitation and dehydration of hydrated minerals will probably be the main processes influencing this zone.

From an analytical point of view, this study shows that confocal scanning laser microscopy is an efficient tool to investigate the microscale evolution of porosity and is thus complementary to X-ray tomography. In this paper, only inter-oolite porosity was studied. Future developments should focus on intra-oolite porosity working with oil immersion lens at higher magnification.

Long term modelling of CO_2 storage will require us to constrain the chemical system and to acquire in situ pH measurements as well as information on aqueous species. In the near future, new immersion Raman probes will probably help in obtaining in situ semi-quantitative information (chemical speciation, solubilities, pH) in both the aqueous and gaseous phases under storage relevant conditions of temperature and pressure.

Acknowledgements

This work was supported by the ANR grant (Geocarbone Injectivité ANR-05-CO_2-007-05) and by the IMAGES group from INPL (Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy University). We would like to acknowledge Aurélien Randi (G2R, Nancy University), Alain Kohler (SCMEM, Nancy University), Christophe Rose (INRA Champenoux) for technical assistance. The paper greatly benefited from comments and suggestions made by Chris Rochelle, Bénédicte Ménez, Catherine Noiriel and an anonymous reviewer. We also thank Laurent Richard for scientific discussions.

References

Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J., 2004. Image Processing with ImageJ. Biophotonics Intl., 11 (7), 36-42.

André, L., Audigane, P., Azaroual, M., Menjoz, A., 2007. Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO_2-liquid interface during CO_2 injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). Energ. Convers. Manage. 48 (6), 1782-1797.

Alkattan, M., Oelkers, E.H., Dandurand, J.-L., Schott, J., 1998. An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from -1 to 3 and temperature from 25 to 80°C. Chem. Geol. 151 (1-4), 199-214.

Audigane, P., Gaus, I., Czernichowski-Lauriol, I., Pruess, K., Xu, T., 2007. Two-dimensional reactive transport modeling of CO_2 injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. Am. J. Sci. 307 (7), 974-1008.

Bachu, S., Adams, J.J., 2003. Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. Energ. Convers. Manage. 44 (20), 3151-3175.

Bertier, P., Swennen, R., Laenen, B., Lagrou, D., Dreesen, R., 2006. Experimental identification of CO_2-water-rock interactions caused by sequestration of CO_2 in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). J. Geochem. Explor. 89 (1-3), 10-14.

Bickle, M., Chadwick, A., Huppert, H.E., Hallworth, M., Lyle, S., 2007. Modelling carbon dioxide accumulation at Sleipner: Implications for underground carbon storage. Earth Planet. Sci. Lett. 255 (1-2), 164-176.

Duan, Z.H., Moller, N., Weare, J.H., 1992. An equation of state (EOS) for CH_4- CO_2-H_2O I: pure systems from 0 to 1000°C and from 0 to 8000 bar. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 2605-2617.

Duan, Z.H., Sun, R., 2003. An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. Chem. Geol. 193 (3-4), 257-271.

Dubessy, J., Tarantola, A., Sterpenich, J., 2005. Modelling of liquid-vapour equilibria in the system H_2O- CO_2-NaCl and H_2O-H_2S-NaCl systems to 270°C. Oil Gas Sci. Technol. 60 (2), 339-355.

Ehrlich, R., Kennedy, S.K., Crabtree, S.J., Cannon, R.L., 1984. Petrographic image analysis, I. Analysis of reservoir pore complexes. J. Sediment. Petrol. 54 (4), 1365-1378.

Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Lauriol, I., 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO_2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). Chem. Geol. 217 (3-4), 319-337.

Gonçalvès, J., Violette, S., Guillocheau, F., Robin, C., Pagel, M., Bruel, D., de Marsily, G., Ledoux, E., 2004. Contribution of a three-dimensional regional scale basin model to the study of the past fluid flow evolution and the present hydrology of the Paris basin, France. Basin Res. 16 (4), 569-586.

Gunter, W.D., Bachu, S., Law, D.H.-S., Marwaha, V., Drysdale, D.L., Macdonald, D.E., McCann, T.J., 1996. Technical and economic feasibility of CO_2 disposal in aquifers within the Alberta sedimentary basin, Canada. Energ. Convers. Manage. 37 (6-8), 1135-1142.

Gunter, W.D., Perkins, E.H., Hutcheon, I., 2000. Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. Appl. Geochem. 15 (8), 1085-1095.

Holloway, S., 1997. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energ. Convers. Manage. 38, S193-S198.

Holloway, S., 2005. Underground sequestration of carbon dioxide - A viable greenhouse gas mitigation option. Energy 30 (11-12), 2318-2333.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., Akin, S., 2006. Experimental and numerical modeling of direct injection of CO_2 into carbonate formations, In: Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, pp. 212-227.

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

Lavastre, V., Jendrzejewski, N., Agrinier, P., Javoy, M., Evrard, M., 2005. Chlorine transfer out of a very low permeability clay sequence (Paris Basin, France): ^{35}Cl and ^{37}Cl evidence. Geochim. Cosmochim. Acta 69 (21), 4949-4961.

Lagneau, V., Pipart, A., Catalette, H., 2005. Reactive transport modelling of CO_2 sequestration in deep saline aquifers. Oil Gas Sci. Technol. 60 (2), 231-247.

Li, J.M., Lü, L., Lai, M.O., Ralph, B. (Eds.), 2003. Imaged-based fractal description of microstructures. Kluwer-Academic, New York.

Mandelbrot, B.B., 1985. Self-affine fractals and fractal dimension. Phys. Scripta 32, 257-260.

Morse, J.W., Arvidson, R.S., 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Earth Sci. Rev. 58, 51-84.

Motealleh, S.,Bryant, S.L., 2007. Predictive model for permeability reduction by small wetting phase saturations. Water Resour. Res. 43 (12), W12S07.

Noiriel, C., Gouze, P., Bernard, D., 2004. Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. Geophys. Res. Lett. 31 (24), 1-4.

Noiriel, C., Bernard, D., Gouze, P., Thibault, X., 2005. Hydraulic properties and microgeometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water. Oil Gas Sci. Technol. 60 (1), 177-192.

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

Rosenbauer, R.J., Koksalan, T., Palandri, J.L., 2005. Experimental investigation of CO_2-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO_2 sequestration in deep-saline aquifers. Fuel Process. Technol. 86 (14-15), 1581-1597.

Shock, E.L., Helgeson, H.C., 1990. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of organic species. Geochim. Cosmochim. Acta 54 (4), 915-945.

Sterpenich, J., Renard, S., Pironon, J., 2006. Reactivity of French Triassic sandstones submitted to CO_2 under deep geological storage conditions, 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies - GHGT8, Trondheim, Norway, pp. 245-246.

van den Berg, E.H., Bense, V.F., Schlager, W., 2003. Assessing textural variation in laminated sands using digital image analysis of thin sections. J. Sediment. Res. 73 (1), 133-143.

van der Lee, J., 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of Chess. LHM/RD/98/39, Ecole des Mines, Paris.

Wardlaw N.C., Mc Kellar M. 1981. Mercury porosimetry and the interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. Powder Technol. 29, 127-143.

Worden, R.H., Coleman, M.L., Matray, J.M., 1999. Basin scale evolution of formation waters: A diagenetic and formation water study of the Triassic Chaunoy Formation, Paris Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 63 (17), 2513-2528.

Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation of CO_2 disposal by mineral trapping in deep aquifers. Appl. Geochem. 19 (6), 917-936.

Xu, T., Ontoy, Y., Molling, P., Spycher, N., Parini, M., Pruess, K., 2004. Reactive transport modeling of injection well scaling and acidizing at Tiwi field, Philippines. Geothermics 33 (4), 477-491.

Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. Chem. Geol. 217 (3-4), 295-318.

Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K., 2006a. TOUGHREACT - A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO_2 geological sequestration. Computat. Geosci. 32 (2), 145-165.

Xu, X., Chen, S., Zhang, D., 2006b. Convective stability analysis of the long-term storage of carbon dioxide in deep saline aquifers. Adv. Water Resour. 29 (3), 397-407.

Zerai, B., Saylor, B.Z., Matisoff, G., 2006. Computer simulation of CO_2 trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. Appl. Geochem. 21 (2), 223-240.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Olivier VIDAL, Directeur de Recherche, Observatoire des Sciences de l'Univers, Grenoble

Monsieur Bertrand FRITZ, Directeur de Recherche, CGS, Université de Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HUBERT Gaëtan

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Réactivité expérimentale au CO_2 de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 05 janvier 2009
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Réactivité expérimentale au CO_2 de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris.

Résumé : La séquestration géologique du CO_2 est l'une des meilleures solutions envisageable pour réduire les rejets des gaz à effet de serre (dont le CO_2) dans l'atmosphère si et seulement si l'intégrité de la couverture du réservoir est préservée sur des centaines ou des milliers d'années. Des simulations expérimentales en batch ont été réalisées afin d'observer la réactivité d'une roche de couverture argileuse et d'une roche réservoir carbonatée en présence de CO_2 à 80°C et 150°C pour une pression de 150 bar avec une eau équilibrée. Le protocole analytique mis en place a permis de comparer les roches avant et après expérimentation concluant à une réactivité très faible, centrée sur l'aluminium au niveau des phyllosilicates et sur une possible recristallisation des carbonates (calcite et dolomite). Les analyses texturales montrent que le CO_2 n'a pas d'incidence sur les propriétés d'adsorption et sur la surface spécifique. Des simulations expérimentales ont été menées sur des minéraux de références représentatifs des roches de couvertures (montmorillonite-Ca et chlorite-Mg) à 150°C avec et sans CO_2. Les montmorillonites calciques en présence de CO_2 pendant 6 mois montrent une tendance à l'incorporation d'aluminium dans l'espace interfoliaire alors que les chlorites n'ont pas réagi après un mois. L'étude des carbonates du réservoir par la microscopie confocale a permis de mettre en évidence des phénomènes de dissolution-précipitation qui n'ont cependant pas d'impact important sur la chimie ni sur la pétrophysique du réservoir. La présence de CO_2 aqueux conduit à une légère diminution de rugosité de surface des pores et l'analyse d'images confocales montrent que la porosité du calcaire oolithique de Lavoux est régi par une loi fractale. Les simulations numériques réalisées sur les minéraux de référence comme la montmorillonite calcique ou le clinochlore montrent une réactivité importante en présence de CO_2 non atteinte expérimentalement, à cause de lacunes dans les bases de données thermodynamiques (absence de montmorillonite alumineuse, cristallochimie complexe des interstratifiés) ou de la cinétique des réactions non prise en compte. Les simulations réalisées sur le Callovo-Oxfordien de l'Est du Bassin de Paris ne montrent pas de réactivité sur les minéraux majeurs de la marne argileuse confirmant les résultats obtenus en expérimentation en batch. Ce travail montre les limites de la simulation tant expérimentale que numérique pour la prédiction du comportement au long terme d'une roche de couverture.

Mots clés : CO_2, séquestration, roche de couverture, étanchéité, bassin de Paris, argile, carbonate, simulations expérimentales.

Experimental reactivity with CO_2 of clayed caprock and carbonate reservoir of the Paris basin.

Abstract: The geological sequestration of CO_2 seems to be an ideal solution to reduce the increase of greenhouse gases (of which CO_2) in the atmosphere but only if the caprock keeps its integrity for several hundreds or thousands of years. Batch experimental simulations were conducted to observe the reactivity of mineral assemblage's representative of clayed caprocks and of carbonate reservoirs with CO_2 at 80°C and 150°C for a pressure of 150 bar in presence of an equilibrated water. The analytical protocol established allowed to compare the rocks before and after experiments. It is concluded that experiments show very low reactivity for the caprock as for the reservoir rocks. Reactivity is marked by aluminium redistribution in phyllosilicates and by possible carbonate re-crystallizations. Textural analysis shows that CO_2 does not affect the properties of adsorption and the specific surface of the caprock. Experiments have been also conducted on reference minerals (Ca-Montmorillonite, Mg-Chlorite) in order to check CO_2 effect of the clay fraction at 150°C. After 6 months, Ca-Montmorillonites show the presence of Al into the interlayer space in addition to Na and Ca. Mg-chlorites do not show evidence of reactivity after one month of experiment. The study of carbonate reservoir by confocal microscopy has revealed weak phenomena of dissolution-precipitation, which have no significant impact on chemistry and petrophysics of the reservoir. Aqueous CO_2 leads to a slight decrease of pore surface roughness and image analysis shows that porosity of Lavoux limestone is governed by a fractal low. The numerical simulations carried out on reference minerals as calcium montmorillonite or clinochlore show significant reaction in the presence of CO_2, not achieved experimentally, probably due to lacunas in thermodynamic databases or the kinetics of reactions not taken into account. The simulations acquired on Callovo-Oxfordian from the Eastern part of the Paris basin do not show evidence of chemical reaction of the main mineral phases, confirming the results of batch experiments. This work points out the limit of experimental and numerical simulations to predict long-term behaviour of caprock.

Keywords: CO_2, storage, caprock, sealing, Paris basin, clays, carbonate, experimental simulations

---

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