THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Sciences de la Terre et de l'Eau

École doctorale GAIA

Unité de recherche Géosciences Montpellier

Formation des réseaux karstiques : Rôle des hétérogénéités structurales, hydrodynamiques et minérales

Présentée par Marie LEGER
Le 25 mars 2022

Sous la direction de Linda Luquot et Delphine Roubinet

Devant le jury composé de

M. Séverin Pistre, Professeur des Universités, Université de Montpellier, Montpellier	Président du jury
Mme. Catherine Noiriel, Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapportrice
M. Jérôme Sterpenich, Professeur des Universités, Université de Lorraine, Nancy	Rapporteur
M. Jesus Carrera, Professeur de recherche, IDAEA-CSIC, Université de Barcelone, Barcelone	Examinateur
M. Damien Jougnot, Chargé de recherche, CNRS, Sorbonne Université, Paris	Examinateur
Mme. Corinne Loisy, Professeure des Universités, Université Bordeaux Montaigne, Bordeaux	Examinatrice
Mme. Linda Luquot, Chargée de recherche, CNRS, Université de Montpellier, Montpellier	Directrice de thèse
Mme. Delphine Roubinet, Chargée de recherche, CNRS, Université de Montpellier, Montpellier	Encadrante de thèse

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Ce n'est pas parce que ça ne se termine pas comme vous le voulez que ça ne se termine pas bien.

Virginie Grimaldi

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directrices de thèse, Linda Luquot et Delphine Roubinet, pour m'avoir proposée de monter ce sujet de thèse avec elles à la fin de mon master. Je vous remercie de m'avoir accompagnée et fait confiance durant ces années, que ce soit par des réunions professionnelles interminables ou par des papotages plus personnels mais tout aussi interminables. Linda, je te remercie de t'être battue pour que j'obtienne une bourse de thèse et pour m'avoir soutenue et aidée quand le financement a brusquement pris fin. Je te remercie pour ta passion de l'expérimental, qui m'aura contaminée, pour ta présence en relais pendant les manips, pour ta pédagogie dans la compréhension de tous les phénomènes fous qui arrivent pendant une dissolution. Delphine, merci d'avoir apporté un peu de code dans cette thèse, ça m'avait manqué et c'était très agréable après tous ces mois passés en expérimentations, merci pour ta patience et pour tout le temps que tu m'as accordé afin que j'entrevois un millionième du monde dans lequel tu vis, merci d'avoir essayé de comprendre l'ensemble de ma thèse afin de mieux m'accompagner, et merci pour les discussions de bureau, qui j'espère se transformeront en discussions de jardin.

Je remercie l'entreprise Voxaya, pour m'avoir fourni la première partie du financement de ma thèse. Je vous remercie tous (Olivier, Vanessa, Thierry, Valentin, Thomas et Lorraine) de m'avoir accueillie dans vos bureaux pour me faire découvrir les tréfonds du développement de logiciels, et j'ai été honorée de pouvoir apporter ma pierre à l'édifice, que ce soit par mes nombreux tests ou par mes listes au Père Noël. Merci de m'avoir permis de finir mes travaux de thèse dans les meilleures conditions possibles. Je vous souhaite à tous une formidable continuation.

Je remercie également le Laboratoire Géosciences Montpellier, ainsi que mon équipe de recherche (TMP) de m'avoir octroyé un financement exceptionnel, qui m'était nécessaire et que je ne pouvais pas obtenir autrement.

Merci à Catherine Noiriel et Jérôme Sterpenich d'avoir accepté de rapporter cette thèse. Je remercie également les examinateurs, Jesus Carrera, Damien Jougnot, Corinne Loisy et Séverin Pistre. Merci de vous être déplacés à Montpellier pour que nous puissions discuter en présentiel, chose que je n'avais presque pas eu l'occasion de faire.

Pour mener ces travaux de thèse, de nombreux appareils de mesures étaient nécessaires. Je remercie donc les membres du Laboratoire Hautes Pressions de Géosciences Montpellier (Benoit Gibert, Didier Loggia et Nicolas Marino) pour m'avoir ouvert ses portes, m'avoir aidé à comprendre toutes ses machines, et pour leur disponibilité. Merci infiniment Nicolas Marino, pour ta patience, ta gentillesse, ta compréhension, tes traits d'humour, et tes iris ; sans toi, tout aurait été complètement différent, et certainement beaucoup plus compliqué. Je remercie également l'équipe chimie de HydroSciences Montpellier (Eléonore Resongles, Sophie Delpoux) pour m'avoir prêté une pompe péristaltique et pour m'avoir permis d'utiliser leur centrifugeuse à toute heure du jour et de la nuit.

Même si on réalise principalement sa thèse seul, ceux qui jouent les petites mains font un travail essentiel. Je remercie donc chaleureusement Maxime, stagiaire de M1 même pas rémunéré, qui a fait la route à mes côtés pendant deux mois. Merci pour ton expertise en géologie, ta motivation, ta bonne humeur, ton soutien, ton intégration dans notre fine équipe de joyeux lurons. Sur le papier, deux mois c'est pas grand-chose, mais ta présence a énormément compté, et j'espère que tu auras l'occasion d'être accompagné par un stagiaire aussi génial que tu l'as été, tu comprendras alors à quel point ça compte. Je te souhaite le meilleur pour ta future thèse, j'espère que tu seras bien entouré et que le chemin ne sera pas trop tortueux. Et je te souhaite aussi le meilleur pour tout le reste.

Je remercie les membres du Laboratoire Géosciences Montpellier de m'avoir accueillie et considérée comme l'une des leurs, même à l'autre bout du campus. Merci à Cédric Champollion, de t'être rendu disponible quand j'avais des questions, de m'avoir confié des données et de m'avoir montré qu'une autre façon de faire de la recherche était possible. Merci à Philippe Vernant, Johanna Lofi, Emilien Oliot, Aurélien Gay et Michel Séranne d'avoir pris le temps de me recevoir et de m'éclairer sur les dessous de la géologie. Merci à Richard Leprovost de m'avoir mis à disposition ta boite à outils et tes connaissances en branchements électroniques. Merci à Valérie Laurent, gestionnaire toujours disponible et souriante. Merci aux doctorants de m'avoir intégrée alors que j'étais loin et d'avoir pensé à me convier à vos évènements. On se souviendra notamment du week-end à Font-Romeu, quand nous étions encore bercés d'illusions, et des apéros clandestins pendant le couvre-feu. Merci plus particulièrement à Adeline, Juliette, Fadl, Thierry, Agathe, Maël, Gaétan, Megan et bien sûr Cyprien le faux doctorant. Merci également à Cristina pour ta présence à la MSE, ton soutien et nos papotages. Et je

ne peux pas terminer ce paragraphe sans parler de toi, Sandra, ma co-bureau préférée. Je ne pourrai jamais suffisamment te remercier pour tout ce que tu as fait pour moi durant ces trois années. Merci d'avoir été autant présente (même si parfois je te disais que tu parlais trop, hihihi), merci de m'avoir autant soutenue, merci de m'avoir supportée (je sais que ça a pas dû être facile tous les jours !), merci pour les moments de partage de chocolat et autres friandises, merci pour tous ces moments de rigolade, et merci tout simplement d'avoir été là, je ne suis pas sûre que j'aurais atteint le bout du chemin sans ta présence.

Une mention spéciale pour Damien Jougnot et Flore Rembert, membres du projet STARTREK, pour les discussions scientifiques et moins scientifiques, pour les échanges Paris-Montpellier et pour les connaissances électriques que vous m'avez apportées.

Et puis, on m'avait dit que l'environnement dans lequel on fait sa thèse est important, mais on ne m'avait pas dit à quel point. A quel point ceux qui nous entourent quand on lève la tête de son ordi nous permettent de rester debout, de continuer à avancer et de garder la foi.

A quel point, pendant sa journée de travail, leur présence change tout et est si agréable quand on a désespérément besoin d'un café, ou de se défouler, ou de manger des frites. Je vous remercie donc infiniment pour vos sourires, votre écoute, vos rires, votre compréhension, pour votre présence dans les locaux de la MSE, devenus si déserts pendant la pandémie. Ben, merci pour tout ce que tu as fait, pour les petits-déjeuners, pour la course à pied, pour les bières, pour le yoga, pour ta bonne humeur et ton oreille attentive, pour le fait que tu sois toujours prêt à aider, merci mille fois. Vianney, merci d'avoir partagé ce couloir avec moi, de m'avoir dépatouillé avec LateX et Python, et puis quand t'étais pas là, le café avait pas le même goût. Camila, merci pour la danse, pour tes câlins, pour nos confidences, et pour m'avoir fait réécouter les musiques de mon adolescence. Garance, même si tu étais là en pointillé, j'ai adoré ces moments passés avec toi, merci pour nos papotages, merci d'être si vraie, et merci d'avoir peuplé le labo d'une petite parisienne impertinente en plus. Laïna, on s'est suivie depuis le début, on a marché côte-à-côte tout ce temps, par moments plus proches qu'à d'autres, merci d'avoir compris, merci d'avoir égayé ce chemin par ta bienveillance et ton optimisme. Coralie, merci pour tes couleurs, pour ton humour, pour ta brusquerie tellement attachante, pour avoir partagé le titre de « tyran du labo » avec moi et pour avoir cimenté ce groupe. Clémence, merci pour ta bonne humeur tellement communicative, pour ton énergie inépuisable, pour ton rire si détendant et pour ta capacité à boire une bière si lentement. Eléonore, merci de nous avoir montré une autre image des permanents et de t'être jointe à nous pour débriefer des chroniques de la semaine. Elia, Leïla, Cyrine, Pierre, Colin, Eléonore, et les autres, merci pour votre soutien, merci d'avoir fait partie de la troupe,

merci pour tout ce qu'on a partagé ensemble, des repas dans la pinède, même sous la pluie, des anecdotes, des pizzas, des chorés de danse, et tout le reste. Yohann, tu fais la transition entre ceux qui m'ont accompagné dans les murs du labo et ceux qui étaient en dehors, parce qu'on aura finalement passé bien plus de temps ensemble autour d'une bouteille de vin avec Clotilde, qu'autour d'un repas dans la pinède (peut-être parce que tu m'évitais, la question reste entière). Je vous remercie tous les deux pour votre soutien, pour votre accueil lors de soirées clandestines, pour nos débats houleux mais toujours bienveillants, pour nous avoir fait découvrir ce monde de raisins et pour tout ce partage de bonne bouffe et d'endroits magnifiques.

En effet, l'environnement de thèse ne s'arrête pas aux murs du labo, il est aussi composé de toutes les heures qu'on passe à se dire qu'il faudrait qu'on soit en train de travailler. Mais il est surtout constitué de toutes les personnes que l'on retrouve à la fin de sa journée et les week-ends. Pour les fins de journées, c'est vous que je remercie le plus, Jess, Tam, Thomas, Alex, Paul, Pierre, mes amis montpelliérains, la bande du master, pour les verres en terrasse, pour les repas, pour les GinTo, pour les soirées plages et rivières à jouer au molky, pour avoir supporté ma tyrannie et mon stress, pour m'avoir fait oublié mes soucis, pour m'avoir écoutée, pour m'avoir fait rire. J'étends mes remerciements à ceux de la bande que j'ai moins vu mais qui étaient pourtant bien à mes côtés sur ce chemin. Merci Chloé d'avoir toujours été là, de toujours tout comprendre, et d'être toujours disponible. Merci à Adrien, Dina et Alex, qui se sont joint à nous aux détours de week-ends déjantés et sous le signe de la bouffe plus que de la randonnée, disons-le. Merci encore une fois à vous tous d'être là depuis presque 6 ans maintenant, merci infiniment pour tout ce que vous avez fait, et merci d'avance pour tous les moments nettement plus détendus qui suivront.

Ensuite, je remercie le groupe des anciens thésards, Camille, Alix, Carole, accompagnés de Laura et Aurélien. J'ai pris beaucoup de plaisir à partager des moments avec vous au cours de ces trois années, merci pour votre soutien et votre amitié, on se voit en Bretagne maintenant !

Bien avant toute cette aventure, il y a celles qui m'ont accompagnée depuis plus ou moins longtemps et qui sont restées fidèles au poste, même depuis des contrées éloignées. Sirine, tu me connais depuis tellement de temps que plus rien ne t'échappe, merci d'avoir contribué à la personne que je suis aujourd'hui, merci d'être toujours la duettiste de mon cœur, je ne changerai pour rien au monde. Adèle, merci de m'avoir donné le goût de l'aventure et d'avoir partagé la première avec moi, et merci pour tous tes encouragements. Sophie, merci d'être toujours à mes côtés malgré tous ces kilomètres, malgré nos thèses stressantes, malgré tous ces imprévus et contretemps.

Plus fictivement, les émissions et les humoristes de France Inter ont accompagné mes longues heures

de manips et de traitement de données (big up à Par Jupiter !), et je conseille à chaque thésard de les ajouter à leur playlists, ça permet de prendre du recul et de rire un bon coup.

Enfin, je remercie bien évidemment ma famille, pour m'avoir soutenue sans conditions, pour m'avoir épaulée dans toutes les tempêtes, et pour avoir compris ce dont j'avais besoin dans le stress de la thèse, que ce soit en buvant des cafés en terrasse au soleil au milieu de l'Atlantique ou sous la pluie d'Auvergne, en posant du placo ou en faisant de l'électricité, en allant observer les biches ou faire une chasse au trésor, ou encore en jouant à d'innombrables jeux de société, mille fois merci.

Je clôture ces remerciements en te remerciant toi, du fond de mon cœur, pour ta patience infinie, pour ton soutien sans faille, pour ta présence, pour m'avoir supportée, pour m'avoir remotivée à chaque fois, pour me faire tant rire, et pour me comprendre aussi bien. Et puis, maintenant que nos deux thèses sont finies, on va peut-être enfin avoir des discussions normales à table, qui sait ?

Résumé

Les roches carbonatées constituent une part très importante des roches présentes à la surface de la Terre. Les réservoirs qui y sont associés représentent des ressources indispensables aux sociétés humaines, quelles soient directes (eau, gaz, hydrocarbures) ou indirectes (géothermie, stockage du CO_2). La forte réactivité des roches carbonatées est responsable de la karstification, processus de réaction dû au déséquilibre thermodynamique entre la roche et l'eau qui circule dans le réservoir. Il en découle la formation d'aquifères karstiques, caractérisés par de fortes hétérogénéités structurales accompagnées d'un comportement hydrologique complexe. Ceci en fait un système vulnérable, mais aussi très productif. Afin de mieux gérer ces réservoirs et la ressource en eau qu'ils contiennent, une meilleure compréhension de la formation et de la localisation des conduits karstiques est nécessaire. Pour cela, des expériences en laboratoire peuvent être réalisées afin de reproduire le phénomène de karstification à petite échelle. Des échantillons de roche provenant de trois types de roches carbonatées sont extraits de blocs de roche homogènes dans le but d'être dissous. Les roches étudiées sont une craie, un calcaire crinoïdal et une dolomie, et les échantillons représentent des Volumes Elementaires Représentatifs (VER). Avant les expériences, les échantillons sont caractérisés par des méthodes de laboratoire et d'imagerie, pour connaître leurs propriétés structurales, élastiques, mécaniques, minérales et hydrodynamiques. Ils sont ensuite soumis à une injection de fluide acide dans un dispositif expérimental développé au cours de la thèse. Pour les échantillons de craie, deux fluides avec des concentrations en acide différentes sont utilisés, contrairement au calcaire crinoïdal et à la dolomie, où un seul acide est utilisé. Différents débits, associés à différentes conditions de Péclet, sont appliqués aux échantillons. Pendant les dissolutions, les données hydrodynamiques et hydrochimiques sont enregistrées en continu. Après les expériences, les mêmes mesures qu'avant les expériences sont réalisées. La caractérisation des échantillons a permis de montrer que la microstructure contrôle les propriétés d'une roche, et que les relations établies entre les propriétés pétrophysiques

à l'échelle de l'échantillon se retrouvent à grande échelle. Pour toutes les roches, l'injection de fluide acide dans les échantillons est à l'origine d'une dissolution de la roche, induisant la formation de conduits préférentiels, associée à une augmentation de la perméabilité et de la porosité. De plus, les régimes de dissolution observés sont directement corrélés à la concentration de l'acide injecté et à son débit, mais aussi aux propriétés structurales initiales de la roche. Pour les expériences menées sur la craie, qui est une roche très hétérogène de par sa forte proportion de micropores, les hétérogénéités sont responsables des figures de dissolution obtenues, notamment de la formation de chenaux quand les conditions expérimentales suggèrent une dissolution uniforme. Pour ce qui est des expériences impliquant les trois types de roches, la roche contenant de la dolomite présente une vitesse de dissolution plus faible que les roches n'en contenant pas, ce qui est dû à la cinétique de réaction plus faible de la dolomite comparée à la calcite. Avec son importante microporosité, la craie est la roche qui présente la plus haute vitesse de dissolution. De plus, les conduits créés dans la dolomie sont nettement plus localisés et linéaires que les conduits dans les autres roches. Pour une même quantité d'acide injectée, la minéralogie de la roche, associée à sa structure, est donc principalement responsable des figures de dissolution dans une roche.

Abstract

Carbonate rocks constitute a very important part of the rocks present on the Earth's surface. The reservoirs associated with them represent essential resources for human societies, whether direct (water, gas, hydrocarbons) or indirect (geothermal energy, CO2 storage). The high reactivity of carbonate rocks is responsible for karstification, a reaction process due to the thermodynamic imbalance between the rock and the water circulating in the reservoir. This results in the formation of karstic aquifers, characterized by strong structural heterogeneities accompanied by a complex hydrological behavior. This makes it a vulnerable system, but also a very productive one. In order to better manage these reservoirs and the water resource they contain, a better understanding of the formation and location of karst conduits is necessary. For this purpose, laboratory experiments can be performed to reproduce the karstification phenomenon at small scale. Rock samples from three types of carbonate rocks are extracted from homogeneous rock blocks in order to be dissolved. The rocks studied are a chalk, a crinoidal limestone and a dolomite, and the samples represent Representative Elementary Volumes (REV). Prior to the experiments, the samples are characterized by laboratory and imaging methods for structural, elastic, mechanical, mineral and hydrodynamic properties. They are then submitted to an injection of acidic fluid in an experimental device developed during the thesis. For chalk samples, two fluids with different acid concentrations are used, unlike crinoidal limestone and dolomite, where only one acid is used. Different flow rates, associated with different Péclet conditions, are applied to the samples. During the dissolutions, hydrodynamic and hydrochemical data are recorded continuously. After the experiments, the same measurements as before the experiments are performed. The characterization of the samples has shown that the microstructure controls the properties of a rock, and that the relationships established between petrophysical properties at the sample scale are found at large scale. For all rocks, the injection of acidic fluid into the samples causes dissolution of the rock, leading to the formation of preferential conduits, associated with an increase

in permeability and porosity. Moreover, the observed dissolution regimes are directly correlated to the concentration of the injected acid and its flow rate, but also to the initial structural properties of the rock. For the experiments conducted on chalk, which is a very heterogeneous rock due to its high proportion of micropores, the heterogeneities are responsible for the dissolution patterns obtained, in particular the formation of channels when the experimental conditions suggest a uniform dissolution. For experiments involving all three rock types, the dolomite-containing rock shows a lower dissolution rate than the non-dolomite-containing rocks, which is due to the lower reaction kinetics of dolomite compared to calcite. With its high microporosity, chalk is the rock with the highest dissolution rate. Moreover, the conduits created in dolomite are much more localized and linear than the conduits in other rocks. For the same amount of acid injected, the mineralogy of the rock, associated with its structure, is therefore mainly responsible for the dissolution figures in a rock.

Table des matières

Résumé vii

Abstract ix

Table des matières xi

Table des figures xv

Liste des tableaux xx

Introduction générale 3

Contexte général 3

Contexte scientifique 9

Roches carbonatées et réactivité associée . . . 9

0.0.1 Propriétés pétrophysiques . . . 10

0.0.1.1 Espace poral et porosité . . . 10

0.0.1.2 Propriétés électriques et acoustiques . . . 12

0.0.1.3 Perméabilité . . . 14

0.0.1.4 Surface spécifique . . . 15

0.0.2 Propriétés de réaction . . . 15

0.0.2.1 Chimie des carbonates . . . 16

0.0.2.2 Cinétique de dissolution . . . 18

0.0.3 Transport et couplages . . . 20

0.0.3.1 Types d'écoulements 20
0.0.3.2 Types de transports 21
0.0.3.3 Couplages entre transport et réaction 23
Etat de l'art de la dissolution des carbonates à petite échelle 26

Objectifs de l'étude **35**

Mise en oeuvre expérimentale **39**

1 Importance de la microstructure dans les roches carbonatées : Caractérisation pétrophysique en laboratoire et par imagerie 3D **45**
Introduction à l'article 45
Article 46
1.1 Introduction 47
1.2 Materials and Methods 50
1.2.1 Rocks Presentation 50
1.2.2 Petrophysical Properties from Laboratory Measurements 51
1.2.3 Petrophysical Properties Computed from Micro-Tomography Images 53
1.2.3.1 X-ray Tomography Data Acquisition 53
1.2.3.2 X-ray Tomography Data Processing 53
1.3 Results 55
1.3.1 Petrophysical Properties from Laboratory Measurements 55
1.3.2 Petrophysical Calculations from Micro-Tomography Images 59
1.3.3 Comparison between Laboratory Measurements and Tomographic Images Calculations 64
1.4 Discussion 67
1.4.1 Validation of Calculated Parameters 67
1.4.2 Influence of Rock Structure on Elastic Properties 68
1.4.3 Influence of Rock Structure on Electrical Properties 69
1.4.4 Upscaling from Sample Measurements to Field Scale 71
1.5 Conclusions 72

2 Impact des conditions hydro-chimiques sur les propriétés structurales et hydro-mécaniques d'échantillons de craie pendant des expériences de dissolution **75**
Introduction à l'article 75

Article . . . 76
2.1 Introduction . . . 77
2.2 Materials and Methods . . . 79
2.2.1 Rock properties and characterization . . . 79
2.2.2 Experimental protocol and output . . . 80
2.3 Results . . . 82
2.3.1 Hydro-chemical results from percolation experiments . . . 82
2.3.2 Petrophysical and hydraulic results from laboratory measurements . . . 84
2.3.2.1 Effective parameters . . . 84
2.3.2.2 Pore diameter distribution . . . 85
2.3.3 Results from tomographic images and pore network extraction . . . 87
2.3.3.1 Effective parameters . . . 87
2.3.3.2 Resulting main flow paths . . . 88
2.3.3.3 Pore size distribution and orientation . . . 89
2.4 Discussion . . . 90
2.4.1 Impact of dissolution on the measured properties . . . 90
2.4.2 Relationship between rock structure and dissolution process . . . 92
2.4.3 Impact of the experimental conditions on porosity and permeability changes . 94
2.4.4 Linking the dissolution rate and percolation time with the Damköhler number 97
2.5 Conclusions . . . 101

3 Rôle des propriétés minéralogiques, structurales et hydrodynamiques dans la formation de conduits à l'intérieur de trois types de roches carbonatées 103

Introduction à l'article . . . 103
Article . . . 104
3.1 Introduction . . . 105
3.2 Materials and Methods . . . 107
3.2.1 Rock properties and characterization . . . 107
3.2.2 Experimental protocol . . . 108
3.2.3 Experimental output . . . 111
3.3 Results . . . 112
3.3.1 Hydro-chemical results from percolation experiments . . . 112
3.3.2 Petrophysical and hydraulic results from laboratory measurements . . . 115

3.3.2.1 Effective parameters . . . 115
3.3.2.2 Pore diameter distribution . . . 117
3.3.3 Results from tomographic images . . . 118
3.3.3.1 Effective parameters . . . 118
3.3.3.2 Pore size distribution and orientation . . . 120
3.3.3.3 Resulting main flow paths . . . 121
3.4 Discussion . . . 122
3.4.1 Changes in porosity and percolation time . . . 122
3.4.2 Impact of the hydraulic conditions and mineral composition on the dissolution rates . . . 124
3.4.3 Link between the initial rock structure and dissolution rate . . . 125
3.5 Conclusions . . . 127

Conclusions et perspectives **131**

Annexes **139**

A Annexes du Chapitre 2 **139**
A.1 Experimental procedure . . . 139
A.1.1 Experimental protocol . . . 139
A.1.2 Experimental output . . . 139
A.2 Electronic Supplement : Procedure and algorithm for OpenPNM software . . . 141
A.2.1 Procedure for pore network extraction . . . 141
A.2.2 Algorithm for pore network extraction and permeability computation . . . 142

Bibliographie **147**

Table des figures

0.1 Carte des roches carbonatées à l'affleurement dans le monde, représentées en noir (Ford and Williams, 2007). 3

0.2 Représentation schématique d'un réservoir karstique, modifié d'après Bakalowicz (2018). 5

0.3 Classification des roches carbonatées selon Dunham (1962). 10

0.4 Classification des différents types de porosité selon Choquette and Pray (1970). 11

0.5 Répartition des différentes espèces carbonatées comme une fraction du Carbone Minéral Total (CMT) en fonction du pH, pour une température de 20°C. 17

0.6 Principe simplifié de la dissolution d'une roche (Noiriel, 2005). 18

0.7 Schéma représentant les deux types de régimes de déplacement d'un fluide dans un milieu obstrué en fonction du nombre de Reynolds (Connor, 2019). 21

0.8 Les différents régimes de dissolution en fonction des nombres de Péclet et Damköhler, à l'échelle microscopique (Daccord et al., 1993) et à l'échelle macroscopique (Golfier et al., 2002). 27

0.9 Diagramme de prédiction du comportement de la dissolution en fonction des nombres de Péclet et Damköhler, d'après Golfier et al. (2002). 28

0.10 Différences entre les régimes de dissolution en wormhole (en haut), uniforme (au centre), et en chenalisation (en bas), d'après Menke et al. (2016). 29

0.11 Schéma représentatif du dispositif de dissolution. P est un capteur de pression absolu, et ΔP un capteur de pression différentielle. 39

0.12 a : Echantillon entouré du tube en PVC. b : Porte-échantillon. 40

0.13 Photographie du dispositif de dissolution dans son ensemble. 41

1.1 Images obtained by SEM : Normandie (**left**), Euville (**middle**) and Lexos (**right**). 50

1.2 2D slices obtained from 3D XRMT images. Blue color represents the matrix phase, red the macro-phase and orange the micro-phase. 54

1.3 Crossplot of formation factor over porosity depending on the rock type. Diamonds are for Normandie, squares for Euville and circles for Lexos. Lines of equal cementation factors according to Archie's law (Equation (1.5)) are also displayed. 57

1.4 Pore diameters distribution from the centrifugation measurements. Results for Normandie samples are on the left, Euville in the center, Lexos on the right. 58

1.5 Pore size distribution obtained by sphere diameters calculations (on the top) and mean chord lengths calculations (on the bottom), using imaging software. Normandie samples are displayed on the left part, Euville on the central part and Lexos is shown on the right. . 61

1.6 Chords length distribution for Normandie samples, pore diameters are displayed by proportion. On the top left, an average of chord lengths in the three directions is shown. The rest detail chord lengths in directions X, Y and Z : on the top right, there are N03 and N05, on the bottom left, N02 and N09, while on the bottom right, there are N04 and N08. 62

1.7 Chords length distribution for Euville samples, pore diameters are displayed by proportion. On the left, an average of chord lenghts in the three directions is shown. On the middle and right, chord lengths are detailed in directions X, Y and Z : E02 and E04 on the middle and E05 and E08 on the right. 63

1.8 Chords length distribution for Lexos samples, pore diameters are displayed by proportion. On the left, an average of chord lenghts in the three directions is shown. On the middle and right, chord lengths are detailed in directions X, Y and Z : L01, L04 and L08 on the middle, and L03 and L07 on the right. 64

1.9 Pore diameters distributions from laboratory and XRMT calculations for Normandie rock type. Distribution from centrifugation and sphere diameters analysis is displayed on the left, while distribution from centrifugation and chord lengths analyses is shown on the right. 66

1.10 Pore diameters distributions from laboratory and XRMT calculations for Euville rock type. Distribution from centrifugation and sphere diameters analysis is displayed on the left, while distribution from centrifugation and chord lengths analyses is shown on the right. . 67

1.11 Pore diameters distributions from laboratory and XRMT calculations for Lexos rock type. Distribution from centrifugation and sphere diameters analysis is displayed on the left, while distribution from centrifugation and chord lengths analyses is shown on the right. . 67

1.12 **Left** : P-wave evolution with porosity. **Right** : P-wave evolution with S-wave evolution. . . 68

1.13 On the **left** : evolution of formation factor depending on porosity; On the **right** : evolution of P waves velocities depending on porosity (modified from (Garing et al., 2014; Fores et al., 2021)). 72

2.1 2D vertical slices from 3D X-ray micro-tomography (XRMT) images of the initial structure of the six studied samples. N05 is the most homogeneous sample while N08 and N09 present a pre-existing filled channel and some pre-existing micro-cracks, respectively. . . 80

2.2 Experimental homemade percolation device composed of a beaker with JUMO sensors, a peristaltic pump (Gilson, MiniPuls3), an absolute pressure (Gems) and a differential pressure (Keller) sensor, Swagelok connectors, and a continuous acquisition system Labjack. . 81

2.3 Evolution of the pH at the outlet of the experiments (pH_{out}, first row), the differences in fluid conductivity (σ_f, second row) and calcite concentration ([Ca], third row) between the outlet and inlet of the percolating experiments with inlet acid concentration C_0^1 (first column, empty dots) and C_0^2 (second column, filled dots), and Péclet numbers Pe_1 (diamonds), Pe_2 (squares) and Pe_3 (circles). 82

2.4 Evolution of the normalized rock permeability k^* [-] during the percolating experiments, where k^* is defined as the permeability of the sample along the experiment normalized by its initial permeability. The dot represents the final value of permeability. Graphics are displayed according to experimental conditions : two inlet acid concentrations in columns (C_0^1 and C_0^2) and three Péclet numbers in rows (Pe_1, Pe_2 and Pe_3). 84

2.5 Pore diameters distribution for each sample from centrifugation. 86

2.6 Main path conduits of each sample depending on the experimental conditions : two inlet acid concentrations C_0^1 and C_0^2 in columns and three Péclet numbers Pe_1, Pe_2 and Pe_3 in rows. For each sample, image from tomography acquisition is displayed on the left and image from PNM on the right. The arrow indicates the injected flow direction. The color scales represent the throat diameters in μm extracted from PNM calculations. The scale in the bottom right applies to all samples. 88

2.7 Chord lengths distribution for each sample before (dotted lines) and after (solid lines) percolation. Lines with light colors are for average lengths along X and Y axes, while lines with dark colors are for chord lengths along Z axis. 89

2.8 Evolution of rock porosity (ϕ_{ch}) evaluated from Ca ions concentrations analyzed in the outlet fluid during percolating experiments and using Equation (A.2). $\Delta\phi$ is defined as the porosity measured at time t minus the initial porosity $\Delta\phi = \phi(t) - \phi_i$. 91

2.9 Evolution of chemical and hydrodynamic fluid parameters during percolating experiments depending on the acid quantity injected over time M_0 (mol). (a) [Ca]* is the calcite concentration changes between the outlet and inlet normalized by the injected acid concentration, (b) $\Delta\phi$ is the porosity evaluated from Ca concentration changes between the outlet and inlet, (c) k* is the permeability changes normalized by the initial permeability. 95

2.10 Permeability over porosity for all the samples. n is the power exponent from the Kozeny-Carman law $k = \phi^n$. 96

2.11 Damkohler numbers from three different calculations. $Da_{\frac{S}{V}}$ (red circles) and $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ (blue triangles) (Knapp, 1989) display results from Equation (2.1) with S_r either set to $\frac{S}{V}$ or $\frac{S}{V_{Ca}}$. Da_M (black squares) (Menke et al., 2015) presents results from Equation (2.2). 98

2.12 Samples with their values of dissolution rate R (on the top) and percolation time t_p (on the bottom) plotted depending on Pe and Da numbers. On the left, samples are displayed for Da calculated with Equation (2.1), while on the right, they are displayed for the calculations with Equation (2.2). 99

3.1 2D vertical slices from 3D X-ray micro-tomography (XRMT) images of the initial structure of all the samples from the three rock types. 109

3.2 Top : Homemade experimental device used for the percolation experiments, with P the absolute pressure sensor and ΔP the differential pressure sensor. Bottom : Scheme of the cylindrical core rock sample fixed inside a PVC tube. 110

3.3 Evolution of the pH at the outlet of the experiments (pH_{out}, first row), the differences in fluid conductivity (σ_f, second row) and calcium and magnesium concentrations between the outlet and inlet of the percolating experiments (Δ[Ca] and Δ[Mg], third row), with Péclet numbers Pe_1 (first column, diamonds), Pe_2 (second column, squares), Pe_3 (third column, circles) and Pe_4 (third column, stars). 113

3.4 Evolution of the normalized rock permeability k^* [-] during the percolating experiments, where k^* is defined as the permeability of the sample along the experiment normalized by its initial permeability. The dot represents the final value of permeability. Graphics are displayed according to Péclet numbers, in colums (Pe_1, Pe_2 and Pe_3&Pe_4). Due to the large differences in experiments duration, a zoom of Normandie values is displayed on the second row. 114

3.5 Pore diameters distribution for each sample in each rock type from centrifugation measurements. 117

3.6 Chord lengths distribution for each sample before (dotted lines) and after (solid lines) percolation. Lines with light colors are for average lengths along X and Y axes, while lines with dark colors are for chord lengths along Z axis. Normandie, Euville and Lexos samples are located on the first, second and third rows, respectively. 120
3.7 Main path conduits of each sample depending on the four Péclet numbers (in columns) and the rock type (in rows). The samples are all displayed with the acid injection above them. The scale in the bottom right applies to all the samples. 122
3.8 Evolution of rock porosity change, $\Delta\phi$, defined as the porosity measured at time t minus the initial porosity measured in laboratory $\Delta\phi(t) = \phi(t) - \phi_L$ evaluated from Ca and Mg ions concentrations analyzed in the outlet fluid during percolating experiments and using Equation (3.3). The graph on the right is a zoom of the graph on the left. 123
3.9 Dissolution rate of each sample, depending on the initial formation factor F_L and the Péclet number Pe applied during the experiments. The color scale shows darker colors for higher dissolution rates R. 126

Liste des tableaux

1.1 Petrophysical parameters summary from laboratory measurements : gas porosity ϕ_g [%], liquid porosity ϕ_l [%], gas permeability k_g [mD], liquid permeability k_l [mD], formation factor F_{lab}, cementation index m_{lab} and electrical tortuosity τ_e, P wave velocity Vp [km/s], S wave velocity Vs [km/s], Bulk modulus K [GPa], Shear modulus G [GPa]. Imaged samples are identified in bold. The • symbol indicates no measured data. 56

1.2 Petrophysical parameters summary from tomography images : macro-void porosity ϕ_{macro} [%], total-phase porosity ϕ_{total} [%], permeability k_{XRMT} [mD], formation factor F_{XRMT}, cementation index m_{XRMT} and hydraulic tortuosity τ_h, ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ and proportion of percolating volume PV [%]. The - stands for non-percolating samples. 60

1.3 Estimation of the constrictivity f from electrical tortuosity τ_e and hydraulic tortuosity τ_h. 65

1.4 Summary of permeability results calculated from literature k_{calc} compared to permeability measured k_{meas}, depending on the equation used, the rock type and the variables associated. Equations used are from literature : line 1 (Kozeny, 1927; Carman, 1937), line 2 (Martys et al., 1994), line 3 (Kozeny, 1927; Carman, 1937), line 4 (Bourbie et al., 1987), line 5 (Gueguen and Dienes, 1989), and line 6 (Thompson et al., 1987). 70

2.1 Experimental conditions of the experiments. Pe_1, Pe_2 and Pe_3 are associated with the flow rates 2.9, 25.2 and 63 mL/h, respectively. 81

2.2 Petrophysical properties from laboratory measurements of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_L [%], permeability k_L [mD], formation factor F_L [-], cementation index m_L [-], electrical tortuosity τ_e [-], P and S wave velocities Vp and Vs [km/s]. The index L stands for Laboratory measurements and ϕ_{ch} is the final porosity calculated from Equation (A.2) with [Ca] measurements . . . 85

2.3 Petrophysical properties from imaging calculations of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_{XR} [%], permeability k_{XR} and k_P [mD], formation factor F_{XR} [-], cementation index m_{XR} [-], tortuosity τ_h [-], ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ [mm^{-1}] and proportion of percolating volume PV [%]. XR and P stand for 3D X-ray images and PNM (Pore Network Model) calculations, respectively. 87

2.4 Table of experimental properties of each sample. Pe is the average Pe calculated with lowest and largest l, Da_M is calculated from Equation (2.2), $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ is calculated from Equation (2.1), R is the dissolution rate [mol/s], t_p is the percolation time [h], $[Ca]_d$ is the total quantity of dissolved calcite until conduit percolation [mol] and $[Ca]^{\#}$ is the quantity of dissolved calcite per quantity of injected acid [mol/mol]. 100

3.1 Experimental transport conditions, Péclet numbers Pe [-] and flow rates Q [m^3/s], of the percolation experiments. 110

3.2 Petrophysical properties from laboratory measurements of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_L [%], permeability k_L [mD], formation factor F_L [-], cementation index m_L [-], electrical tortuosity τ_e [-], and P and S wave velocities Vp and Vs [km/s]. The index L stands for Laboratory measurements and ϕ_{ch} is the porosity from chemistry calculations. For each rock type, the samples are ordered according to increasing Péclet values. 115

3.3 Petrophysical properties from 3D X-ray imaging calculations of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_{XR} [%], permeability k_{XR} [mD], formation factor F_{XR} [-], cementation index m_{XR} [-], tortuosity τ_h [-], ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ [mm^{-1}] and proportion of percolating volume PV [%]. The sample E01 was not imaged before experiments. For each rock type, the samples are ordered according to increasing Péclet values. 119

3.4 Table of experimental properties of each sample. Pe is the Péclet condition applied, R the dissolution rate per acid injection time [mol/s], R' the dissolution rate per acid injection volume [mol/m^3] and t_p is the percolation time [h]. 123

Introduction générale

Contexte général

Les roches carbonatées représentent une part très importante des roches présentes à la surface de la Terre (Ford and Williams, 2007; Chen et al., 2017), comme le montre la Figure 0.1. Ces formations géologiques constituent des réservoirs indispensables pour les sociétés humaines et sont par conséquent très étudiées.

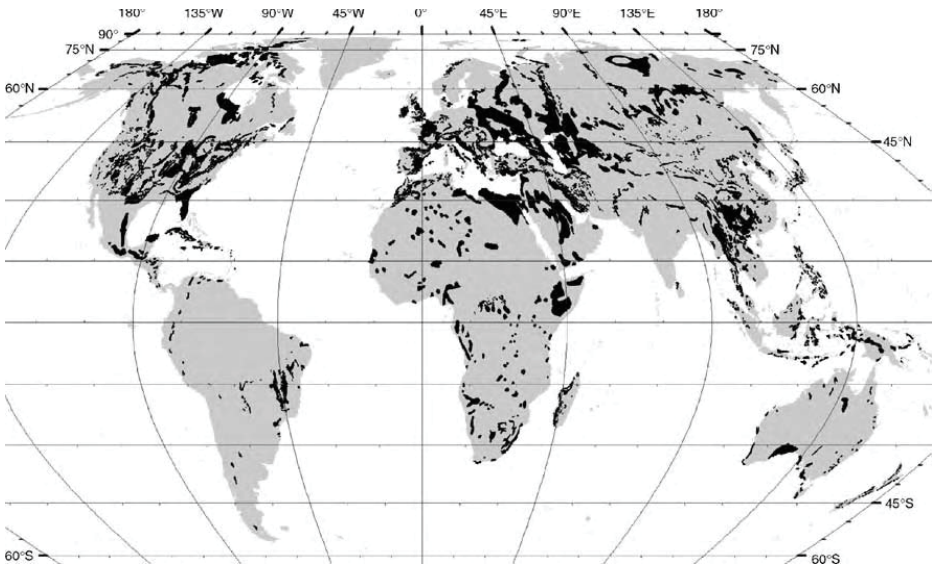


FIGURE 0.1 – Carte des roches carbonatées à l'affleurement dans le monde, représentées en noir (Ford and Williams, 2007).

D'un point de vue énergétique, ces réservoirs contiennent plus de 60% des réserves mondiales d'hydrocarbures (Rege and Fogler, 1989; Chilingarian et al., 1992; Burchette, 2012). Ils présentent également un intérêt pour le stockage géologique du CO_2, étudié depuis de nombreuses années afin de contre-balancer les émissions de gaz à effet de serre générées par les secteurs industriels (Noiriel et al., 2005; Luquot and Gouze, 2009; Sterpenich et al., 2009; Vialle and Vanorio, 2011). Ils sont aussi

fortement utilisés pour la production d'énergie géothermique (Montanari et al., 2017). Pourtant, le rôle le plus important des roches carbonatées reste la production d'eau, primordiale pour le développement des activités humaines comme l'agriculture. En effet, les réservoirs carbonatés, dont entre 60 et 80% sont karstifiées, peuvent contenir d'importantes ressources en eau (Bakalowicz, 2005). Les aquifères karstiques représentent entre 7 et 12% de la surface de la Terre et, pour l'heure, entre 20 et 25% de la population mondiale dépend des ressources en eau qu'ils contiennent (Ford and Williams, 2007). D'un point de vue qualitatif, ils sont menacés par diverses formes de pollution, naturelle dans le cas d'intrusion salée (Pulido-Leboeuf, 2004; Garing et al., 2013), ou anthropique dans le cas des drainages miniers ou de l'agriculture (Williams, 2001; Buckerfield et al., 2020). De plus, d'un point de vue quantitatif, l'augmentation continue de la démographie mondiale s'accompagne d'une augmentation des besoins en eau. La compréhension de ces réservoirs est donc de plus en plus nécessaire.

Les réservoirs karstiques : caractéristiques générales

Les aquifères karstiques présentent des caractéristiques complexes qui les différencient des autres types d'aquifères. Leur très forte hétérogénéité organisée par les écoulements d'eau souterraine, leurs larges vides ainsi que leur forte vitesse d'écoulement de plusieurs centaines de mètres par heure en font des aquifères difficiles à caractériser (Bakalowicz, 2005). Une représentation schématique d'un réservoir karstique typique est montrée en Figure 0.2. De manière générale, ce type de structure est le résultat du processus de karstification, qui est la réaction due au déséquilibre thermodynamique entre l'eau et la roche carbonatée. Des éléments de relief et de structure particuliers composent les réservoirs karstiques en surface et en souterrain (Figure 0.2). Sous la surface du sol, des cavités et des conduits se forment et deviennent à la fois des réservoirs avec des capacités de stockage très importantes, et des zones d'écoulement préférentielles avec des capacités d'écoulement tout aussi importantes. Le karst qui en résulte présente des propriétés très variables au sein d'un réservoir et entre les réservoirs, en fonction de nombreux paramètres tels que les conditions climatiques, la nature de la roche, le gradient hydraulique, etc...

Il existe 3 types de réseaux karstiques définis en fonction de l'agressivité de l'eau s'écoulant dans le réservoir (Ford, 2006; Klimchuk, 2011).

- Les réseaux karstiques "gravitaires" ou "épigènes" : l'eau de pluie ruisselle sur le sol, s'infiltre, se charge en CO_2 biogénique, devient acide et rentre en réaction avec la roche.
- Les réseaux karstiques "hypogènes", formés à partir de la remontée de fluides rendus acides en profondeur.
- Les réseaux karstiques "littoraux" issus du déséquilibre entre l'eau salée et l'eau douce à l'in-

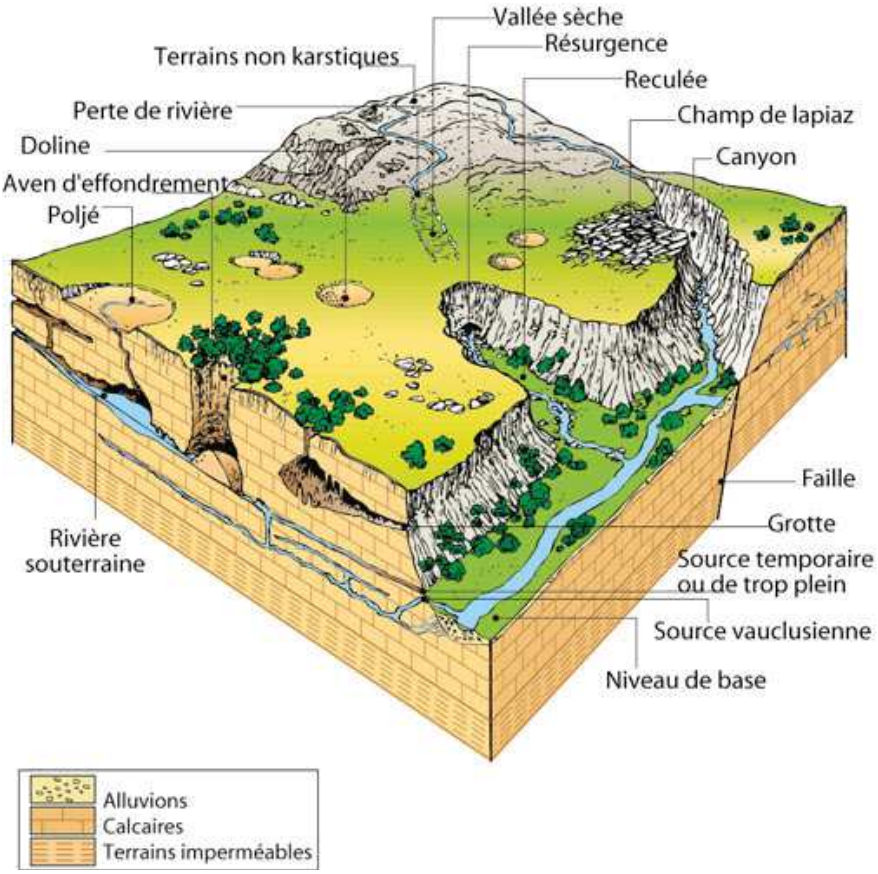


FIGURE 0.2 – Représentation schématique d'un réservoir karstique, modifié d'après Bakalowicz (2018).

terface entre la mer et la roche.

Les travaux de cette thèse se focalisent principalement sur la formation des réservoirs karstiques gravitaires ou épigènes, même si certains résultats peuvent être extrapolés aux autres familles. Dans les réseaux karstiques épigènes, on considère que la dissolution de la roche n'est possible que si un écoulement a lieu, impliquant un mouvement des particules d'eau au contact de la roche. Cet écoulement est déterminé par le potentiel de karstification, défini par Mangin (1978). Il permet de déterminer les caractéristiques du flux de solvant s'écoulant dans le réservoir et dépend de la quantité de précipitations entrantes, de la pression partielle de CO_2 dans le sol et du gradient hydraulique du flux. L'écoulement entraîne alors les produits de la réaction et laisse des vides dans la roche. Ces vides vont s'organiser et se hiérarchiser sous l'action des flux jusqu'à aboutir à la mise en place d'un réseau karstique connecté et continu (Bakalowicz, 1995, 2005). Le processus global prend généralement entre 10 000 et 50 000 ans (Bakalowicz, 1975; Atkinson et al., 1978; Dreybrodt, 1998).

Les conduits les plus importants d'un réseau karstique se forment généralement au niveau des discontinuités pré-existantes de la roche, comme les failles, les fractures, les plans de stratifications ou

encore la microporosité (Drogue, 1974; Grillot, 1977; Razack, 1980). Le passage répété du flux dans ces hétérogénéités entraîne la création d'un réseau d'écoulement organisé, de la surface jusqu'à l'exutoire. Les conduits peuvent alors mesurer plusieurs mètres de large pour des dizaines de kilomètres de long. Dans ces conduits, les conditions d'écoulement s'apparentent à celles des eaux de surface, avec des débits et des vitesses très élevés, ainsi que des écoulements turbulents. Par conséquent, les conduits et la matrice présentent des caractéristiques hydrodynamiques très différentes, telles que la conductivité hydraulique et la capacité de stockage (Bakalowicz, 2005).

Les propriétés complexes de ces réservoirs les rendent difficiles à caractériser avec les méthodes classiquement utilisées en hydrogéologie. De plus, leur fonctionnement étant comparable à celui d'un système hydrographique, cette spécificité doit être prise en compte dans leur analyse (Mangin, 1974; Quinlan and Ewers, 1985; De Waele et al., 2009). Afin de caractériser un aquifère karstique dans son ensemble, l'association de plusieurs méthodes à plusieurs échelles est nécessaire (Andreo et al., 2002; Aquilina et al., 2003; Geyer et al., 2013).

— Caractérisation structurale : analyse par des outils géologiques, tels que la géomorphologie ou la géophysique (Drogue, 1974; Grillot, 1977; Razack, 1980; Eraso, 1986; Chalikakis et al., 2011).
— Caractérisation hydrodynamique : indirectement, par l'analyse des précipitations entrantes et des débits sortants (Mangin, 1974, 1984) ; et, plus directement, par des mesures in-situ à différentes échelles comme des essais par pompage et des slug-tests (Marsaud, 1996; Dausse et al., 2019), des tests de traçages (Bakalowicz, 1979; Meus and Ek, 1999; Matić et al., 2012; Benischke, 2021), des mesures sur carottes et échantillons en laboratoire (Garing et al., 2014).
— Caractérisation hydrochimique : analyse de matière inorganique ou gaz dissous (Plagnes, 1997; Pérotin et al., 2021), analyse isotopique (Atkinson et al., 1978; Porcelli, 2008; Molina-Porras et al., 2017).

Le fonctionnement des réservoirs karstiques est donc de mieux en mieux compris. Cependant, un infime changement dans les conditions initiales de la réaction peut induire de fortes modifications dans la structure d'un réseau karstique, rendant cet environnement très sensible (Bakalowicz, 2005). C'est pourquoi de nombreuses interrogations demeurent à propos de ces réservoirs, notamment en ce qui concerne leur formation, c'est-à-dire la karstogénèse.

Afin de mieux comprendre ce phénomène, induit par la réaction entre les flux et la roche, il peut être étudié à une autre échelle, plus petite, comme celle de la carotte, de l'échantillon ou même celle du pore. En effet, des expériences de laboratoire sont menées pour observer le comportement d'une

roche en contact avec un fluide chargé en CO_2. Ainsi, un fluide réactif est injecté dans des échantillons de roche dans différentes conditions hydrodynamiques et chimiques. L'impact de ces expériences sur la roche est observé par différents outils, tels que l'imagerie à rayons X et la caractérisation pétrophysique de la roche étudiée (Fredd and Fogler, 1998; Golfier et al., 2002; Noiriel et al., 2004; Luquot and Gouze, 2009; Noiriel et al., 2009; Smith et al., 2013; Tutolo et al., 2014; Vialle et al., 2014; Menke et al., 2016; Lebedev et al., 2017).

C'est sur cette approche expérimentale que se basent ces travaux de thèse. Ils sont réalisés dans le but de déterminer l'impact de la dissolution sur les propriétés structurales et hydrodynamiques de la roche, mais aussi et surtout le rôle des propriétés initiales de la roche dans la dissolution. Afin de répondre à cette problématique, des expériences de dissolution sont réalisées sur trois types de roches carbonatées, de la craie, du calcaire crinoïdal et de la dolomie, dont les propriétés pétrophysiques sont qualifiées et quantifiées avant et après les expériences.

Ce mémoire est structuré de la manière suivante. Premièrement, un rappel des notions scientifiques fondamentales liées aux mécanismes impliqués dans la dissolution des roches carbonatées est fait. Il s'accompagne d'une synthèse des différents travaux de recherche menés sur les mécanismes de dissolution en contexte expérimental, ainsi que les résultats associés. Ensuite, trois chapitres présentent les travaux de recherche réalisés au cours de la thèse. D'abord, le chapitre 1 présente une caractérisation pétrophysique par méthodes de laboratoire et d'imagerie effectuée sur les trois types de roches carbonatées. Puis, les chapitres suivants portent sur les résultats des expériences de dissolution menées sur ces trois types de roches. Le chapitre 2 discute uniquement des résultats obtenus sur la craie, alors que le chapitre 3 propose une comparaison du comportement des trois roches.

Contexte scientifique

Roches carbonatées et réactivité associée

Les roches carbonatées sont des roches sédimentaires composées à plus de 50% de minéraux carbonatés, définis par la présence de l'ion carbonate $CO_3{}^{2-}$. Sur Terre, on trouve principalement deux types de minéraux carbonatés, la calcite et la dolomite. La calcite est entièrement composée de carbonate de calcium $CaCO_3$, alors que la dolomite est un minéral calco-magnésien, se composant d'une association de carbonates de calcium et de magnésium dont la formule est $CaMg(CO_3)_2$. De ces minéraux découlent deux grandes familles de roches carbonatées, respectivement les calcaires et les dolomies. Ces roches se distinguent par la proportion du minéral carbonaté qui les compose en majorité.

Les roches carbonatées peuvent se former dans plusieurs environnements de dépôts (Purser, 1980; Moore and Wade, 2013), qui conditionnent leurs types :

— Les calcaires détritiques sont constitués d'éléments calcaires pré-existants, en contexte continental ou littoral ;

— Les calcaires bioclastiques résultent de l'accumulation, en contexte lacustre ou marin, de squelettes et coquilles d'organismes comme des bivalves, des gastéropodes, des foraminifères ou encore des coraux et des algues ;

— Les calcaires chimiques proviennent de la précipitation de carbonates en solution.

La mise en place de la dolomie correspond à la substitution de certains ions Ca^{2+} par des ions Mg^{2+}. Cette substitution peut avoir lieu durant la diagénèse (dolomie primaire), ou a posteriori durant l'histoire de la roche (dolomie secondaire).

Les roches carbonatées bioclastiques et chimiques peuvent être caractérisées par la classification de Dunham (1962), qui les distingue en fonction de la texture de la roche et de la nature de la liaison

entre les grains (Figure 0.3). Ces paramètres sont entièrement liés au dépôt et permettent de définir les roches carbonatées selon leurs origines sédimentaires. Ainsi, les critères de différenciation sont multiples : l'agencement des grains les uns par rapport aux autres au moment du dépôt, s'ils sont liés et/ou jointifs, la présence de boue entre les grains, et la proportion de grains dans la roche.

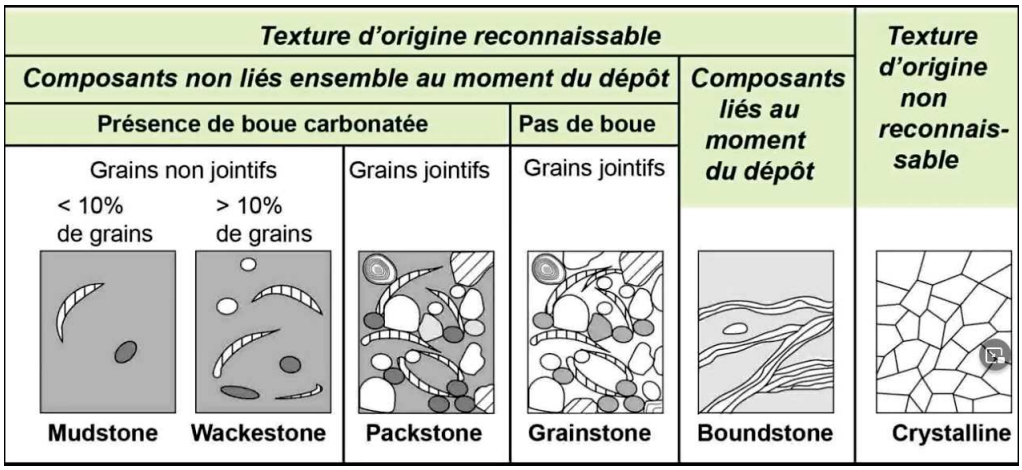


FIGURE 0.3 – Classification des roches carbonatées selon Dunham (1962).

0.0.1 Propriétés pétrophysiques

Les roches carbonatées sont assimilées à des milieux poreux car elles sont constituées par une matrice solide et des vides (les pores). Afin de décrire ces roches et de les caractériser, plusieurs propriétés peuvent être définies. Cependant, pour qu'elles soient exploitables à différentes échelles et qu'elles soient cohérentes, il est important de les mesurer et/ou calculer sur un volume élémentaire représentatif (VER), correspondant au plus petit volume de roche sur lequel une mesure reste représentative de l'ensemble de la roche entière.

0.0.1.1 Espace poral et porosité

L'espace poral dans une roche constitue l'espace de vide dans lequel un fluide peut être contenu et peut circuler. Sa taille ainsi que ses propriétés conditionnent les écoulements. On définit la porosité comme la proportion de vide dans une roche par rapport au volume total de cette roche. Ces vides, appelés pores, sont agencés de différentes manières au sein d'une roche. La porosité peut être "effective", c'est-à-dire que les pores sont suffisamment proches les uns des autres pour être reliés par des constrictions, aussi appelées gorges. Cet agencement crée un réseau poral connecté dans lequel les écoulements peuvent avoir lieu. La porosité peut aussi être "fermée", c'est-à-dire que des pores sont isolés du reste du réseau et ne participent donc pas aux écoulements. Les pores ont des tailles va-

riables, de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de centimètres. Pour des tailles supérieures, on parlera de cavités. De manière générale, la porosité est souvent classifiée en deux, voire trois classes : la microporosité, la macroporosité et parfois la mésoporosité, qui se situe entre les deux premières. La microporosité représente les pores dont la taille est inférieure à 10 μm (Katsube, 1981; Lønøy, 2006), tandis que la macroporosité représente les pores avec une taille supérieure.

L'espace poral d'une roche carbonatée est défini par plusieurs classifications, dont celle de Choquette and Pray (1970) et de Lucia (1983, 1995, 1999). La classification de Choquette and Pray (1970) consiste en deux types de porosités (Figure 0.4) : la porosité dite "fabric-selective" et la porosité dite "not-fabric selective". La première dépend de la texture initiale de la roche et est directement fonction de la taille des grains et de leur agencement. Elle peut être de type primaire ou secondaire, c'est-à-dire que l'espace poral a été formé dès le dépôt, ou plus tard, lors de processus diagénétiques. La deuxième ne dépend pas de la texture initiale de la roche. Elle est seulement de type secondaire et est donc uniquement fonction des processus qui ont eu lieu après le dépôt, qui peuvent être mécaniques ou chimiques.

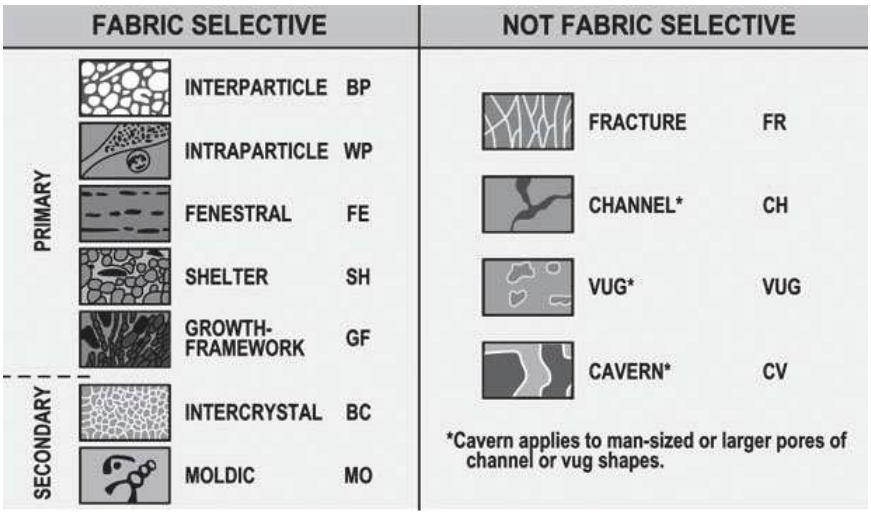


FIGURE 0.4 – Classification des différents types de porosité selon Choquette and Pray (1970).

La classification de Lucia (1983, 1995, 1999) se base sur la classification de Choquette and Pray (1970) en ajoutant des critères pétrophysiques permettant de lier la porosité à la perméabilité. Lucia définit deux classes de porosité : la porosité "interparticulaire", qui regroupe la porosité interparticulaire et intercristalline de Choquette and Pray (1970) ; et la porosité "vacuolaire", qui regroupe l'espace poral dans les particules (intraparticulaire) et l'espace poral largement plus grand que les particules.

L'espace poral est complexe et répond à plusieurs définitions selon la taille des pores, leurs origines et leur connectivité. Ces caractéristiques vont entraîner des propriétés (pétrophysiques, structurales,

hydrodynamiques) très diverses et complexes.

0.0.1.2 Propriétés électriques et acoustiques

Nous avons évoqué précédemment que le réseau poral au sein des roches carbonatées pouvait être très complexe. En particulier, l'agencement des pores gouverne la connectivité du réseau mais aussi certaines propriétés, notamment électriques et acoustiques.

Parmi les **propriétés électriques** des roches, on peut citer la **tortuosité**, qui représente la complexité structurelle de l'espace poral, et plus précisément la sinuosité du chemin formé par l'espace poral. Ce paramètre est défini par plusieurs expressions et mesuré à partir de plusieurs techniques selon le domaine étudié (voir Ghanbarian et al. (2013) pour une review à ce sujet). Un chemin droit présentera une tortuosité proche de 1, et plus le chemin sera sinueux, plus la tortuosité sera élevée.

La tortuosité géométrique est définie par Adler (1992). Elle représente le ratio entre la longueur du chemin tortueux emprunté par un fluide dans un espace poral donné et la longueur de la ligne droite correspondante. Elle s'apparente à la tortuosité hydraulique τ_h, définie par Kozeny (1927) sous la forme de l'équation (1) :

$$\tau_h = \frac{l_{eh}}{l} \tag{1}$$

avec l_{eh} la longueur du chemin effectif [m] et l la longueur de l'échantillon [m]. Ces deux types de tortuosités peuvent notamment s'obtenir à partir d'imagerie 3D, telle que la microtomographie à rayon X, car les images permettent de visualiser et de mesurer les chemins.

La tortuosité électrique τ_e, quant à elle, est définie par Pirson (1983) et Clennell (1997) avec l'équation (2). Elle peut être calculée indirectement à partir de mesures en laboratoire de la conductivité électrique de la roche.

$$\tau_e = \sqrt{F\,\phi} \tag{2}$$

où F est le facteur de formation [-] et ϕ la porosité.

Le **facteur de formation** F est lié à la structure du réseau poral. Dans le cas de roches carbonatées ne contenant aucune trace d'argile, la roche ne présente pas de conductivité de surface, et le facteur de formation est alors défini comme le ratio entre la conductivité du fluide traversant la roche σ_f et la conductivité de la roche σ_r. Archie (1942) avait précédemment développé la relation la plus connue

reliant le facteur de formation à la porosité (Équation (3)) :

$$F = \phi^{-m} \tag{3}$$

avec m l'indice de cimentation [-].

L'**indice de cimentation** est une constante empirique située entre 1,8 et 4 pour les roches carbonatées, et plus précisément entre 2 et 2,2 pour les carbonates de type grainstone (Lucia, 1983). Cette constante ne correspond pas vraiment à un paramètre structural, mais sa valeur dépend étroitement de la structure de la roche, de la forme et de la taille des grains et des pores, de la tortuosité, de l'anisotropie et de la compaction de la roche (Salem and Chilingarian, 1999). En effet, il sera plus élevé dans les roches peu connectées (Ramakrishnan et al., 1998).

Enfin, la **constrictivité** est un paramètre lié à la taille des constrictions qui relient les pores et donc à l'effet du goulot d'étranglement (bottleneck effect) (Holzer et al., 2013). Elle est géométriquement caractérisée par le facteur de constriction a, qui relie l'ouverture maximale des pores et l'ouverture minimale (Petersen, 1958; Holzer et al., 2013). La constrictivité f peut être prise en compte dans le calcul de la tortuosité électrique τ_e de Clennell (1997), où elle est souvent négligée, par le biais de l'équation (4) :

$$\tau_e = \sqrt{F\,\phi\,f}. \tag{4}$$

Elle est comprise entre 0 et 1. Lorsque f est proche de 0, les pores sont plutôt fermés, alors que si f est proche de 1, les pores se trouvent plutôt sous la forme de cylindres avec des rayons constants. Rembert et al. (2020) ont démontré l'utilité de ce facteur pour une meilleure détermination de la tortuosité.

Les **propriétés acoustiques** de la roche définissent la capacité de la roche à se déformer. L'envoi d'une onde acoustique dans une roche provoque une déformation. Si la déformation se fait longitudinalement par rapport à l'envoi, on observe le passage d'une onde P, représentant la compression. Mais, si la déformation se fait perpendiculairement à l'envoi, on observera le passage d'une onde S, représentant le cisaillement. La vitesse des ondes P et S (V_p et V_s) se mesure en laboratoire. Ces vitesses permettent d'obtenir des propriétés élastiques comme les coefficients de Poisson et Young, ou encore, plus fréquemment utilisés, les modules de compressibilité M_K et de cisaillement M_G définis par Gassmann (1951) et Biot (1956) par les équations (5) et (6), liées à la densité de compression ρ

[kg/m^3].

$$V_p = \sqrt{\frac{M_K + \frac{4}{3} M_G}{\rho}} \tag{5}$$

$$V_s = \sqrt{\frac{M_G}{\rho}} \tag{6}$$

Il existe donc plusieurs paramètres pétrophysiques, comme les propriétés électriques et acoustiques, qui permettent de caractériser les propriétés structurales et élastiques d'une roche, et en particulier de définir et de décrire le réseau poral. Ces spécificités propres à chaque roche, et même à chaque échantillon de roche selon la taille de celui-ci, vont contraindre la capacité d'écoulement de fluides à travers ces milieux.

0.0.1.3 Perméabilité

La capacité d'une roche à laisser passer un fluide à travers son espace poral est appelée la perméabilité. Ce paramètre est relié à la distribution, la structure et la connectivité du milieu poreux. Il dépend aussi de la nature du fluide qui traverse la roche, ainsi que des conditions externes appliquées à ce fluide. La perméabilité k d'un fluide newtonien incompressible est définie par la loi de Darcy (1856) selon l'équation (7), et est exprimée en m^2.

$$k = \frac{Q\, L\, \mu}{A\, \Delta P} \tag{7}$$

avec Q le débit d'injection du fluide [m^3/s], L la longueur de l'échantillon [m], μ la viscosité dynamique du fluide [Pa.s], A la surface d'injection du fluide [m^2] et ΔP la différence de pression entre l'entrée du fluide et la sortie [Pa]. Habituellement, la perméabilité est exprimée en Darcy [D], qui correspond à 10^{-12} m^2.

La vitesse de Darcy U [m/s] est utilisée en milieu poreux afin de définir arbitrairement une vitesse de flux dans l'ensemble d'un échantillon de roche. Elle se calcule avec l'équation (8), définie comme :

$$U = \frac{Q}{A}. \tag{8}$$

Cependant, dans un milieu poreux, nous venons de voir que la porosité joue un rôle primordial dans la définition d'une roche. Il convient donc de la prendre en compte dans le calcul de la vitesse d'écoulement, et de plutôt calculer une vitesse moyenne de pore u [m/s], selon l'équation (9) :

$$u = \frac{U}{\phi}. \tag{9}$$

0.0.1.4 Surface spécifique

La surface spécifique S_s est un paramètre géométrique important, défini comme le ratio entre la surface totale porale qui peut être en contact avec un fluide présent dans la roche et le volume total de la roche. Cette surface est très difficile à déterminer, étant donnée la complexité de la structure interne des roches carbonatées. Elle diffère énormément selon le carbonate étudié car des roches principalement composées de micro-grains ont beaucoup plus de surface de pore que des roches composées de macro-grains. A défaut de pouvoir la calculer précisément, elle peut être caractérisée par plusieurs méthodes, comme des mesures d'adsorption de gaz qui peuvent être réalisées à la surface d'un minéral afin de déterminer la surface spécifique équivalente à ce minéral (Brunauer et al., 1938).

0.0.2 Propriétés de réaction

Les roches carbonatées sont des roches très réactives car elles sont fortement sensibles aux changements, même minimes, de composition du fluide en contact avec elles. En effet, les roches carbonatées sont connues pour réagir chimiquement dans de nombreux cas, que les conditions soient anthropiques (stockage géologique du CO_2) ou naturelles (infiltration de l'eau de pluie dans le sol, formation des karts). D'un côté, l'injection forcée de CO_2 dans des réservoirs carbonatés profonds crée un déséquilibre thermodynamique et thermochimique qui entraîne la dissolution de la roche (Bachu et al., 1994). D'un autre côté, l'infiltration continue de l'eau de pluie dans le sol est aussi responsable de la dissolution des roches carbonatées. L'eau de pluie se charge en CO_2 dans l'atmosphère, puis dans les premières couches du sol qu'elle infiltre. Elle rentre ensuite en contact avec la roche et la creuse en la dissolvant. Quand ce phénomène est poussé à l'extrême, l'eau incise tellement la roche qu'il en résulte des réseaux de galeries souterraines, tels que les karsts (Bakalowicz, 1975), ou encore des rivières et des fleuves s'écoulant au fond de gorges de plusieurs centaines de mètres de hauteur dans le cas de variations du niveau marin ou de mouvements tectoniques (Mocochain et al., 2009). Les roches carbonatées réagissent aussi dans le cas de contaminations dans les réservoirs, qui sont elles-aussi d'origines anthropiques ou naturelles. La pollution anthropique peut être causée par l'ar-

rivée d'un polluant quelconque dans le sol ou dans un cours d'eau, qui s'infiltre ensuite jusqu'à la roche, entre en déséquilibre avec elle, et la dissout. Les polluants peuvent par exemple venir d'une activité industrielle (Williams, 2001) ou agricole (Buckerfield et al., 2020). L'intrusion d'eau saline représente la plus importante contamination naturelle des réservoirs carbonatés. Lorsque ceux-ci sont situés près d'une mer ou d'un océan, l'eau de mer peut entrer dans le réservoir par différents procédés, et le déséquilibre engendré dissout la roche (Pulido-Leboeuf, 2004; Garing et al., 2013). Bien que les exemples pré-cités fassent exclusivement références à des processus de dissolution, une succession de réactions complexes peuvent prendre place au sein des roches carbonatées. Ces réactions peuvent être indépendantes les unes des autres ou au contraire totalement liées entre elles.

0.0.2.1 Chimie des carbonates

Dans cette section, la réaction de dissolution de la calcite est détaillée à titre d'exemple mais cette description peut être appliquée et généralisée à l'ensemble des roches carbonatés. La calcite peut se dissocier dans l'eau, selon l'équation (10) :

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + {CO_3}^{2-}. \tag{10}$$

Cette dissociation est régie par le produit de solubilité de la calcite K_{ps}, défini selon l'équation (11) :

$$K_{ps} = a_{Ca^{2+}} a_{{CO_3}^{2-}} \tag{11}$$

où $a_{Ca^{2+}}$ et $a_{{CO_3}^{2-}}$ représentent les activités ioniques du calcium et du carbonate. A 25°C, le produit de solubilité de la calcite K_{ps} est de $10^{-8,42}$ (Plummer and Busenberg, 1982).

L'ion carbonate ${CO_3}^{2-}$ est une base dite faible, c'est-à-dire que l'ion se trouve sous différentes formes d'espèces carbonatées en fonction du pH de la solution, comme montré sur la Figure 0.5.

Les deux espèces carbonatées existantes à pH plus faible, l'acide carbonique et le bicarbonate, se décomposent selon les équations (12) et (13) :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + {HCO_3}^- \tag{12}$$

$${HCO_3}^- \rightleftharpoons H^+ + {CO_3}^{2-}. \tag{13}$$

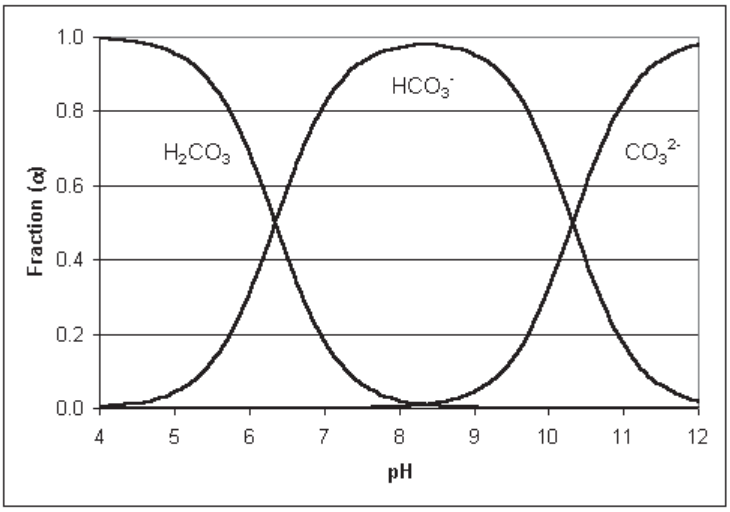


FIGURE 0.5 – Répartition des différentes espèces carbonatées comme une fraction du Carbone Minéral Total (CMT) en fonction du pH, pour une température de 20°C.

Ces équations correspondent à de la dissociation et sont régies par les lois d'action de masse montrées en équations (14) et (15), avec $K_1 = 10^{-6,35}$ et $K_2 = 10^{-10,33}$ à 25°C,

$$K_1 = \frac{a_{HCO_3^-} a_{H^+}}{a_{H_2CO_3}} \tag{14}$$

$$K_2 = \frac{a_{CO_3^{2-}} a_{H^+}}{a_{HCO_3^-}}. \tag{15}$$

L'acide carbonique H_2CO_3 est relié au dioxyde de carbone CO_2 par son hydratation, selon l'équation (16) :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2(aq). \tag{16}$$

La concentration du CO_2(aq) est liée à la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse P_{CO_2} par la loi de Henry (Equation (17)) :

$$a_{CO_2} = K_0 \, P_{CO_2} \tag{17}$$

avec K_0 le produit de solubilité du CO_2, qui dépend des conditions de pression et de température, ainsi que de la salinité.

A pH faible et à P_{CO_2} élevée; la dissociation de l'acide carbonique (équation (12)) et la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (équation (16)) entraînent une acidification de la solution par la production de protons H^+. La calcite est alors attaquée par cette acidité selon l'équation (18) :

$$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3{}^-. \tag{18}$$

0.0.2.2 Cinétique de dissolution

La réaction de dissolution de la calcite dépend donc, entres autres, du pH. Les mécanismes de réactions chimiques entre un fluide et une roche à l'échelle microscopique sont représentés par un paramètre clé : la cinétique de réaction r. La dissolution d'une roche a lieu en 5 étapes (Figure 0.6) : (1) le transport des réactifs vers la surface du minéral, (2) l'adsorption des réactifs à la surface, (3) la réaction chimique entre le réactif et le minéral, (4) la désorption des produits de la réaction de la surface, (5) le transport des produits. La cinétique de réaction est alors contrôlée par l'étape qui prendra le plus de temps, qu'on appellera étape limitante.

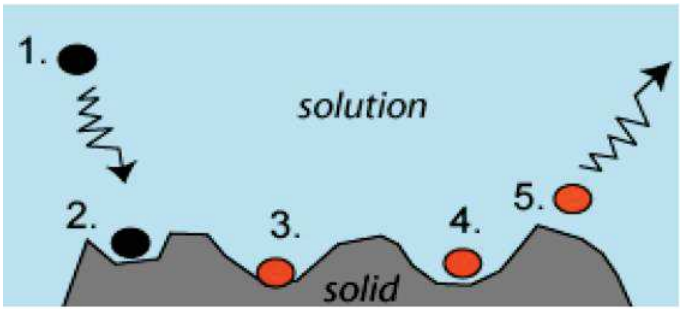


FIGURE 0.6 – Principe simplifié de la dissolution d'une roche (Noiriel, 2005).

La cinétique de réaction est un paramètre qui réunit l'effet combiné du pH, de la concentration, de la température, de la pression, de la force ionique du fluide réactif, ainsi que de catalyseurs et inhibiteurs. La cinétique de réaction d'un minéral dépend alors du degré de déséquilibre entre le fluide et le solide, des propriétés des espèces aqueuses présentes dans le fluide, et des propriétés de la surface du solide. De nombreuses études ont été menées pour déterminer de manière expérimentale ce paramètre et ainsi mieux caractériser les processus de dissolution. Un grand nombre de protocoles expérimentaux ont donc été dressés et beaucoup de lois ont été érigées. Morse and Arvidson (2002) ont écrit un article de review sur les principales études effectuées avant 2002, qui sont toujours utilisées aujourd'hui.

D'ailleurs, la vitesse de réaction R prend en compte ce paramètre et est décrit par l'équation (19) :

$$R = r\,S(1-\Omega)^{\alpha} \tag{19}$$

avec r la cinétique de réaction [mol/m^2/s], S la surface réactive [m^2], Ω l'indice de saturation [-] et α un coefficient stoechiométrique de l'élément i dans le minéral étudié, donné égal à 1 pour la calcite et défini par Lasaga (1984). L'indice de saturation Ω d'un minéral est un nombre adimensionnel qui indique l'écart par rapport à l'équilibre et s'exprime selon l'équation (20) :

$$\Omega = \frac{Q}{K_{eq}} \tag{20}$$

avec K_{eq} la constante d'équilibre égale à $K_{eq} = \dfrac{a_{Ca^{2+}}\,a_{HCO_3^-}}{a_{H^+}}$ pour la calcite. L'indice de saturation évolue au cours de la réaction, en fonction de son avancée et de l'endroit où elle a lieu. Il est déterminé par l'évolution des activités en solution, qui peuvent être soit mesurées soit modélisées par un code géochimique.

La surface réactive S constitue la part de la surface spécifique S_s (définie en section 0.0.1.4) qui va effectivement réagir avec le fluide traversant la roche. Des expériences ont permis de démontrer que la surface réactive se situe préférentiellement sur les zones endommagées de la surface spécifique (Levenson and Emmanuel, 2013; Kirstein et al., 2016). Ceci est dû à une distribution anisotropique des sites réactifs à la surface des minéraux. Même si on ne peut pas connaître sa valeur exacte, il est tout de même possible de caractériser son évolution pendant un phénomène de dissolution (Noiriel et al., 2009; Gouze and Luquot, 2011; Luhmann et al., 2014; Rötting et al., 2015). Plus sa valeur est faible, plus la surface où a lieu la réaction est faible et généralement localisée. Au contraire, si sa valeur est proche de la surface spécifique, cela signifie que la majorité de la surface de pore est affectée par la réaction. Il est aussi important de définir un dernier paramètre lié à la surface : la surface spécifique réactive S_r, correspondant au ratio entre la surface réactive S et le volume total de la roche, et s'exprimant en m^{-1} (Fischer et al., 2012). Elle est, elle aussi, très difficile à calculer et est donc le plus souvent utilisée comme un paramètre de calibrage dans les modèles (Garcia-Rios et al., 2015; Noiriel and Daval, 2017).

Pour la calcite, la cinétique de réaction peut être décrite par l'équation (21), dans des conditions loin de l'équilibre et sans espèces capables de ralentir ou de stopper la réaction.

$$r = r_1\,a_H + r_2\,a_{CO_2} + r_3 \tag{21}$$

avec a_i l'activité de l'espèce i, et r_i les constantes cinétiques établies en premier lieu par Plummer et al. (1978) et respectivement égales à $5,12 \times 10^{-1}$, $3,45 \times 10^{-4}$ et $1,19 \times 10^{-6}$ mol/m^2/s, dans des conditions de pression atmosphérique et de température égale à 25°C. Plus tard, dans le cadre d'expériences réalisées avec des acides faibles et des conditions expérimentales variables, d'autres valeurs de constantes cinétiques ont été établies. En effet, Pokrovsky et al. (2009) a établi des constantes pour la calcite et la dolomite, pour des pH faibles à moyens, des températures allant de 25 à 150°C et des pressions partielles de CO_2 de 1 à 55 atm. Les valeurs des constantes cinétiques qui seront utilisées dans ce travail sont issues de ce travail.

0.0.3 Transport et couplages

Une réaction chimique ne dépend pas que des propriétés géochimiques du minéral et du fluide en contact, mais également des propriétés de transport locales. Il est donc nécessaire de bien caractériser les écoulements, leurs directions et vitesses. A grande échelle, les roches carbonatées sont considérées comme principalement anisotropes, c'est-à-dire que les écoulements au sein d'un même réservoir se font dans plusieurs directions avec des gradients différents. Ceci rend la caractérisation des écoulements dans les carbonates complexe. En conséquence, le transport est complexe à quantifier.

0.0.3.1 Types d'écoulements

Les fluides qui saturent un réservoir peuvent être stationnaires ou en mouvement. Lorsqu'un fluide circule dans la roche, on considère ce processus comme un processus de transport dynamique. A travers un milieu poreux, en fonction des propriétés du fluide, celui-ci peut se déplacer le long de laminations droites parallèlement à l'écoulement, ou de manière turbulente (Figure 0.7). Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel, défini par l'équation (22), qui permet de caractériser le type d'écoulement rencontré.

$$R_e = \frac{\text{forces inertielles}}{\text{forces visqueuses}} = \frac{\rho\, L\, u}{\mu} \tag{22}$$

avec ρ la masse volumique du fluide [kg/m^3], L la longueur caractéristique du système [m], u la vitesse moyenne de pore [m/s] et μ la viscosité dynamique du fluide [Pa.s].

Quand le nombre de Reynolds Re est inférieur à 2000, l'écoulement est considéré comme laminaire. Cela signifie que la viscosité du fluide est suffisamment importante pour contrôler l'écoulement. Au contraire, quand le nombre de Reynolds Re est supérieur à 2000, la viscosité du fluide n'est pas le paramètre dominant de l'écoulement.

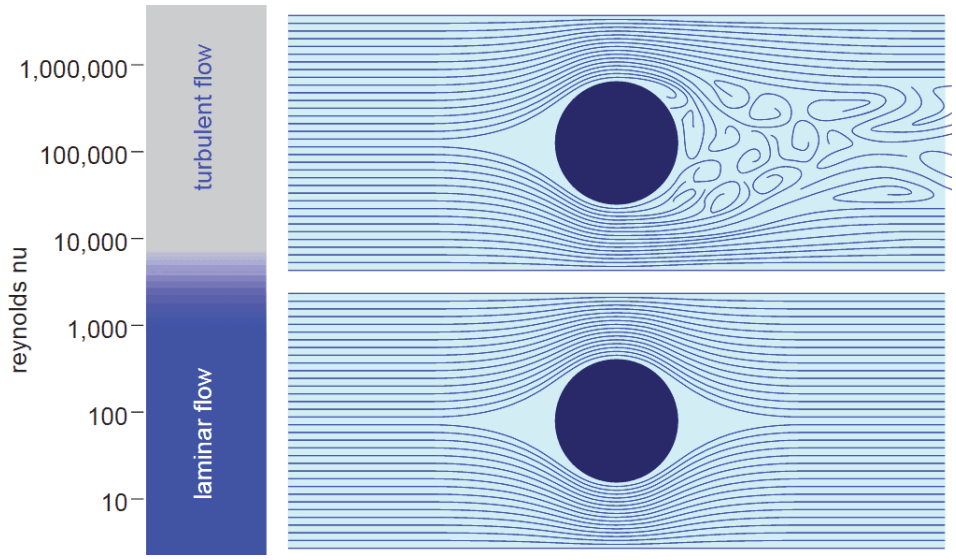


FIGURE 0.7 – Schéma représentant les deux types de régimes de déplacement d'un fluide dans un milieu obstrué en fonction du nombre de Reynolds (Connor, 2019).

0.0.3.2 Types de transports

Le transport est un paramètre essentiel dans le processus de dissolution. Il fournit en continu un renouvellement du fluide dans le système. Si ce fluide est en déséquilibre avec la roche, une réaction a lieu et continue tant que le fluide se renouvelle dans le milieu. Le renouvellement diffère en fonction du type de transport.

L'**advection**, aussi appelée la convection, est le déplacement du fluide dans le milieu, induisant le déplacement des éléments dissous ou en suspension qui constituent le fluide. L'advection d'un élément de concentration C dans un milieu 3D à vitesse constante peut être notée sous la forme de l'équation (23) :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = u\,\nabla C. \tag{23}$$

Dans une roche, la vitesse du fluide varie en magnitude et en direction en fonction de la microstructure du milieu. Cela entraîne une dispersion du fluide, appelée la **dispersion cinématique**. La dispersion du fluide à l'échelle du pore dépend de la viscosité du fluide, de la tortuosité du milieu poreux et des effets de fluctuations des lignes de courant dans l'espace poral. Lors de l'écoulement d'un fluide, les éléments dissous qui le composent partent donc dans diverses directions autour du front advectif pur. Le coefficient de dispersion D' permet d'exprimer ces mécanismes et est décrit par

l'équation (24) :

$$D' = \alpha_i \, u \tag{24}$$

avec α_i la dispersivité, notée α_L quand elle est longitudinale et α_T quand elle est transversale (Scheidegger, 1961).

Dans la pratique, la dispersion cinématique s'accompagne à la **diffusion moléculaire**. C'est un processus lié à l'agitation moléculaire et qui peut donc avoir lieu en l'absence d'advection. Quand deux zones voisines ont des concentrations différentes, la zone avec la plus forte concentration émet plus d'éléments dissous que l'autre zone, et un transfert a lieu d'une zone à l'autre selon une loi de Fick classique. Dans un milieu poreux, la présence de grains en quantité abondante oblige les ions à allonger le chemin qu'ils empruntent et ralentit donc le transport diffusif. Le coefficient de diffusion effectif d_{eff} permet de quantifier ce phénomène par la prise en compte de la porosité ϕ et de la tortuosité τ du milieu. Il est défini par l'équation (25) :

$$d_{eff} = \phi \frac{d_0}{\tau} \tag{25}$$

avec d_0 le coefficient de diffusion.

Dans l'étude de la dissolution de la calcite, on observe une modification de la concentration du fluide dans le milieu poreux due à la réaction, et impliquant une diffusion ionique. Le flux diffusif de la concentration du fluide J_C [mol/m^2/s] dans un milieu 1D s'exprime alors selon l'équation (26) :

$$J_C = -d \, \frac{\delta C}{\delta x} \tag{26}$$

avec $\frac{\delta C}{\delta x}$ le gradient de concentration du fluide, et d le coefficient de diffusion moléculaire [m^2/s].
L'association de la dispersion cinématique et de la diffusion moléculaire est décrite par une équation d'advection-diffusion macroscopique. Elle se base sur un coefficient commun, regroupant le coefficient de dispersion D' et le coefficient de diffusion moléculaire d, appelé le coefficient de dispersion hydrodynamique D et défini par l'équation (27) :

$$D_i = \alpha_i \, u + d_{eff} \tag{27}$$

avec i pour L et T selon que la dispersion est longitudinale ou transversale.

On en déduit alors l'équation (28), exprimant l'évolution au cours du temps de la concentration du fluide dans le cas d'un transport dispersif et d'écoulements unidirectionnels,

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D\,\frac{\delta^2 C}{\delta x^2}. \tag{28}$$

Il existe donc trois types de transports principaux dans un milieu poreux, qui vont induire un renouvellement différent du fluide en son sein. Un transport advectif couplé à un transport dispersif permettra un renouvellement plus important qu'un transport diffusif simple. Aussi, en ajoutant les différences de structure des milieux poreux, évoquées plus haut, il peut être déduit qu'un fort taux de renouvellement est corrélé à une forte vitesse de réaction, tous les deux plus à même d'advenir dans un milieu contraint à un transport advectif. Dans le cas d'un milieu où la dispersion et la diffusion ont lieu, ils vont entrer en compétition. Afin de déterminer lequel des deux mécanismes est dominant, le **nombre de Péclet** est utilisé. Il s'agit d'un nombre adimensionnel défini par l'équation (29). Il correspond à l'importance relative entre le flux de transport par advection et le flux de transport par dispersion.

$$Pe = \frac{\text{transport par advection}}{\text{transport par dispersion}} = \frac{u\,l}{d} \tag{29}$$

avec u la vitesse moyenne de pore [m/s], l la longueur de pore caractéristique du milieu [m], et d le coefficient de diffusion [m^2/s]. Dans le cadre des travaux réalisés au cours de cette thèse, une valeur moyenne des coefficients de diffusion d pour les différents ions présents dans les roches carbonatées à 25°C est donnée pour 5×10^{-9} m^2/s. Quand le nombre de Péclet est largement inférieur à 1, le transport dominant dans le milieu étudié est la diffusion. A l'inverse, quand Pe est largement supérieur à 1, l'advection est le transport dominant. Lorsque le nombre de Péclet est proche de 1, les deux transports opèrent et agissent sur le fluide.

0.0.3.3 Couplages entre transport et réaction

Une fois le transport dominant déterminé, le rôle de la réaction doit être caractérisé. Pour savoir quel processus est dominant entre le transport et la réaction dans un milieu poreux, le **nombre de Damköhler Da**, est défini par Lasaga (1984). C'est également un nombre adimensionnel, qui représente la quantité d'acide consommé par rapport à la quantité d'acide amené dans le système. Quand Da est inférieur à 1, la réaction est contrôlée par la réaction de surface, c'est-à-dire par les mécanismes de transport. Au contraire, quand Da est supérieur à 1, le transfert de masse est limitant et la

chimie contrôle la réaction. Deux équations sont utilisées par Lasaga (1984), une pour un transport advectif dominant (équation (30)), prenant en compte la vitesse moyenne de pore u ; l'autre pour un transport diffusif dominant (équation (31)), considérant la diffusion moléculaire d.

$$Da_{adv} = \frac{K\,L}{u} \tag{30}$$

$$Da_{diff} = \frac{K\,L^2}{d} \tag{31}$$

avec K le taux de réaction [s^{-1}]. Ce paramètre étant très difficile à déterminer, d'autres relations ont vu le jour pour permettre de quantifier ce nombre. Knapp (1989) a proposé l'équation 32, mettant en jeu d'autres paramètres.

$$Da_K = \frac{\alpha_i\,S_r\,r\,L^2}{C_{eqi}\,d} \tag{32}$$

avec α un coefficient stoechiométrique de l'élément i dans le minéral étudié, donné égal à 1 pour la calcite, S_r la surface spécifique réactive [m^{-1}], r la cinétique de réaction [mol/m^2/s] (définis tous deux dans la section 0.0.2.2), et C_{eq} la concentration d'équilibre de l'élément i [mol/L]. Dans le cadre du calcul du Damköhler, L, la longueur caractéristique, diffère en fonction du transport dominant. Si le transport est principalement advectif, L sera définie comme la longueur de l'échantillon étudié (Brosse et al., 2005; Vialle et al., 2014), alors que s'il est diffusif, la longueur caractéristique de pores l sera choisie (Menke et al., 2015), afin d'exprimer les processus à l'échelle dominante.

La détermination de la surface spécifique réactive S_r étant controversée (voir section 0.0.2.2), plusieurs approximations sont effectuées. S_r est parfois assimilée au ratio entre la surface de pore et le volume de pore, appelé $\frac{S}{V}$, qu'il est possible de calculer à partir d'outils comme l'imagerie tomographique (Gouze et al., 2008). S_r est parfois aussi assimilée au ratio entre la surface réactive S, définie par la cinétique de réaction dans l'équation (19), et le volume de calcite dans le système étudié. Afin de s'affranchir de ce paramètre problématique, Menke et al. (2015) a défini une nouvelle relation, l'équation (33) :

$$Da_M = \frac{\pi\,r\,l}{n_{\mathrm{Ca}}\,d} \tag{33}$$

avec n_{Ca} le nombre de moles de calcite par unité de volume [mol/m^3], calculé par l'équation (34) :

$$n_{\mathrm{Ca}} = \frac{\rho_{\mathrm{calcite}}\,(1-\phi)}{M_{\mathrm{calcite}}} \tag{34}$$

avec ρ_{calcite} la densité de la calcite [g/m^3] et M_{calcite} la masse molaire de la calcite [g/mol].

L'équation du transport réactif permet de combiner le transport des espèces réactives à travers le milieu poreux avec la réaction chimique dans ce milieu. Le transport réactif d'un élément du système réactif dépend temporellement et spatialement de l'évolution de sa concentration. Dans un système relativement classique, l'équation de conservation de masse s'écrit comme l'équation (35) :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D\,\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - u\,\frac{\delta C}{\delta x} - \frac{\delta q}{\delta t} \tag{35}$$

avec $D\,\dfrac{\delta^2 C}{\delta x^2}$ le transport dispersif, $-u\,\dfrac{\delta C}{\delta x}$ le transport advectif, et $\dfrac{\delta q}{\delta t}$ la réaction. q est la concentration de l'élément étudié dans la phase solide [mol/kg$_w^{-1}$], i.e., en mole par kg d'eau].

La combinaison des différents types de transports, illustrés par le nombre de Péclet, et les différentes cinétiques de réactions, illustrées par le nombre de Damköhler, vont mener à différents régimes de dissolutions de la roche (de Marsily, 1986; Daccord et al., 1993; Golfier et al., 2002).

Etat de l'art de la dissolution des carbonates à petite échelle

Afin de déterminer les différents régimes de dissolution, des expériences de laboratoire et des simulations numériques sont effectuées sur différents types de roches carbonatées, dans des conditions variables. Cette partie tâchera de décrire l'état de l'art des études menées sur la dissolution des roches carbonatées à l'échelle d'un VER.

Hoefner and Fogler (1988), Rege and Fogler (1989), Daccord et al. (1993) et Fredd and Fogler (1998) ont mené les premières expériences sur les figures de dissolution et les conditions hydro-chimiques associées. Pour cela, des échantillons de roches, principalement calcaires, sont carottés et de l'acide est injecté à un débit et une concentration en acide connus. Afin de voir l'impact de l'acide sur la roche, les échantillons peuvent être visualisés soit par radiographie, et plus récemment par tomographie à rayons X, soit par moulage de la zone porale et dissolution de la zone de roche (Hoefner and Fogler, 1988; Fredd and Fogler, 1998). Ils définissent alors une relation entre les conditions hydro-chimiques d'une expérience, définies principalement par les nombres adimensionnels de Péclet et Damköhler, et les différents régimes de dissolution. Golfier et al. (2002) a ensuite proposé de représenter cette relation sous forme de tableau ne mettant en jeu que les nombres de Péclet et Damköhler comme liens entre les conditions expérimentales et la réaction. La Figure 0.8 montre schématiquement les différents régimes existants en fonction des conditions expérimentales. On distingue trois régimes principaux : la dissolution compacte, la dissolution en wormhole et la dissolution uniforme. Une dissolution en wormhole peut présenter différents régimes en fonction des conditions expérimentales d'injection.

Une **dissolution compacte** a lieu lorsque le débit d'injection de l'acide est faible et correspond à un transport diffusif. Dans ce cas, quelle que soit l'acidité du fluide, il est principalement consommé en entrée de l'échantillon car le renouvellement du fluide est très faible. La dissolution se fait donc selon un front de dissolution (Figure 0.8), malgré les hétérogénéités présentes dans la roche.

Lorsque le débit est plus élevé, équivalent à des Péclet autour de 1, les transports diffusifs et advectifs jouent tous deux des rôles importants. On distingue alors trois types de **dissolutions en wormhole**, un wormhole étant un chenal préférentiel dans l'échantillon de roche. (1) La dissolution en *wormhole conique* apparaît quand le régime diffusif est encore prédominant, mais que de l'advection a quand même lieu au sein de l'échantillon. Des instabilités se forment à l'échelle du pore, ce qui va entraîner une dissolution plus localisée le long de certaines hétérogénéités. Le débit encore très faible concentre toujours l'acide en entrée d'échantillon, induisant une dissolution en forme de cône à l'intérieur de celui-ci (Figure 0.8). (2) La dissolution en *wormhole dominant* survient pour des débits

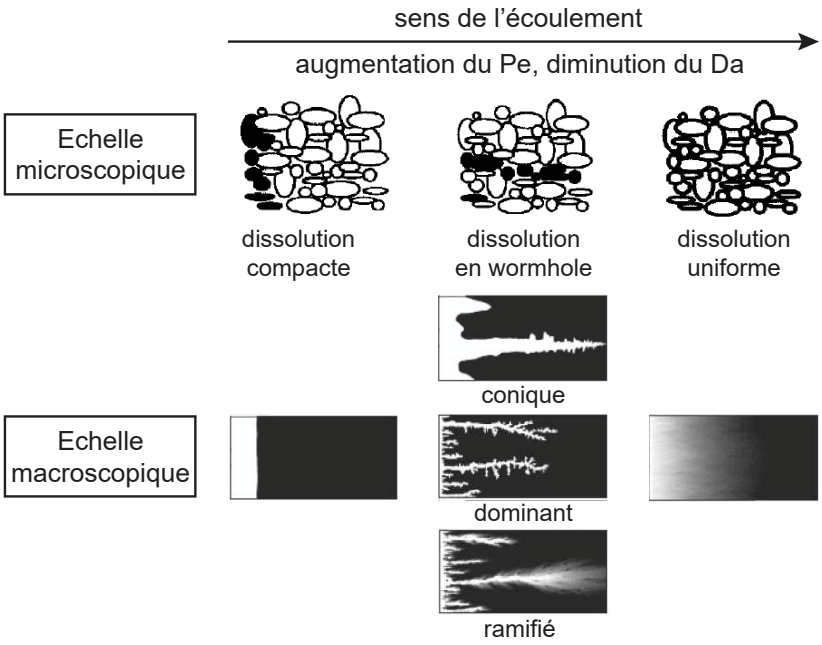


FIGURE 0.8 – Les différents régimes de dissolution en fonction des nombres de Péclet et Damköhler, à l'échelle microscopique (Daccord et al., 1993) et à l'échelle macroscopique (Golfier et al., 2002).

qui permettent un meilleur équilibre entre l'advection et la diffusion, mais aussi lorsque la réaction domine le transport (Da > 1). Le fluide acide est donc transporté plus loin dans l'échantillon grâce à l'augmentation du débit, et la réaction aura alors lieu préférentiellement dans les constrictions le long du chemin d'écoulement préférentiel formé. Ce chemin aura une forme cylindrique plutôt allongée (Figure 0.8), où la perméabilité sera relativement élevée comparée au reste du milieu. (3) La dissolution en *wormhole ramifié* a lieu lorsque le transport advectif est dominant par rapport au transport diffusif, et que le transport est dominant devant la réaction (Da < 1). Dans ce cas, l'acide injecté sera transporté encore plus loin dans l'échantillon et ne sera pas entièrement consommé le long du chemin d'écoulement préférentiel créé. L'acide qui reste pourra donc créer d'autres chemins dans plusieurs directions et à plusieurs endroits le long du chemin principal. Ce seront les ramifications du wormhole (Figure 0.8).

Si on augmente suffisamment le débit pour obtenir un grand nombre de Péclet, et un transport largement dominant par rapport à la réaction (Da << 1), on peut créer une **dissolution uniforme**. En effet, un équilibre se crée à l'échelle du pore, et le taux de renouvellement du fluide est suffisamment élevé pour qu'il soit en contact avec la quasi-totalité de la surface spécifique. Ceci entraîne une dissolution efficace de la roche dans la totalité de l'échantillon (Figure 0.8).

La détermination de ces régimes de dissolution en fonction des conditions expérimentales a permis

l'établissement d'un diagramme de comportement de la dissolution par Golfier et al. (2002), exposé en Figure 0.9. On y voit par exemple que la transition entre les régimes de dissolution en wormhole ramifié et dominant ne dépend que de l'importance de la cinétique de réaction (Da), et non pas du transport (Pe). A l'inverse, la transition entre les régimes de dissolution compacte et en wormhole conique ne dépend que du type de transport (Pe) et non pas de la cinétique de réaction (Da). Ce diagramme est un outil intéressant et pratique. D'un côté, il peut permettre de déterminer à l'avance quel type de régime de dissolution va avoir lieu dans une roche, si on connaît les nombres de Péclet et Damköhler. D'un autre côté, le nombre de Damköhler étant très difficile à calculer, le diagramme peut permettre de l'estimer en fonction de la figure de dissolution obtenue et du nombre de Péclet.

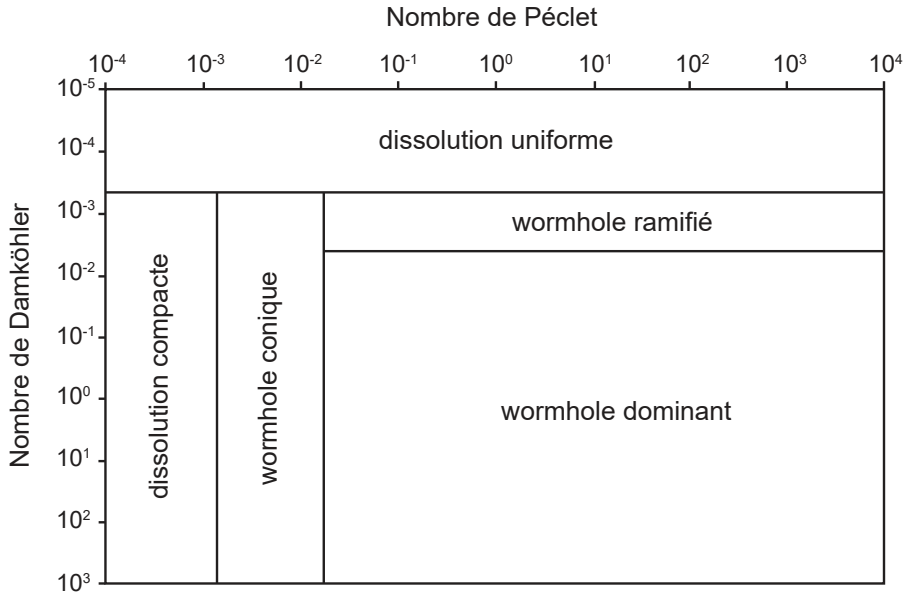


FIGURE 0.9 – Diagramme de prédiction du comportement de la dissolution en fonction des nombres de Péclet et Damköhler, d'après Golfier et al. (2002).

Récemment, après avoir développé une nouvelle façon de calculer le nombre de Damköhler (Menke et al., 2015), Menke et al. (2016) a défini un nouveau régime de dissolution. Avec un fort Pe et un faible Da, les expériences menées ont montré la présence de chemins préférentiels dans les échantillons. Pour des valeurs similaires de Pe et Da, Golfier et al. (2002) avait montré que le régime de dissolution devait être uniforme. Menke et al. (2016) a donc défini un nouveau régime de dissolution, appelé **chenalisation**, et montré en Figure 0.10. Il est rendu possible par un débit suffisamment élevé pour permettre un haut taux de renouvellement du fluide dans l'échantillon, ainsi que par des hétérogénéités particulières et importantes dans la roche, créant des instabilités lors de la dissolution et permettant ainsi d'obtenir des chemins préférentiels pour l'écoulement du fluide, par le raccordement et l'élargissement des hétérogénéités.

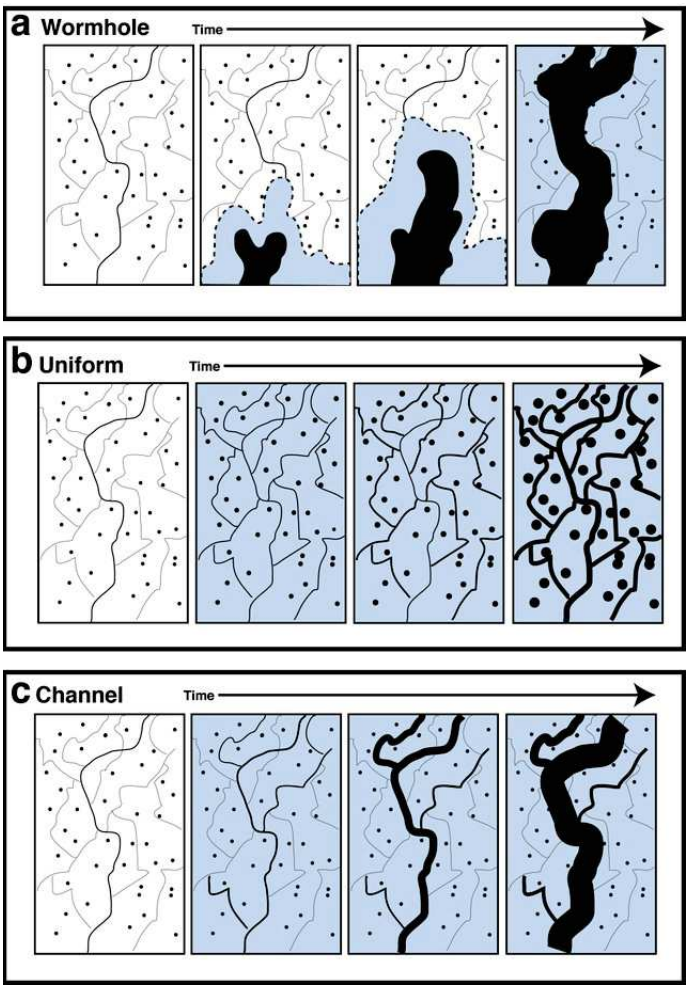


FIGURE 0.10 – Différences entre les régimes de dissolution en wormhole (en haut), uniforme (au centre), et en chenalisation (en bas), d'après Menke et al. (2016).

En plus des études expliquées juste au-dessus, de nombreuses autres études, numériques et expérimentales, ont montré que les régimes de dissolution étaient principalement dus au débit d'injection du fluide et à ses propriétés (Singurindy and Berkowitz, 2003; Noiriel et al., 2004; Luquot and Gouze, 2009; Smith et al., 2013; Vialle et al., 2014; Menke et al., 2015; Rohmer et al., 2016; Lebedev et al., 2017; Akono et al., 2019).

Cependant, les propriétés de la roche étudiée jouent aussi un rôle important dans sa dissolution. C'est pourquoi elle est très souvent caractérisée avant sa dissolution, par des méthodes en laboratoire ou par imagerie, afin de connaître ses propriétés structurales, mécaniques, élastiques et minéralogiques. En effet, les caractéristiques structurales de l'espace poral, comme la quantité, la taille et la distribution des pores et des grains, sont responsables notamment des propriétés de la surface réactive spécifique, qui est un paramètre essentiel dans la dissolution de la roche. Les propriétés minéralogiques de la roche, c'est-à-dire le type de carbonate, jouent aussi un rôle très important dans les mécanismes

de dissolution. Des mécanismes de dissolution différents vont alors opérer en fonction du milieu poreux qu'un fluide acide traverse (Hoefner and Fogler, 1988; Luquot et al., 2012; Vialle et al., 2013; Levenson et al., 2015; Rohmer et al., 2016; Garcia-Rios et al., 2017; Wang et al., 2021). L'exemple le plus concret repose sur l'étude d'échantillons présentant de très fortes hétérogénéités initiales, comme la présence de fractures. Il a été observé que la réaction de dissolution se concentre alors le long de ces hétérogénéités, induisant des mécanismes de dissolution principalement contrôlés par le transport (Elkhoury et al., 2013; Noiriel et al., 2013; Garcia-Rios et al., 2015, 2017). Comme autres exemples à propos de la structure du milieu poreux, Vialle et al. (2013) et Levenson et al. (2015) ont choisi plusieurs échantillons avec des caractéristiques d'espace poral différentes et les ont dissous dans des conditions expérimentales similaires et connues. Vialle et al. (2013) ont ainsi pu déterminer quelles zones étaient plus réactives en fonction de leurs caractéristiques initiales. Levenson et al. (2015) ont montré que les différences de texture dans des échantillons calcaires impactent le comportement de la dissolution. Pour étudier le rôle de la minéralogie, Rohmer et al. (2016) et Garcia-Rios et al. (2017) ont étudié des échantillons de carbonates différents. Les premiers ont montré que les grès et les calcaires avaient des comportements différents face à la dissolution. Les deuxièmes ont observé que les silicates présents initialement dans des échantillons de grès favorisaient la dissolution de la matrice calcaire et engendraient une vitesse de dissolution de la calcite plus importante que dans une roche composée à 100% de calcite.

A l'inverse, de nombreuses études se sont penchées sur les changements des propriétés d'une roche dus à une dissolution de celle-ci par un fluide réactif. En effet, une des principales questions liées à la structure de roche est celle de la localisation des chemins préférentiels créés pendant la dissolution, et la conséquence de celle-ci sur les propriétés hydrodynamiques. Pour cela, les échantillons de roche étudiés sont caractérisés après la dissolution, de la même manière qu'avant celle-ci. La plupart du temps, certaines propriétés de la roche sont aussi regardées pendant les expériences, afin de connaître leurs évolutions au cours du temps. Différents types de capteurs et de mesures permettent de suivre en continu ces paramètres. Les expériences de dissolution sont alors effectuées sur plusieurs types de roches carbonatées, et dans des conditions expérimentales diverses. En effet, plusieurs types d'acides, à différentes concentrations, sont injectés dans des échantillons à différents débits et dans des conditions de pression et de températures variables. Ainsi, des expériences de dissolution sur des échantillons de calcaire dans des conditions de pression ambiante ou de réservoir ont permis de voir l'évolution de la porosité et de la perméabilité (Noiriel et al., 2004; Luquot and Gouze, 2009; Luquot et al., 2014a), de la surface de réaction (Noiriel et al., 2009), des propriétés élastiques et mécaniques (Vialle and Vanorio, 2011; Lebedev et al., 2017; Akono et al., 2019), des propriétés électriques

et structurales (Vialle et al., 2014), ainsi que des propriétés du réseau poral comme les pores et la connectivité (Noiriel et al., 2005; Gharbi et al., 2013; Menke et al., 2015). Des expériences similaires sur des dolomies ont été effectuées principalement dans des conditions de réservoirs (Smith et al., 2013; Luhmann et al., 2014; Tutolo et al., 2014; Wang et al., 2021). Des simulations numériques basées sur des données expérimentales ont été faites afin de reproduire le comportement des roches face à la dissolution (Steefel et al., 2015; Smith et al., 2017).

Lors de ces études, les vitesses de dissolution des roches étudiées sont calculées afin de quantifier la dissolution en fonction des paramètres expérimentaux et de la roche. Le but est de relier ce paramètre aux régimes de dissolution établis par Golfier et al. (2002). Certains auteurs ont ainsi montré le rôle de la structure de la roche sur le processus de dissolution et ont pu définir des nouvelles caractéristiques de dissolution en fonction des hétérogénéités de la roche (Noiriel et al., 2009; Luquot et al., 2014a; Levenson et al., 2015; Menke et al., 2017).

La majorité des travaux expliqués ici a été effectuée sur des roches carbonatées telles que les calcaires, les grès et les dolomies. Cependant, on remarque à grande échelle que les craies sont des roches carbonatées fortement sujettes à la dissolution. Ce type de roche a une structure interne très hétérogène, principalement composée par des tests de tailles variables et des très petits pores (Fabricius, 2007). Cette structure particulière rend difficile la caractérisation du milieu par les méthodes de laboratoire et d'imagerie classiques. Notamment, la définition d'une longueur caractéristique de pore devient très compliquée, induisant des difficultés dans la détermination des nombres adimensionnels de Péclet et Damköhler. La dissolution se fait très facilement dans la craie (Matthews et al., 2000) mais sa reproduction en laboratoire est compromise par sa structure instable, rendant difficile l'étude des mécanismes de dissolution dans ce type de roche. Une étude récente a cependant été menée sur des échantillons de craie dans des conditions de pression élevée, en observant les mécanismes de dissolution par une méthode in-situ d'imagerie à rayons-x (Yang et al., 2018). Il a été démontré que la craie était plus sensible aux propriétés du fluide réactif qu'aux conditions mécaniques expérimentales, et que la microstructure de cette roche était fortement affectée par la compaction, la fracturation et le déplacement des grains.

De nombreuses études ont donc été menées pour tenter de répondre aux multiples interrogations que génère la dissolution des roches carbonatées. Cependant, beaucoup de questions demeurent, que ce soit sur des types de roches carbonatées peu étudiés comme les craies, ou sur le paramètre contrôlant le plus la dissolution et sa localisation. Quel est ou quels sont le(s) paramètre(s) structural(aux) qui va(ont) contraindre la localisation de l'écoulement et donc de la réaction de dissolution,

et comment affecte(nt)-t-il(s) la vitesse de dissolution ? Comment la craie réagit-elle face à l'injection de fluides acides à différentes concentrations ? Dans des conditions de dissolution similaires, comment différents types de roche vont réagir et quelles seront les principales différences observées ?

Les travaux réalisés au cours de cette thèse visent à proposer des éléments de réponses à ces questions.

Objectifs de l'étude

De nombreuses interrogations demeurent donc à propos des réservoirs carbonatés, notamment en ce qui concerne la formation de leurs hétérogénéités, aussi appelée karstogénèse. Même si on sait que les conduits karstiques se forment principalement le long d'hétérogénéités structurales pré-existantes, le rôle de la structure, de la minéralogie et des propriétés des flux traversant le réservoir est difficilement quantifiable.

L'objectif de ce travail de thèse est de donner des éléments de réponses à ces questions. Le but principal est de déterminer le rôle des hétérogénéités structurales, minérales et hydrodynamiques dans la formation des conduits karstiques, par approche expérimentale. Pour cela, des échantillons de roche, provenant de trois types de carbonates différents (craie, calcaire crinoïdal, dolomie) et pétrophysiquement caractérisés, sont soumis à des expériences de dissolution dans des conditions expérimentales variées. Plusieurs études ont été menées et ont fait l'objet de trois articles scientifiques.

Tout d'abord, la première étude repose sur la caractérisation pétrophysique des roches étudiées. Plusieurs échantillons ont été carottés les uns à côté des autres dans des blocs de roche, provenant des trois types de carbonates. Afin de les caractériser le plus globalement possible, plusieurs types de mesures ont été effectués par des appareils de laboratoire et en imagerie. Elles permettent de connaître les propriétés hydrodynamiques, structurales, mécaniques et minérales des échantillons, de l'échelle de l'échantillon à celle du pore. Cette étude correspond au Chapitre 1, qui est écrit sous la forme d'un article scientifique publié en avril 2021 dans le journal Applied Sciences de MDPI.

Afin de soumettre ces échantillons à des expériences de dissolution, un dispositif expérimental a été développé. Il permet d'injecter un fluide réactif à différents débits dans les échantillons, dans des conditions atmosphériques de pression et de température.

La deuxième étude réalisée au cours de cette thèse porte sur la réponse de la craie face à un fluide

acide. Des échantillons de craie préalablement caractérisés sont placés dans le dispositif expérimental et sont soumis à l'injection d'un fluide acide à un débit donné. Ils sont ensuite à nouveau caractérisés. Afin de comprendre le comportement de la craie en régime de dissolution, les échantillons sont soumis à plusieurs débits et plusieurs concentrations d'acide. L'étude repose sur l'analyse, d'une part de la réponse hydrodynamique et chimique des échantillons pendant les expériences, et d'autre part, des différences pétrophysiques induites par la dissolution. Elle est rapportée en Chapitre 2, qui est écrit sous la forme d'un article scientifique, accepté avec révisions en janvier 2022 dans le journal Chemical Geology de Elsevier.

La troisième et dernière étude concerne le rôle de la minéralogie dans la dissolution de la roche. Ainsi, par une approche méthodologique similaire à l'étude n°2, des échantillons provenant des trois types de roches caractérisés dans le Chapitre 1 sont dissous dans des conditions expérimentales similaires de transport et de réaction. Le but est de comparer le comportement des trois types de roches face à la dissolution, notamment leurs régimes de dissolution et les changements pétrophysiques induits. Cette étude est décrite dans le Chapitre 3, écrit sous la forme d'un article scientifique, soumis en janvier 2022 dans Chemical Geology de Elsevier.

Mise en oeuvre expérimentale

Afin de réaliser les expériences de dissolution, un dispositif expérimental a été développé et construit au laboratoire. La partie qui suit s'attachera à décrire le dispositif expérimental, de sa composition à son fonctionnement.

Un schéma de ce dispositif est représenté en Figure 0.11. Le principe général repose sur l'injection par une pompe d'un fluide réactif dans un échantillon de roche, et sur l'échantillonnage de ce fluide en sortie. Des capteurs de pression sont postés de chaque côté de l'échantillon.

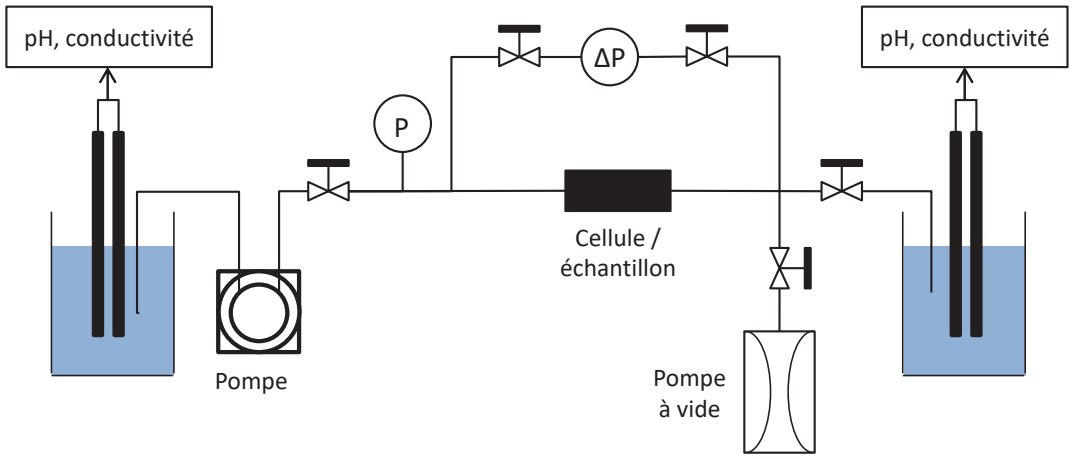


FIGURE 0.11 – Schéma représentatif du dispositif de dissolution. P est un capteur de pression absolu, et ΔP un capteur de pression différentielle.

Le fluide réactif est contenu dans un bêcher, où le pH et la conductivité σ_f de ce fluide sont mesurés en continu par des sondes de pH et de conductivité de la marque JUMO. Le fluide est ensuite injecté dans le circuit et l'échantillon par une pompe péristaltique (Gilson, MiniPuls 3) pouvant fournir des débits constants de 0,3 à 1800 mL/h en fonction des tuyaux utilisés. La pompe permet un changement de débit immédiat. Préalablement aux expériences, les échantillons cylindriques obtenus par carot-

tage ont été entourés d'un tube PVC, comme le montre la Figure 0.12a. L'échantillon se situe dans un porte-échantillon (Figure 0.12b), qui permet une isolation de l'extérieur. Il s'agit de deux plaques de PVC face à face, creusées pour accueillir l'échantillon, percées en leur centre pour pouvoir y insérer un raccord pour les relier au reste du dispositif, et liées entre elles par des vis. Les plaques sont creusées en leur centre pour épouser la forme cylindrique de l'échantillon afin que le fluide soit réparti sur la totalité de sa surface.



FIGURE 0.12 – a : Echantillon entouré du tube en PVC. b : Porte-échantillon.

Deux types de capteurs de pression sont présents dans le dispositif. Un capteur de pression absolue (Gems) est situé en amont de l'échantillon et permet de mesurer la pression dans un intervalle de 0 à 10 bars ± 0,025. En sortie d'échantillon, le dispositif est connecté à l'air libre, et la différence de pression de part et d'autre de l'échantillon peut donc se mesurer avec un seul capteur de pression absolue. Pour avoir une meilleure précision sur les petites valeurs de pression, un capteur de pression différentielle (Keller) est relié à l'amont et à l'aval de l'échantillon, et couvre des pressions entre 0 et 1 bar $\pm\ 10^{-4}$. La mesure de la pression permet de connaître la perméabilité de l'échantillon en appliquant la loi de Darcy (Equation (7) dans la section 0.0.1.3). Une fois que le fluide a traversé l'échantillon, il est récupéré en sortie dans un bécher ou un tube à essai, et son pH et sa conductivité sont mesurés par des capteurs identiques à ceux situés en entrée. La concentration en cations Ca^{2+} et Mg^{2+} dans le fluide sortant est ensuite mesurée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). En effet, la concentration en cations permet de connaître la quantité de minéral dissous pendant l'expérience, qui sera alors retrouvée dans le fluide en sortie. On peut en déduire le volume dissous et donc la porosité libérée. Pour connecter tous ces composants entre eux, des tubes en plastique PFA et différents types de raccords en inox sont utilisés, de la marque Swagelok. Les différents capteurs et sondes sont reliés à un système d'acquisition Labjack, afin d'enregistrer les données en continu aux cours des expériences.

Une photographie du dispositif est montrée en Figure 0.13. On y voit deux pompes péristaltiques à chaque coin de la table, qui permettent de mener deux expériences en simultané. A côté de chaque pompe, il y a un bécher contenant le fluide acide et les sondes de pH et de conductivité. Les capteurs de pression et certains raccords sont accrochés sur les barres de métal au mur. Ces capteurs et les sondes sont reliés par les câbles noirs au système d'acquisition Labjack placé dans la boîte grise, qui lui-même est relié à l'ordinateur sur lequel est ouvert le logiciel de suivi en continu. Derrière les portes-tubes se trouvent les portes-échantillons.



FIGURE 0.13 – Photographie du dispositif de dissolution dans son ensemble.

Un protocole expérimental est mis en place pour la réalisation des dissolutions. L'échantillon de roche est placé sous vide dans le circuit pendant minimum 12 heures, grâce à une pompe à vide. Une fois placé sous vide, l'échantillon est saturé à très faible débit avec de l'eau préalablement équilibrée avec la roche choisie. Quand l'échantillon est entièrement saturé, on augmente et on diminue le débit d'injection de l'eau à l'équilibre afin de nettoyer la phase porale et d'enlever les particules en suspension dans l'échantillon. Ces changements de débits sont accompagnés de changements de pression au sein de l'échantillon. Lorsque les changements de débits sont linéaires avec les changements de pression, on considère que l'échantillon est nettoyé, et on fixe alors le débit à celui voulu. A ce stade, on peut calculer la perméabilité initiale de l'échantillon, en se basant sur le débit d'injection, la différence de pression associée et les caractéristiques de l'échantillon (Equation (7)). Ensuite, on change le fluide d'injection et on injecte le fluide réactif. En sortie de dispositif, le fluide est alors échantillonné par tube d'environ 5 mL, continuellement en journée et par intervalles de temps plus larges la nuit. La pression différentielle au sein de l'échantillon étant suivie en continu pendant l'ex-

périence, on considère celle-ci terminée quand la pression est trop basse pour être détectée par les capteurs. A ce moment-là, on injecte à nouveau de l'eau à l'équilibre dans le circuit afin de calculer une perméabilité finale. Pour cela, lorsqu'on est sûre que l'échantillon est traversé uniquement par de l'eau à l'équilibre avec la roche, c'est-à-dire que le fluide injecté est à l'équilibre thermodynamique avec la roche, on augmente le débit d'injection jusqu'à pouvoir mesurer une pression dans l'échantillon et en déduire une perméabilité finale. Cette augmentation du débit se fait très doucement, pour éviter tout endommagement de l'échantillon, fragilisé par la dissolution.

CHAPITRE

1 Importance de la microstructure dans les roches carbonatées : Caractérisation pétrophysique en laboratoire et par imagerie 3D

Introduction à l'article

Afin de quantifier l'effet de la dissolution sur les roches étudiées, elles sont caractérisées par des méthodes de laboratoire et d'imagerie. Plusieurs échantillons sont extraits de trois différents blocs de roche, issus de trois types de carbonates : une craie, un calcaire crinoïdal et une dolomie. Les propriétés minérales, structurales, mécaniques, élastiques et hydrodynamiques des échantillons sont mesurées et/ou calculées par différentes méthodes de laboratoire et par un logiciel d'imagerie.

D'abord, les caractéristiques des échantillons extraits de mêmes blocs de roche sont comparées entre elles. Ensuite, elles sont comparées aux propriétés des deux autres types de carbonates. Et enfin, des relations sont établies entre les propriétés pétrophysiques des échantillons, et elles sont comparées aux relations établies entre les propriétés d'un réservoir à grande échelle, situé dans le Larzac.

Les résultats de ces caractérisations et comparaisons sont exposés et discutés dans la partie qui suit, sous forme d'un article scientifique publié le 22 avril 2021 dans la revue Applied Sciences de MDPI.

Article

Leger, M. ; Luquot, L. Importance of Microstructure in Carbonate Rocks : Laboratory and 3D-Imaging Petrophysical Characterization. Appl. Sci. 2021, 11, 3784. https ://doi.org/10.3390/app11093784

Résumé en français :

Les roches carbonatées sont considérées comme des réservoirs essentiels pour le développement de l'Homme, mais sont connues pour être très hétérogènes et par conséquent difficiles à caractériser. Pour mieux comprendre les systèmes carbonatés, il est nécessaire de les étudier à l'échelle du pore. Pour cela, trois types de roches carbonatées ont été sélectionnés : de la craie, du calcaire crinoïdal et de la dolomie. Trente échantillons de 18 mm de diamètre et 25 mm de longueur ont été extraits de ces blocs. Ils ont été caractérisés par des techniques de laboratoire couplées à de la micro-tomographie à rayons-x, depuis l'échelle de l'échantillon jusqu'à celle du pore. Ces analyses ont permis de quantifier les propriétés hydrodynamiques (porosité, perméabilité), les propriétés élastiques et mécaniques (vitesse des ondes) par des mesures acoustiques, les propriétés structurales (facteur de formation, indice de cimentation, tortuosité) par des mesures de conductivité électrique et des calculs numériques, et les propriétés des pores (quantité, taille, distribution) par des mesures par centrifugation et des calculs numériques. Les trois types de roches ont des propriétés similaires à des roches carbonatées homogènes typiques, mais présentent des caractéristiques spécifiques en fonction du type de roche. Dans le même type de roche, les propriétés des échantillons sont différentes mais des similitudes ont été établies entre certaines des propriétés mesurées. Par exemple, des échantillons avec les mêmes propriétés hydrodynamiques et structurales présentent des différences dans leurs propriétés mécaniques et élastiques. Ceci s'explique par une différence dans leur cohésion, qui dépend de la distribution de la taille des pores. En conclusion, la microstructure est donnée comme une des propriétés essentielles d'une roche, et doit donc être plus prise en considération pour mieux comprendre les caractéristiques initiales des roches.

Abstract

Carbonate rocks are considered to be essential reservoirs for human development, but are known to be highly heterogeneous and difficult to fully characterize. To better understand carbonate systems, studying pore-scale is needed. For this purpose, three blocks of carbonate rocks (chalk, enthrocal limestone, and dolomite) were cored into 30 samples with diameters of 18 mm and lengths of 25 mm. They were characterized from pore to core scale with laboratory tools. These techniques, coupled with X-ray micro-tomography, enable us to quantify hydrodynamic properties (porosity, permeability), elastic and structural properties (by acoustic and electrical measurements), pore distribution (by centrifugation and calculations). The three rocks have similar properties to typical homogeneous carbonate rocks but have specific characteristics depending on the rock type. In the same rock family, sample properties are different and similarities were established between certain measured properties. For example, samples with the same hydrodynamic (porosity, permeability) and structural (formation factor, electrical tortuosity) characteristics may have different elastic properties, due to their cohesion, which itself depends on pore size distributions. Microstructure is understood as one of the essential properties of a rock and thus must be taken into account to better understand the initial characteristics of rocks.

Keywords : carbonate rocks ; microstructure ; petrophysical properties

1.1 Introduction

Carbonate formations are considered to be useful reservoirs for human development. They are often used for their resources such as water, oil and gas, but also for their storage capacity or their ability to heat, such as in geothermal energy (Chilingarian et al., 1992; Moore and Wade, 2013). It is essential to comprehend the properties of these reservoirs in order to operate them in a sustainable and responsible way. Carbonate rocks are known to be highly heterogeneous, with varying properties at different scales. They are known as a complex medium, due to their formation of component particles in matrixes composed of cement and/or limestone mud (Choquette and Pray, 1970; Lucia, 1983; Lønøy, 2006; Regnet et al., 2019). Variabilities in microstructure lead to difficulties in reservoir characterization. Studying pore scale is need to understand carbonate systems. Rock structure is adequately characterized by measuring and calculating properties at pore scale (Eberli et al., 2003; Verwer et al., 2011; Garing et al., 2014; Mavko et al., 2020). Furthermore, once the structural-property relationships are identified at pore scale they can be replicated at large scale, therefore facilitating large scale reser-

voir characterization.

Two factors are essential in rock characterization : solid structure (Dunham, 1962) and porosity (Choquette and Pray, 1970). Indeed, geometry and arrangements of pores are crucial features in the comprehension of reservoir structure and its characterization (Lønøy, 2006; Lucia, 2007). Different techniques are used to characterize pore arrangement and associated petrophysical properties. Seismic properties are known to be strongly affected by microstructure and grain contacts. Measurements of P and S waves velocities by current injection in rock are therefore very interesting for structure characterization (Eberli et al., 2003). Indeed, porosity is considered the most important parameter in controlling elastic wave velocities, as it increases when velocities decrease (Mavko et al., 2020). Otherwise, hydrodynamic and transport properties are controlled by the pores' geometry, connectivity (i.e., general availability of pathways for transport (Glover, 2009)) and network architecture. Indeed, the electric current is conducted by the saturating fluid present in the connected poral phase of the rock. Then, properties can be deduced from electrical resistivity measurements, using empirical resistivity-porosity (Archie, 1942) and porosity-permeability relationships (Kozeny-Carman's equations, (Kozeny, 1927; Carman, 1937)). Archie's law is used at various investigation scales and relates porosity to rock resistivity through the formation factor and the cementation index. Even if this equation is proven to be more efficient on sandstones rocks, there is no better law to characterize carbonate rocks. Tortuosity, which is assimilated to connectivity of the poral phase, is also deduced from rock resistivity (Wyllie and Rose, 1950; Cornell and Katz, 1953; Clennell, 1997). Constrictivity (i.e., parameter related to bottleneck effect in pores (Holzer et al., 2013)) is also one of the related parameter which is mostly neglected as it is very complicated to evaluate. Nevertheless, a recent study (Rembert et al., 2020) demonstrates that constrictivity can be used to better estimate the tortuosity. Permeability is also given to strongly control hydrodynamic properties, and can be estimated from the combination of several parameters, such as grain diameters, critical pore size and specific surface (Kozeny, 1927; Carman, 1937; Bourbie et al., 1987; Thompson et al., 1987; Gueguen and Dienes, 1989).

On multiple discrete carbonate samples from two different areas, it has been shown that acoustic velocity depends on porosity and predominant pore type (Anselmetti and Eberli, 1999). P and S waves velocities are known to be affected by the age of carbonate rocks, as well as by the porosity type (Eberli et al., 2003). For example, higher velocities are found in samples with dominant moldic and interfossil porosity than with dominant interparticle and microporosity (Eberli et al., 2003). Analyses of texture, mineralogy and acoustic properties carried out on dry and saturated samples show that in granular rocks, the shear modulus decreases with saturation, contrary to crystalline and cemented carbonates

(Verwer et al., 2008). The combining effect of microporosity, pore network complexity and pore size are also considered to be very influent for acoustic velocities (Weger et al., 2009) and electrical resistivity (Verwer et al., 2011; Regnet et al., 2015). This infers that samples with large simple pores and few microporosity display higher P and S waves velocities, as well as higher cementation factors than samples with small and complicated pores (Weger et al., 2009). Concerning chalk specifically, P and S waves have been studied based on porosity and pore fluid saturation at three different scales (Japsen et al., 2004). A power law between porosity and formation factor in cracked mylonite is then found (Le Ravalec et al., 1996). Studies of pore level heterogeneity on petrophysical properties on carbonates cores have shown that much of the porosity is dominated by microporosity, and that large intergranular pores are responsible for increasing permeability and decreasing electrical conductivity (Ramakrishnan et al., 1998). Electrical microscopic parameters are highly influenced by micro and centimetric scale heterogeneity (Garing et al., 2014). Limestone rock porosity and permeability are also controlled by pore shapes and sizes (Hebert et al., 2015; Luquot et al., 2016). By dissolving carbonate rock samples, structural parameters such as tortuosity and network geometry control changes in porosity and permeability (Luquot et al., 2014a; Rötting et al., 2015). Thus, characterizing the pore structure is also crucial in predicting dissolution rate and localization.

At pore scale, 3D image analysis is very useful to save time and to study the hydrodynamic parameters of rocks without destructing them (Weger et al., 2009). However, the pixel size is a discriminant parameter, especially for rocks with many small pores, such as carbonates rocks and particularly chalk. This technique, paired with laboratory analysis, yields a more complete characterization of rocks (Luquot et al., 2016), including pore distribution determination (Torquato and Lu, 1993). Porosity, permeability and pore shape can be studied on 2D slices (Weger et al., 2009) and 3D samples (Gouze and Luquot, 2011; Hebert et al., 2015; Luquot et al., 2016), as well as structural properties (Garing et al., 2014). Most of these studies are conducted on one rock type and take into account some existing petrophysical parameters. Relationships between properties are therefore limited to few petrophysical parameters, which imply an incomplete rock characterization.

Consequently, in order to better characterize carbonate reservoirs at various scales, the identification of relevant relationships between measured and calculated properties is essential in order to determine which are the most efficient and necessary. For this purpose, about thirty samples from three carbonates types have been selected : chalk, entrochal limestone and dolomite. Laboratory petrophysical measurements and imaging calculations were performed at core scale and then compared to large scale data.

1.2 Materials and Methods

1.2.1 Rocks Presentation

Approximately 30 samples of 18 mm diameter and 20-30 mm length were cored in three carbonate types. They were all surrounded by epoxy resin and PVC pipe for a global diameter of 25 mm, i.e., one inch. A set of 11 samples comes from a cave near Le Havre, Normandie, north-western France. It is characterized by a flint chalk from the lower Senonian and will be called *Normandie* (labeled N) in the following text. Samples have porosity between 27% and 40% and permeability around 10 mD. A set of 8 samples was cored in a crinoidal limestone from the Oxfordian, from Euville quarry near Nancy, north-eastern France. It will be called *Euville* (labeled E), and presents porosity around 12% and permeability between 1 and 25 mD. A last set of 12 samples was cored in the Lexos quarry near Toulouse, south-western France. It is a reddish recrystallized limestone from the Bajocian that has been dolomitized. It will be named *Lexos* (labeled L), and has porosity between 12% and 20% and permeability under 10 mD.

X-ray Diffraction (XRD) on a Bruker D8 Discover shows that Normandie and Euville rocks are exclusively composed of calcite ($CaCO_3$), whereas Lexos rocks are composed of dolomite ($MgCO_3$). X-ray Fluorescence (XRF) displays clay traces in Normandie, iron traces in Euville. Lexos has a dolomite initial formula of $Ca_{1.3}Mg_{0.7}(CO_3)_2$, with manganese and iron traces. Scanning Electron Microscopy (SEM) on a FEI Quanta 200 FEG displays different pores size for each rock type. Normandie has the smallest pores with diameters under 0.1 mm. Euville has the largest with pores around 0.3 mm diameter. Lexos has medium pores, as it can be seen in Figure 1.1.

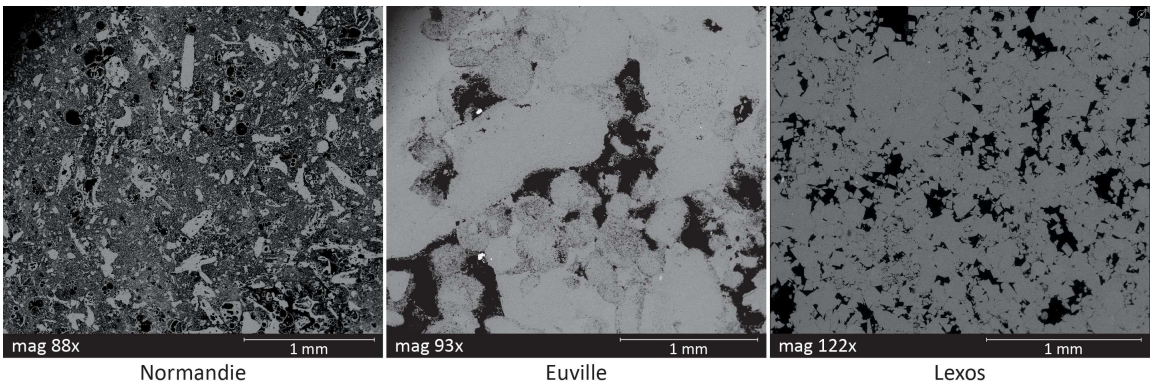


FIGURE 1.1 – Images obtained by SEM : Normandie (**left**), Euville (**middle**) and Lexos (**right**).

1.2.2 Petrophysical Properties from Laboratory Measurements

Petrophysical measurements have been carried out on dry and saturated samples. Samples have been saturated with four different fluids in chemical equilibrium with rocks at four NaCl concentrations : 0.3 mol/L, 0.2 mol/L, 0.1 mol/L and 0.05 mol/L. Between each saturation, they were dried in an oven.

Gas porosity ϕ_g and permeability k_g were measured on dry samples by helium injection using a porosimeter and permeameter. Liquid porosity ϕ_l was measured on saturated samples using a double-weighing on saturated and dried samples, knowing the samples dimensions. Liquid permeability k_l was measured on saturated samples in an experimental device, knowing the differential pressure and using Darcy law. Gas permeability was not performed on dolomite samples, and liquid permeability was only carried out on some of the samples, due to technical issues.

Mechanical properties were carried out with non-destructive acoustic methods, by impulsing ultrasonic frequency waves of 500 kHz into samples between two piezoelectrical transducers. P waves velocities were measured on dry and saturated samples, while S waves velocities were obtained on saturated samples only. Poisson coefficients, Young, Bulk and Shear modulus have been deduced (Equations (1.1) and (1.2)) (Biot, 1956; Gassmann, 1951) with :

$$Vp = \sqrt{\frac{M_K + \frac{4}{3} M_G}{\rho}} \tag{1.1}$$

$$Vs = \sqrt{\frac{M_G}{\rho}} \tag{1.2}$$

where Vp and Vs are respectively the velocities of P and S waves [m/s], M_K is the Bulk moduli [Pa], M_G the Shear moduli [Pa], and ρ the bulk density [kg/m^3].

Structural properties were calculated based on non-destructive electrical methods, consisting of injecting a current into the saturated sample and determining the impedance Z of the sample. Rock conductivity σ_r (Equation (1.3)) and formation factor F (Equation (1.4)) can be deduced from (Waxman and Smits, 1968) :

$$Z = \frac{L}{S\,\sigma_r} \tag{1.3}$$

$$F = \frac{\sigma_f}{\sigma_r - \sigma_s} \tag{1.4}$$

where L is the sample length [m], S is the surface of infiltration [m^2], σ_f is the saturation fluid conductivity [S/m], σ_s is the surface conductivity [S/m] which is usually considered null in rocks without clay. Cementation index m (Equation (1.5)) (Archie, 1942) and electrical tortuosity τ_e (Equation (1.6)) (Clennell, 1997) can then be calculated from :

$$F = \phi^{-m} \tag{1.5}$$

$$\tau_e = \sqrt{F\,\phi} \tag{1.6}$$

where ϕ is the porosity [%]. In order to verify the measurements reproducibility, they have been done before and after each saturation.

Finally, pores size characterization was performed by centrifugation, on samples longer than 20 mm. The method used (Reatto et al., 2008) basically consists of saturating samples and putting them in centrifugation during a given time at increasing velocities (Rötting et al., 2015). For each specific angular velocity ω [rad.s^{-1}], a corresponding air-water capillary pressure h [kPa] is applied to the rock, as Equation (1.7) (Reatto et al., 2008) shows :

$$h = \frac{a\,\omega^2\,L}{6g}(L - 3r_e) \tag{1.7}$$

where a is a constant value equal to 9.807 kPa.m^{-1}, g is the acceleration of gravity (9.81 m.s^{-2}), L is the sample length [m] and r_e is the distance between the centrifuge rotation center and the external face of the sample [m]. Equivalent pore diameters d [m] are calculated from Young-Laplace equation, based on the air-water capillary pressure h (Equation (1.8)) :

$$d = \frac{4\,\gamma\,cos\,\theta}{h} \tag{1.8}$$

where γ is the interfacial surface tension between water and air (0.07197 N.m^{-1}) and θ is the contact angle, which equals 40° for limestone (Espinoza and Santamarina, 2010). A weighing is done after each cycle of velocity in order to determine the water loss and deduce the proportion of a given range of pores size. In this study, velocities used are from 32 to 471 rad/s, which corresponds to pores sizes from approximately 100 to 0.5 μm.

1.2.3 Petrophysical Properties Computed from Micro-Tomography Images

X-ray micro-tomography (XRMT) was performed on 15 samples over the three samples sets. XRMT is a non-destructive imagery technique. A 3D volume of a studied sample is generated from a set of 2D X-ray attenuation images. In porous media, X-ray energy attenuation depends on crossed phases (voids or solids). The final image is displayed in normalized grey levels, where lighter colors stand for solids and darker colors represent voids. The shades of grey denote the difference in grain density, which can be due to variable mineralogy, or in case of mono-mineral samples, to micro-porosity.

1.2.3.1 X-ray Tomography Data Acquisition

All the samples have been imaged using a X-ray Computed Tomography (XRCT) scanner (EasyTom 150) at the Institute of Evolution Sciences of Montpellier (ISEM), Montpellier, France, except N04. The pixel size is 12 μm. N04 has been imaged using a XRCT scanner (Bruker Skyscan 1172) at the laboratory unit of Development of EXperimental Methodologies (DMEX), Pau, France. For this sample, the pixel size is 10 μm.

1.2.3.2 X-ray Tomography Data Processing

After image acquisition, treatments were made before computing rock parameters. They were carried out on a homemade imaging software, previously developed and used (Gouze et al., 2008). Filters to smooth the pixels histogram (mean filter) and to correct brightness were applied to improve images quality. Then, a segmentation based on a region growing method was used to isolate the void phase of the image. In mono-mineral media, two or three phases are usually observed : the void phase (which can be divided into the macropores phase and the micro-phase, composed of micropores and micro-grains) and the matrix. The macropores phase is composed of pores larger than the pixel size while the micropores and micro-grains smaller than the pixel size are part of the micro-phase. In this study, as previously shown in Figure 1.1, Normandie has smaller pores than Lexos, which has smaller pores than Euville. In Figure 1.2, a 2D slice of each rock type is shown. The three structures are very different : Normandie presents a lot of micropores, Euville displays heterogeneous macro-pores, while Lexos shows some homogeneous macro-pores with micropores around. The software used can only display a two-phase segmentation. One phase is composed of macropores (pores larger than the pixel size) while the other phase is considering to be matrix. This segmentation gives a porosity based on macropores, labeled ϕ_{macro}, which is consequently largely underestimated. However, adding micropores (pores smaller than 12 μm) with macropores will induce the incorporation of micro-grains into the void phase, and the corresponding porosity (ϕ_{total}) will be consequently overestimated. Calcula-

tions have been made on images segmented with the macro-porosity. In order to obtain a consistent segmentation, the macro-void porosity has been correlated with the porosity from the centrifugation calculations. The pores proportion with a diameter smaller than 12 μm allow us to know the proportion of the porosity which is not visible on the images.

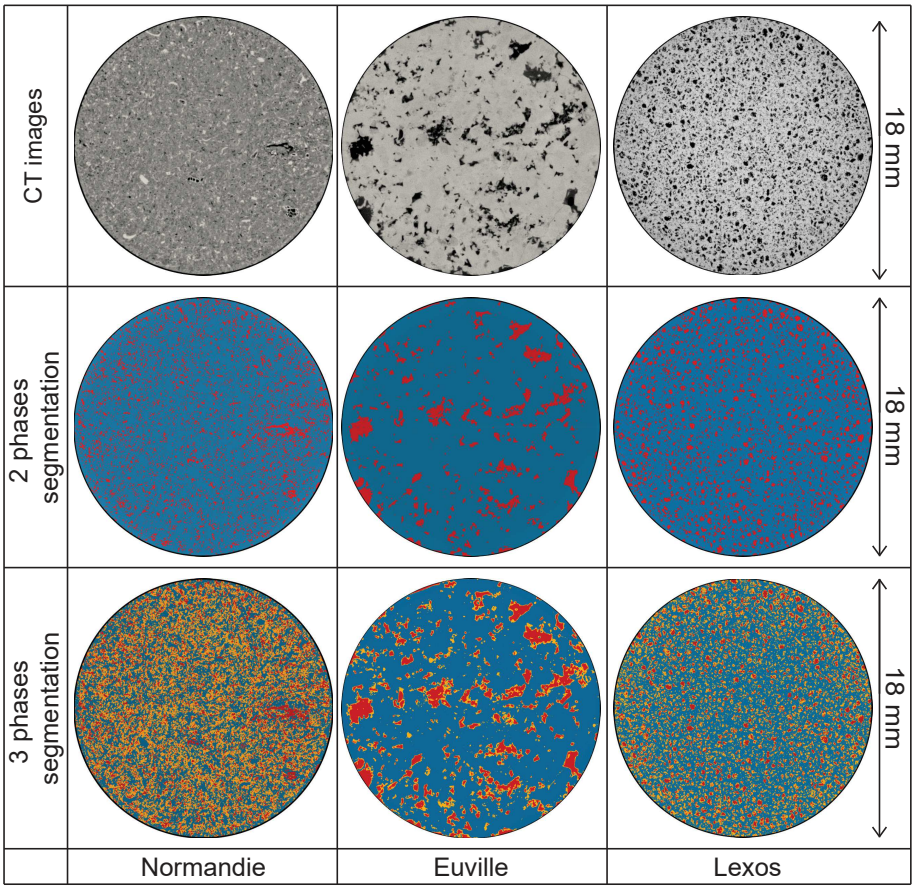


FIGURE 1.2 – 2D slices obtained from 3D XRMT images. Blue color represents the matrix phase, red the macro-phase and orange the micro-phase.

Once segmentation is complete, calculations can be executed. Porosity, from the macro-phase and micro-phase, is calculated from the segmentation step. Permeability is calculated from skeleton determination, which corresponds to the path that links the center of each connected pore. The time spent to path through the sample is measured. From this skeleton, the hydraulic tortuosity τ_h is calculated (Kozeny, 1927) and displayed in Equation (1.9). It has been shown that τ_h and τ_e (seen in Equation (1.6)) are similar and comparable Clennell (1997); Ghanbarian et al. (2013).

$$\tau_h = \frac{l_{eh}}{l} \tag{1.9}$$

where l_{eh} is the effective path length and l is the sample length. From the tortuosity, the formation

factor (Equation (1.4)) and the cementation index (Equation (1.5)) can be deduced.

The software can also compute some parameters that cannot be obtained by non-destructive laboratory techniques. The pore volume and the pore surface are computed, which corresponds to the void-rock interface. By dividing the pore surface by the pore volume ($\frac{S}{V}$), a relative pore size is given. A high ratio states for an intricate pore system (Kozeny, 1927) and a huge quantity of small pores. Moreover, pore size distribution is displayed by two probabilistic methods. The first one is based on the insertion of increasing chord lengths into the void phase (Torquato and Lu, 1993). The other method is on the insertion of spheres which have a diameter of one pixel. The sphere size is increasing until it touches the matrix, and the software counts the number of spheres of a given size that fit into the pores, and outputs a pore size distribution. Finally, statistics calculations on connected components allow knowing the proportion of the percolating phase into the volume sample (PV), which is equivalent to the proportion of the sample used by a fluid to pass through.

1.3 Results

1.3.1 Petrophysical Properties from Laboratory Measurements

Laboratory measurements were reproduced several times for reproducibility. As the standard deviation is always lower than 2% whatever the parameter measured, the mean value has been chosen as the representative one. Results for gas porosity (ϕ_g), liquid porosity (ϕ_l), gas permeability (k_g), liquid permeability (k_l) electrical parameters such as formation factor (F_{lab}), cementation index (m_{lab}) and electrical tortuosity (τ_e), and acoustical parameters such as P and S waves velocities (Vp and Vs), Bulk and Shear moduli (K and G) are summarized in Table 1.1. To facilitate the explanations and interpretations of the results, only one porosity type will be kept. As expected, gas porosity and permeability are always slightly higher than liquid measurements. Porosity measured by triple weighing ϕ_l has been chosen because samples are more often saturated during measurements and both results are similar. For permeability, Klinkenberg effect is responsible for the differences between the two measurements (Tanikawa and Shimamoto, 2006), and gas permeability k_g will be used as a reference here.

Table 1.1 shows that the three rock types present significant differences. Differences in porosity and structural properties (F_{lab}, m_{lab}) can be easily observed in Figure 1.3. Samples are displayed depending on their porosity and formation factor, with indications about cementation index. Generally, low porosity induces high formation factor. Normandie presents the highest porosity and lowest forma-

Samples	ϕ_g	ϕ_l	k_g	k_l	F_{lab}	m_{lab}	τ_e	Vp	Vs	K	G
N02	30.0	27.9	5.7	3.7	54.1	3.13	3.89	2.40	1.31	12.22	6.01
N03	39.9	38.0	12.5	11.2	8.3	2.19	1.78	2.36	1.18	12.47	4.67
N04	27.0	25.6	4.6	1.3	50.0	2.87	3.58	3.27	1.78	22.93	11.24
N05	40.9	37.8	12.1	9.1	7.8	2.12	1.72	2.35	1.25	11.78	5.29
N07	35.0	32.4	39.8	•	15.9	2.45	2.27	2.32	1.26	11.01	5.28
N08	30.6	28.8	16.4	8.4	26.6	2.63	2.77	2.33	1.30	11.07	5.89
N09	28.5	27.2	6.0	1.9	24.2	2.45	2.57	2.97	1.64	18.32	9.43
N11	34.6	34.3	10.4	•	8.8	2.03	1.74	2.30	1.00	13.70	3.46
N12	36.3	35.3	20.5	•	18.8	2.81	2.57	2.28	1.33	9.86	6.05
N13	39.6	38.8	23.5	•	7.5	2.13	1.71	2.29	1.35	9.20	6.07
N14	30.7	29.9	22.4	•	14.4	2.21	2.07	2.35	1.42	9.83	7.05
E01	14.3	13.2	7.9	0.5	116.3	2.35	3.91	3.80	1.90	17.40	13.44
E02	14.3	14.8	12.1	1.0	104.2	2.43	3.93	2.32	1.42	10.03	7.40
E03	12.6	13.6	6.1	•	90.1	2.26	3.51	2.70	1.42	17.00	7.43
E04	14.1	14.6	26.2	4.0	96.2	2.37	3.74	2.56	1.42	14.33	7.46
E05	12.7	12.8	17.5	1.6	222.2	2.63	5.34	3.73	2.04	31.30	15.57
E06	10.8	11.4	8.9	•	217.4	2.47	4.97	2.72	1.41	17.61	7.41
E07	14.7	12.8	1.1	•	113.6	2.30	3.81	3.73	1.86	34.62	12.90
E08	11.7	12.6	2.3	0.05	178.6	2.51	4.75	3.86	2.10	33.77	16.59
L01	18.6	18.2	•	1.9	49.0	2.29	2.99	3.40	2.00	23.44	15.12
L02	18.9	18.4	•	•	82.7	2.61	3.90	2.58	1.64	11.74	10.07
L03	13.8	13.3	•	0.1	98.0	2.27	3.61	2.95	1.71	18.72	11.44
L04	20.1	18.8	•	13.8	68.5	2.53	3.59	3.10	1.86	18.93	12.95
L05	17.8	17.3	•	•	70.9	2.43	3.50	2.73	1.60	15.39	9.68
L06	13.3	13.0	•	•	108.7	2.30	3.76	3.35	1.77	27.48	12.17
L07	13.5	12.5	•	0.1	89.3	2.16	3.34	4.50	1.85	53.57	11.69
L08	18.7	18.4	•	0.7	73.5	2.54	3.68	3.41	1.71	29.12	11.09
L09	14.7	14.7	•	•	90.1	2.35	3.64	3.78	1.82	37.82	12.65
L10	17.1	17.0	•	•	103.1	2.61	4.18	3.04	1.87	17.40	13.27
L11	18.8	19.2	•	•	68.5	2.56	3.62	3.78	1.60	40.78	9.65
L12	13.9	14.2	•	•	63.3	2.13	3.00	3.90	2.01	37.65	15.55

TABLE 1.1 – Petrophysical parameters summary from laboratory measurements : gas porosity ϕ_g [%], liquid porosity ϕ_l [%], gas permeability k_g [mD], liquid permeability k_l [mD], formation factor F_{lab}, cementation index m_{lab} and electrical tortuosity τ_e, P wave velocity Vp [km/s], S wave velocity Vs [km/s], Bulk modulus K [GPa], Shear modulus G [GPa]. Imaged samples are identified in bold. The • symbol indicates no measured data.

tion factor, Euville the opposite and Lexos is in between. They are all situated between the $m = 2$ and $m = 3$ lines, corresponding to carbonate rocks (Lucia, 1983; Ramakrishnan et al., 1998). With the lowest tortuosity, Normandie presents the best connectivity due to high permeability and low tortuosity, while Euville has the highest tortuosity and Lexos is again comprised in between.

Concerning mechanical properties (Vp and Vs) displayed in Table 1.1, the lowest velocities correspond to the highest porosities, which is consistent with the literature (Mavko et al., 2009). Normandie

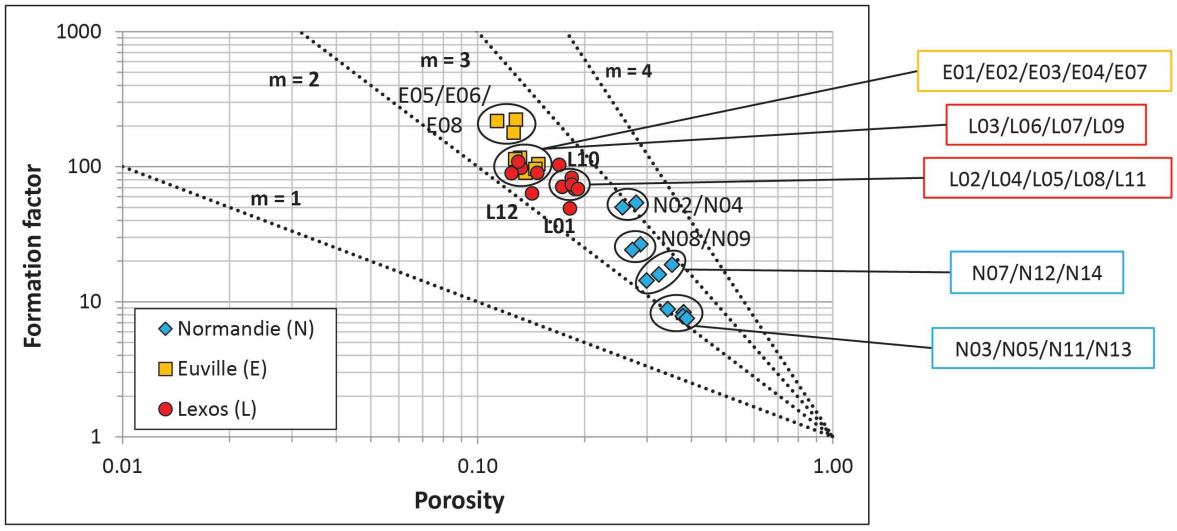


FIGURE 1.3 – Crossplot of formation factor over porosity depending on the rock type. Diamonds are for Normandie, squares for Euville and circles for Lexos. Lines of equal cementation factors according to Archie's law (Equation (1.5)) are also displayed.

has therefore the lowest Vp. However, Lexos presents higher Vp than Euville for lower porosities. This is due to dolomite rocks characteristics (Mavko et al., 2009). Also, high Vp are more likely to occur in samples with a high proportion of matrix, and therefore a high cohesiveness. A low proportion of micropores, characterized by a diameter smaller than 10 μm (Lønøy, 2006), usually induces a high proportion of matrix (Eberli et al., 2003). Therefore, Vp should be higher in samples with low proportion of micropores. Figure 1.4 displays the pores sizes distribution of the three rock types, and then the micropores proportion. Normandie presents an unimodal distribution of pore sizes with most of pore diameters smaller than 3.5 μm, averaging 61% $\pm$ 8% of the total pores size. Its proportion of micropores is comprised between 62% and 80%. Lexos also has an unimodal distribution with a majority of pores size between 3.2 and 11.5 μm (38% $\pm$ 8%). Between 57% and 78% of pores are given to be micropores. As for it, Euville presents a bimodal distribution with pore diameters either larger than 31 μm (33% $\pm$ 6%) or either smaller than 1.1 μm (38% $\pm$ 11%). Proportion of micropores ranges from 47% to 63%. Euville is the rock type with the lowest proportion of micropores.

Although samples in each rock type have similar properties, some groups emerge from data. Indeed, Figure 1.3 display four groups inside Normandie samples, two for Euville and two others for Lexos. These differences in electrical properties (F_{lab}, m_{lab} and τ_e) are explained by differences in mechanical properties (Table 1.1) and micropores proportions (Figure 1.4). First concerning Normandie, N02 and N04 present both very low permeabilities (around 5 mD) and very high tortuosities (around 3.7) compared to other samples, so they both present a low connectivity. Also, they both have similar low

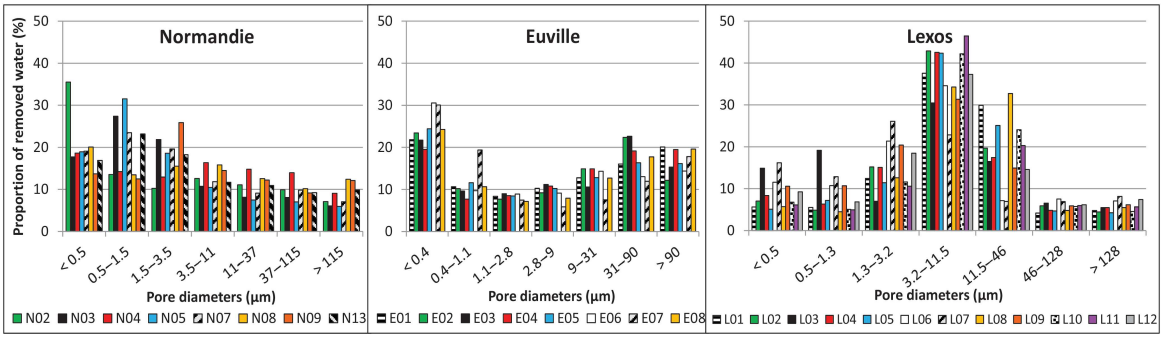


FIGURE 1.4 – Pore diameters distribution from the centrifugation measurements. Results for Normandie samples are on the left, Euville in the center, Lexos on the right.

porosities and high electrical factors, but N02 has lower velocities of P and S waves and higher proportion of micropores than N04 (72% against 62%). N02 is therefore considered to be a less cohesive sample than N04 (Mavko et al., 2009; Eberli et al., 2003). Then, N08 and N09 present same low porosity, medium electrical properties and micropores proportion (66%), but differ in permeability and Vp. N09 has a lower permeability, which can be related to a higher Vp, inducing a better cohesiveness (Mavko et al., 2009). Finally, N03, N05, N11 and N13 are part of the group with the highest porosities and lowest electrical factors. However, N03, N05 and N11 have permeabilities around 11 mD while N13 has the double. Moreover, while they all present low Vp, N03 and N05 both have around 80% of micropores while N13 only counts 70%. Therefore, with a higher proportion of large pores, N13 has a less complex poral system than the three others, inducing a better permeability (Weger et al., 2009).

Despite great similarities, some particularities were found in the Euville samples set. Two groups of samples can emerge from Figure 1.3 and Table 1.1 in terms of structural properties : E05/E06/E08 with high electrical factors while the other samples have low electrical factors. However, when looking at Vp, two other groups emerge : E01/E05/E07/E08 with high Vp (around 3.8 km/s) while E02/E03/E04/E06 with low Vp (ranging from 2.3 to 2.7 km/s). Two groups overlap : E05/E08 with high structural factors (F_{lab}, m_{lab} and τ_e) and Vp, and E02/E03/E04 with low ones. E01, E06 and E07 present values which oscillate between the two groups. However, it should be noticed that samples with low permeabilities have high Vp and low proportions of small pores, which is consistent with literature (Mavko et al., 2009; Eberli et al., 2003).

The Lexos samples set seems to present more variability. From Figures 1.3 and 1.4, two groups emerge. On one hand, L01, L02, L04, L05, L08, L10 and L11 are samples with high porosities, globally low formation factors. They present more than 60% of pores with sizes comprised between 3.2 and 46 μm, which can be considerate as intermediate size pores. On the other hand, L03, L06, L07, L09 and L12

have low porosities and mainly high formation factors. They also count the highest proportion of micropores (pores with diameters smaller than 10 μm), and especially a lot of very small pores, with more than 40% of pores smaller than 3.2 μm and more than 50% of this proportion is composed of pores smaller than 1.3 μm. In these previous two consistent groups, P-wave velocities differ for samples. In the first group, L02, L04 and L05 present low Vp, which is consistent with high porosities (Mavko et al., 2009) and high proportion of micropores, inducing a low cohesiveness (Eberli et al., 2003). Contrarily, L01, L08 and L11 have high Vp. For L01 and L08, these high values are correlated with a low proportion of micropores (61 and 57% respectively) compared to other samples which induces a better cohesiveness. However, L11 has a relatively high proportion of micropores (67%), but also has a high value of Bulk modulus K, inducing a low compressibility, which is usually correlated with a high cohesiveness. In the second group, the high proportion of very small pores inducing a low cohesiveness (Mavko et al., 2009) should be consistent with a low Vp (Eberli et al., 2003). However, only L03 presents a low Vp. L06, L07 and L09 may so have a better cohesiveness, which is not consistent with their high proportion of micropores, but is certainly induced by a low porosity and related to high Vp and Bulk modulus.

Correlations between petrophysical parameters lead us to conclude that the three rock types are to be very different from one another. Normandie and Euville rock samples present similar properties inside each rock type and seem to be homogeneous and defined as a Representative Elementary Volume (REV), even if some particularities can be distinguished. They can be therefore assimilated to representative samples in their rock type, while Lexos rocks properties at pore-scale seem so far too heterogeneous to be representative of its large-scale rock block.

1.3.2 Petrophysical Calculations from Micro-Tomography Images

Calculations were conducted on micro-tomography images to obtain petrophysical parameters. Two porosities were calculated from the XRMT images, as mentioned in Section 1.2.3.2. As a reminder, calculations were made on the phase where only macro-void porosity is taken into account. Calculations from the XRMT give values of permeability k_{XRMT} and hydraulic tortuosity τ_h (see Section 1.2.3.2). From tortuosity, formation factor F_{XRMT} and cementation index m_{XRMT} can be deduced (Equations (1.5) and (1.6)). All these parameters, as well as the ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ and the proportion of the percolating volume PV are displayed in Table 1.2. Permeability values present fluctuating results due to high sensibility calculations. Changing the segmentation threshold by only one point considerably affects the sample connectivity. Indeed, if, for a given segmentation, a pixel cloggs a path while for another segmentation, this pixel is a pore, the pores organi-

zation and the sample connectivity will change, inducing an increase in permeability. This is mainly why permeability values present such variability, especially for rocks with a majority of small pores such as Normandie. Nevertheless, different segmentations were conducted and porosity values were not strongly affected by a segmentation threshold of one pixel.

Samples	ϕ_{macro}	ϕ_{total}	k_{XRMT}	F_{XRMT}	m_{XRMT}	τ_h	$\frac{S}{V}$	PV
N02	7.67	37.4	47.8	38.3	1.42	1.71	100.2	91.5
N03	8.74	48.0	13.8	35.6	1.47	1.76	112.3	79.9
N04	8.55	31.2	569	15.8	1.12	1.16	80.5	96.0
N05	7.68	49.3	23.8	33.8	1.37	1.61	110.0	82.9
N08	9.18	33.6	444	30.9	1.43	1.69	81.1	91.9
N09	7.77	34.3	73.0	36.7	1.41	1.69	100.7	91.8
E02	7.28	18.3	6.4	82.4	1.68	2.45	42.3	97.7
E04	6.69	16.6	68.9	70.1	1.57	2.17	42.0	98.4
E05	5.55	19.3	10.5	116.7	1.65	2.55	36.4	99.2
E08	4.38	19.3	3.3	207.4	1.71	3.01	33.1	99.3
L01	6.63	16.4	0.65	127.4	1.79	2.91	87.4	55.0
L03	-	-	-	-	-	-	114.9	-
L04	4.46	17.3	7.15	48.02	1.25	1.46	84.8	86.7
L07	-	-	-	-	-	-	123.3	-
L08	8.31	16.8	1.76	67.75	1.69	2.37	86.8	85.8

TABLE 1.2 – Petrophysical parameters summary from tomography images : macro-void porosity ϕ_{macro} [%], total-phase porosity ϕ_{total} [%], permeability k_{XRMT} [mD], formation factor F_{XRMT}, cementation index m_{XRMT} and hydraulic tortuosity τ_h, ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ and proportion of percolating volume PV [%]. The - stands for non-percolating samples.

From Table 1.2, Lexos samples display specificity. Regarding L03 and L07 on the imaging software, they do not present percolation path due to the large proportion of pores smaller than 12 μm. Therefore, the connectivity is not visualized on the imaging software. Most of the properties calculated with the sofware, such as macro-void porosity, permeability, electrical factors and the percolating volume PV, cannot be obtained for these two samples. Tomography analysis has therefore only been conducted on three samples : L01, L04 and L08.

Even if macro-phase porosities ϕ_{macro} are largely underestimated, Normandie presents the highest porosity while Euville and Lexos have lower and similar values. As written above, permeability varies but Normandie displays the highest and Lexos the lowest, with Euville in between. Concerning electrical measurements, Normandie presents the lowest ones, consistently with its high porosity. It also has the lowest variability, except for N04 which has very low values compared to the other samples of the set. It should be highlighted that N04 is the sample imaged with another scanner. Euville has the highest electrical factors and Lexos is comprised between the two others. Pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ is higher for Normandie and Lexos than for Euville. A small $\frac{S}{V}$ is consistent with a low pro-

portion of small pores. The pore size distribution is displayed in Figure 1.5 with the two calculation methods. It must be noticed that sphere diameters distribution is less relevant for elongated pores than for spherical pores, compared to that of chord lengths. The poral anisotropy can be quantified by chord lengths distributions in X, Y and Z directions, as it can be seen in Figures 1.6 and 1.8. X and Y are width directions, while Z direction is longitudinal to the cylinder core direction. Then, in Figure 1.5, Euville samples always display a low proportion of small pores, while the majority of pores diameters is higher than 120 μm, which is consistent with small values of $\frac{S}{V}$. Finally, Euville, with a proportion of percolating volume higher than 98%, has a very good connectivity in the poral phase. Normandie and Lexos mostly have a good connectivity, except for one Lexos sample with only 55% of percolating and therefore a very low connectivity. At this stage, it should be noticed that data from laboratory measurements and images calculations are in the same order of magnitude and are similar and comparable. A comparison between the two characterization techniques will be done later.

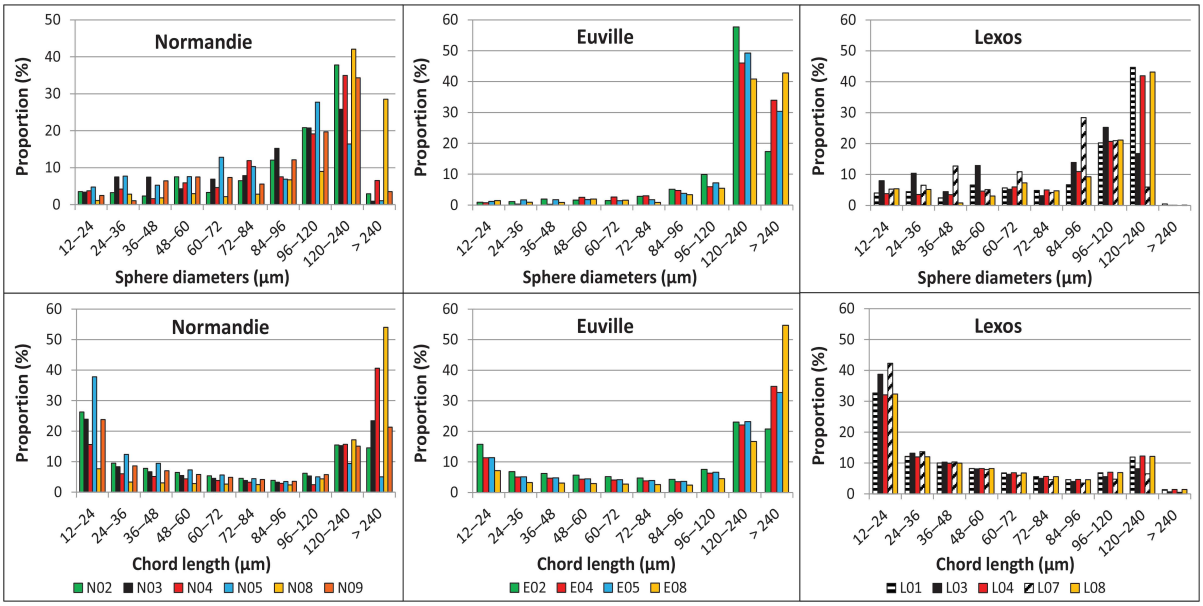


FIGURE 1.5 – Pore size distribution obtained by sphere diameters calculations (on the top) and mean chord lengths calculations (on the bottom), using imaging software. Normandie samples are displayed on the left part, Euville on the central part and Lexos is shown on the right.

In the same way as the previous section, even if samples inside rock types have similar properties, groups can be formed with correlated properties.

Concerning Normanide, two groups emerged from data. With the lowest proportion of PV, N03 and N05 both have bad-connected poral phase, supported by the lowest permeabilities. They also present a high proportion of small pores with diameters between the pixel size and 36 μm (Figure 1.5), consistent with their high $\frac{S}{V}$. Contrarily, N02, N04, N08 and N09 have a very well-connected poral phase. N02 and

N09 have moderated permeabilities and $\frac{S}{V}$, while N04 and N08 are very permeable and have low proportion of small pores, extracted from chord lengths calculations. Inside each couple, N04, N05 and N09 have better connectivity induced by a higher proportion of transverse pores (Figure 1.6). N04 also has low electrical factors (Waxman and Smits, 1968; Verwer et al., 2011), which is consistent with a better connection. At this point, it seems important to notice that a low proportion of small pores is consistent with a high permeability (Weger et al., 2009). Moreover, it can be noticed that a high proportion of transverse small pores (X and Y directions) is consistent with a low tortuosity.

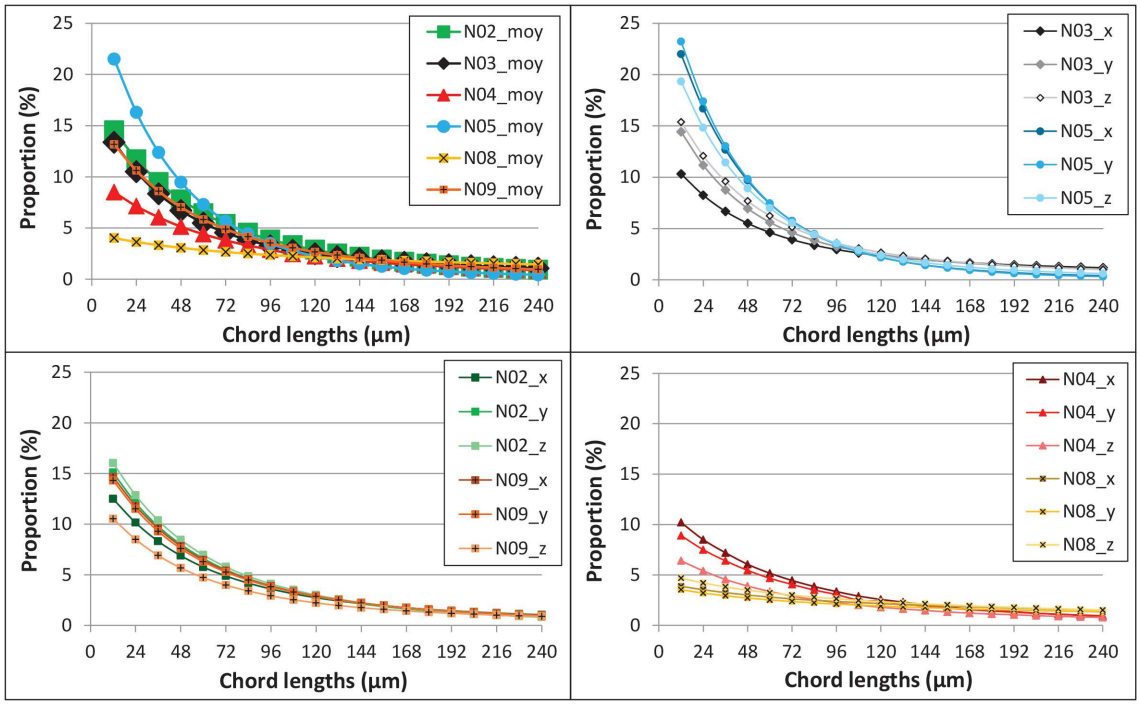


FIGURE 1.6 – Chords length distribution for Normandie samples, pore diameters are displayed by proportion. On the top left, an average of chord lengths in the three directions is shown. The rest detail chord lengths in directions X, Y and Z : on the top right, there are N03 and N05, on the bottom left, N02 and N09, while on the bottom right, there are N04 and N08.

Concerning Euville, there are no particular couples which appear, they all present very good connected poral phase. However, it can be said that E04 and E08 are very different, while E02 and E05 oscillate between the two, depending on the chosen parameters. Indeed, E04 is the sample with the smallest electrical parameters and the highest permeability, suggesting a good connectivity. There is no significant differences in proportion of pores smaller than 36 μm calculated by sphere diameters distribution (Figure 1.5), but by chord lengths distribution, E02 counts the highest proportion of small pores, while E08 the lowest. This explains the difference in $\frac{S}{V}$ between E02 and E08. It should be noticed that E02 displays spherical pores, while E05 and E08 have more transverse connections (Figure 1.7). However, even with more transverse connections, E08 has too few pores in Z directions, implying a

very poor permeability and a high tortuosity, which decrease significantly its connectivity.

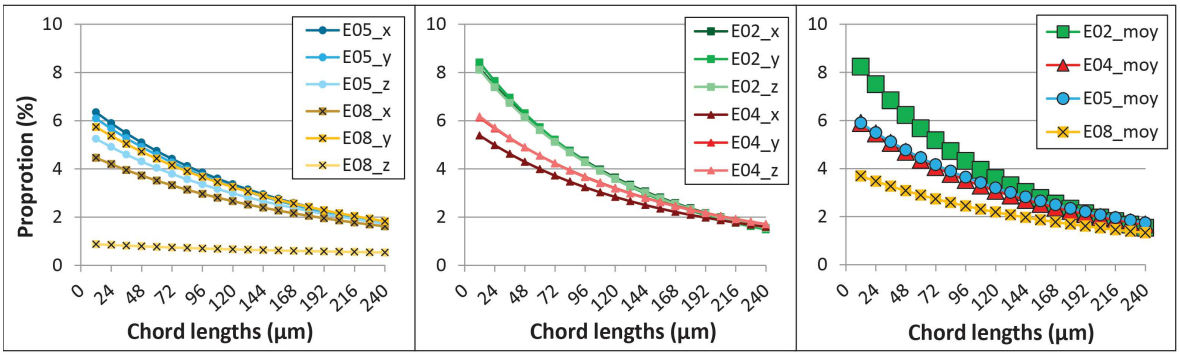


FIGURE 1.7 – Chords length distribution for Euville samples, pore diameters are displayed by proportion. On the left, an average of chord lenghts in the three directions is shown. On the middle and right, chord lengths are detailed in directions X, Y and Z : E02 and E04 on the middle and E05 and E08 on the right.

Finally, Lexos samples present a lot of variability. As written above, L03 and L07 do not present percolation path. This is consistent with their very high $\frac{S}{V}$, induced by a high quantity of pores around 12 μm, as it has been seen in centrifugation (Section 1.3.1, Figure 1.4) and from chord length analysis displayed in Figures 1.5 and 1.8. They also have around 25% of pores in Z direction, implying few transverse connections and therefore low connectivity and permeability. The three other samples present disparities although they all three have poor permeability, partly induced by a majority of pores displayed in Z direction (Figure 1.8). With 55% of percolating volume, permeability lower than 1 mD and high electrical factors, L01 poral phase is poorly connected. Contrarily, L04 and L08 have quite good connectivity, with a better one for L04 according to its higher permeability and lower tortuosity. The three samples still have high $\frac{S}{V}$, induced by their high proportion of pores diameters smaller than 24 μm in chord length analysis (Figures 1.5 and 1.8).

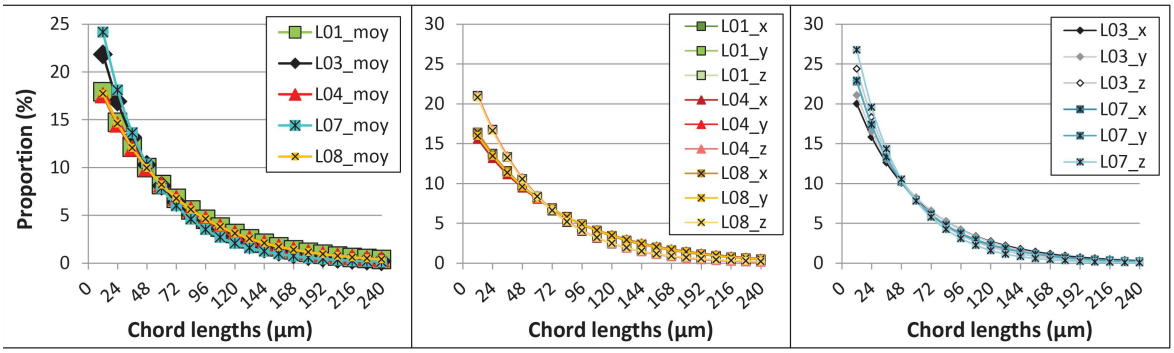


FIGURE 1.8 – Chords length distribution for Lexos samples, pore diameters are displayed by proportion. On the left, an average of chord lenghts in the three directions is shown. On the middle and right, chord lengths are detailed in directions X, Y and Z : L01, L04 and L08 on the middle, and L03 and L07 on the right.

1.3.3 Comparison between Laboratory Measurements and Tomographic Images Calculations

In this section, the samples only with data obtained from both laboratory measurements and X-ray microtomography are compared.

Whatever the method used, Normandie, Euville and Lexos present the same trend. Generally, Normandie always has the highest porosity, lowest electrical parameters and smallest pore diameters, while Euville is the opposite and Lexos is comprised between them. Nevertheless, parameters are different depending on the method used. Generally, for similar parameters, results from tomographic images calculations have less variability than petrophysical results. This can indicate that the micropores control some of the large scale properties and heterogeneities, but not the macroscopic parameters. Electrical factors are different between laboratory measurements and XRMT calculations with a focus on tortuosity. Electrical tortuosity τ_e is obtained from laboratory, while hydraulic tortuosity τ_h is from XRMT calculations. The two tortuosities are sometimes considered to be similar (Clennell, 1997), while τ_e should sometimes be smaller than τ_h (Ghanbarian et al., 2013). In our data set, τ_e is higher than τ_h. The first hypothesis to explain this difference is that XRMT calculations do not take the microphase in consideration. However, the fluid mainly flows through the connected macropores, and high values of PV in Table 1.2 show that there is a good connectivity in the macrophase. The second hypothesis is that the calculation for τ_e (using Equation (1.6)) is wrong. Clennell equation is a simplification of the real expression $\tau_e = \sqrt{F.\phi.f}$ where f is the constrictivity factor, depending on the pore radius fluctuation ratio. f is comprised between 0 (e.g., trapped pores) and 1 (e.g., cylindrical pores with constant radius), and is taken to be equal to 1 for convenient in Equation (1.6)) and in many other papers. An estimation of f for our samples is made with the hypothesis that $\tau_e = \tau_h$

(Rembert et al., 2020). Results are displayed in Table 1.3. As expected, f values are mainly not equals to 1. When samples have f closed to 0, it means that macropores are poorly connected or that the connection is possible by micropores non-visible in tomography. At the contrary, when f is closed to 1, macropores are well connected and the macrophase is mainly responsible for the fluid flow. Concerning Normandie, once again three groups are shown. N02/N04 have f closed to 0, N03/N05 have f closed to 1, and N08/N09 have $f \sim 0.4$. Euville samples are homogeneous and have $f \sim 0.4$. This means that pore diameters are subjected to vary a lot inside the sample, inducing a difficult fluid flow. This variation in pore diameters were seen in centrifuge (Figure 1.4). Lexos samples present high variability, making an interpretation difficult. Nevertheless, we can conclude that constrictivity plays an important role in the rock characterization and should be taken into account.

Samples	f	**Samples**	f	**Samples**	f
N02	0.19	E02	0.39	L01	0.95
N03	0.98	E04	0.34	L04	0.17
N04	0.11	E05	0.23	L08	0.42
N05	0.88	E08	0.40		
N08	0.37				
N09	0.43				

TABLE 1.3 – Estimation of the constrictivity f from electrical tortuosity τ_e and hydraulic tortuosity τ_h.

The others global variabilities observed between Tables 1.1 and 1.2 are due to the difference between the two poral phase studied. Indeed, XRMT calculations were made based on pores larger than 12 μm, while laboratory measurements were conducted on the global poral phase. For Normandie and Lexos samples, pores larger than 12 μm contribute to only 20 to 40% of the poral phase and constitutes around 50% for the Euville samples. However, even without taking into account a large proportion of poral phase, results from the two methods are similar and consistent, which leads us to conclude that large pores are more likely to control rock parameters on large scale, while small pores may control interactions between parameters at small scale.

Groups formed inside each rock family overlap, from laboratory measurements and XRMT calculations. Indeed, in the Normandie set, N03/N05 couple has been constituted from both methods. This group presents high porosities and low electrical parameters from laboratory measurements, while relatively low permeabilities from XRMT. It also has a high proportion of small pores, which do not participate to the main flow, and is consistent with relatively low percolating volume PV and $\frac{S}{V}$, while high f. Then, N02/N09 and N04/N08 formed two groups that can be gathered in one. These samples have relatively low porosities and high electrical factors from laboratory measurements, while high permeabilities from XRMT. They count a relatively low proportion of pores smaller than 10 μm, which

comes with a high PV and $\frac{S}{V}$, while a low f. In Figure 1.9, pore diameters distributions from both laboratory measurements and XRMT calculations are displayed on a similar graph. Data from centrifuge are more precise for pores smaller than 30 μm because large pores are more likely to empty before the experiment starts. Concerning XRMT calculations, only pores larger than a pixel are taken into account for calculations, then data is more precise for pores larger than two pixels, i.e., 24 μm. Therefore, in Figure 1.9, classes below 30 μm are data from centrifuge and classes up to 30 μm are data from XRMT calculations. The previous mentioned groups are consistent with whatever the method used.

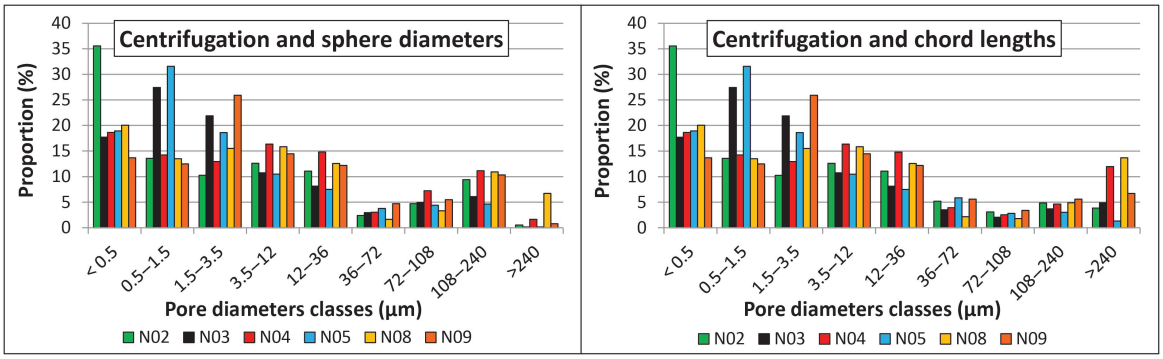


FIGURE 1.9 – Pore diameters distributions from laboratory and XRMT calculations for Normandie rock type. Distribution from centrifugation and sphere diameters analysis is displayed on the left, while distribution from centrifugation and chord lengths analyses is shown on the right.

For Euville rocks, as previously established, all samples have very similar properties, whatever the method used. While two couples have been distinguished from laboratory measurements, there is no particular couples constituted from XRMT calculations. Despite E02/E04 always have higher porosities and lower electrical factors than E05/E08, other parameters do not present such variations. Also, pore diameters distribution are pretty much the same, as it can be seen in Figure 1.10. We can thus conclude that Euville samples have similar properties whatever the technique and scale analyses, indicating that they can be considered to be a Representative Elementary Volume (REV), and can act as analogous to limestone rock reservoirs.

Concerning Lexos samples, two groups have been distinguished from images analysis due to the very important proportion of pores diameters smaller than 12 μm in L03 and L07, which induces an impervious barrier to the fluid flow. Two groups have also been formed from the petrophysical analysis, where L01, L04 and L08 have a majority of intermediate size pores and L03/L07 have a majority of pores smaller than 1.3 μm, as displayed in Figure 1.11. Lexos samples have a majority of pore diameters around 12 μm (Figure 1.4) and should have equivalent results from laboratory and XRMT. Howe-

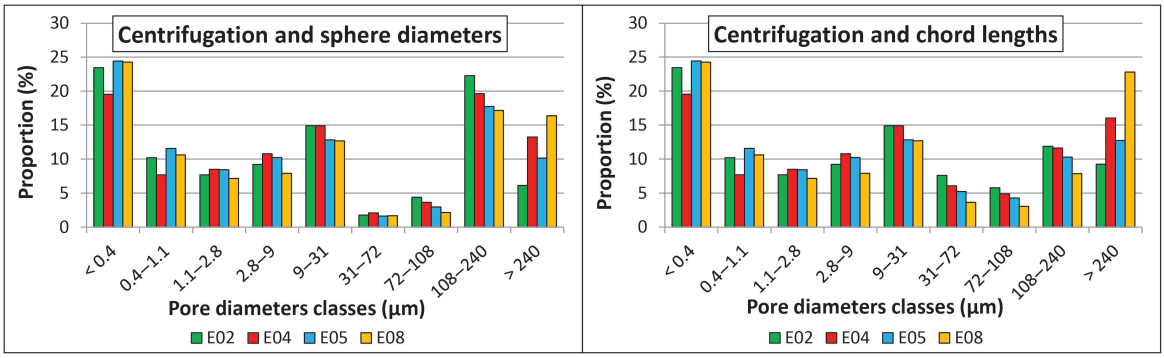


FIGURE 1.10 – Pore diameters distributions from laboratory and XRMT calculations for Euville rock type. Distribution from centrifugation and sphere diameters analysis is displayed on the left, while distribution from centrifugation and chord lengths analyses is shown on the right.

ver, we notice results that are quite different from one sample to another and trends are difficult to establish. Given all these results, it can be concluded that our samples size may not be representative of larger dolomite rock reservoirs because of the localization of large cementation zones.

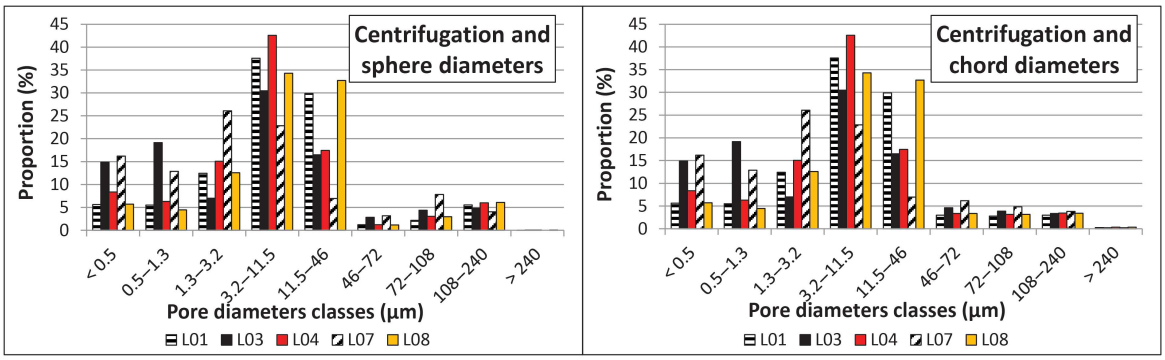


FIGURE 1.11 – Pore diameters distributions from laboratory and XRMT calculations for Lexos rock type. Distribution from centrifugation and sphere diameters analysis is displayed on the left, while distribution from centrifugation and chord lengths analyses is shown on the right.

1.4 Discussion

1.4.1 Validation of Calculated Parameters

Samples studied are all carbonate rocks divided in three different rock types : chalk, limestone, and dolomite. Although some differences have been demonstrated the previous part, each rock type has its specific properties. Nevertheless, the 30 samples have petrophysical characteristics consistent with carbonate rocks. Concerning structural properties, cementation indexes are usually between 1.8 and 4 for carbonate rocks (Lucia, 1983) and more precisely between 2 and 2.2 for grainstone carbonates, with an increase of m in low-connected samples (Ramakrishnan et al., 1998). For samples with poro-

sity comprised between 20 and 40% (such as Normandie), permeability is usually comprised between 1 and 10,000 mD (Mavko et al., 2020), F should be between 6 and 125 (Equation (1.5)) while τ between 1.6 and 5 (Equation (1.6)), with the highest F and τ_e for $m = 3$ and the lowest for $m = 2$ (Casteleyn et al., 2010, 2011). For porosities between 10 and 20% (as Euville and Lexos), permeability is from 0.01 to 1000 mD (Mavko et al., 2020), F and τ are higher and could reach respectively 100 and 3.1 for $m = 2$, while 1000 and 10 for $m = 3$. This is the case for our 30 samples (Table 1.1).

Given this consistence with literature data, we compared our dataset with other studies.

1.4.2 Influence of Rock Structure on Elastic Properties

Previously, we have seen that the microstructure of the rock affects the propagation of acoustic waves in samples. Porosity is the main parameter responsible for the variation of acoustic waves velocities. Indeed, velocities of P and S waves decrease when porosity increases (Mavko et al., 2020). Consequently, Vp and Vs from chalk are lower than limestone and dolomite ones, due to their lower porosities. Nevertheless, for a same porosity, very different Vp and Vs can occurred, which can be due to differences in pore structure (Anselmetti and Eberli, 1993). Two equations relate Vp to porosity through pore-fluid compressibility : WTA (Wyllie's Time Average) (Wyllie et al., 1956) and RHG (Raymer-Hunt-Gardner) (Raymer et al., 1980). Our samples are situated below both trends (Figure 1.12 left), similarly to the main values plotted in literature (Verwer et al., 2008; Regnet et al., 2019). The latter stated that the total travel time of a wave in a medium has no physical reason to be the sum of the travel times in the individual components. The low values of Vp are therefore mainly due to a high microporosity (Weger et al., 2009), which are observed in our data set.

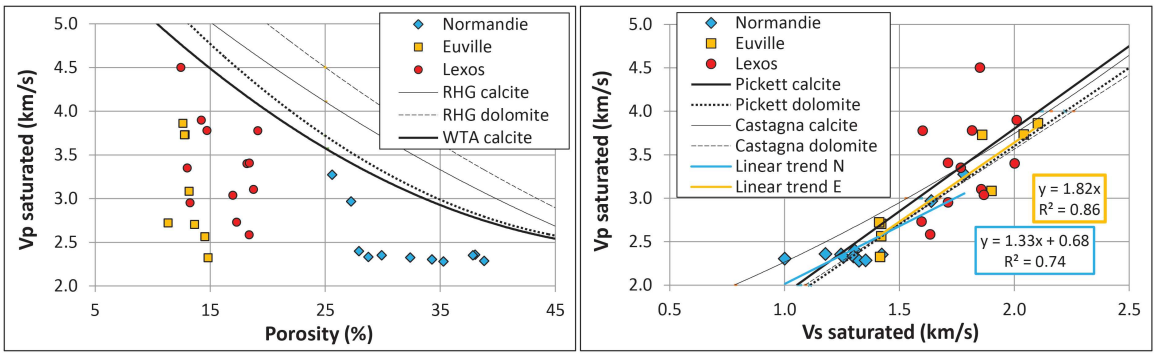


FIGURE 1.12 – **Left** : P-wave evolution with porosity. **Right** : P-wave evolution with S-wave evolution.

Moreover, Vp and Vs are related in a same equation with a positive correlation (Pickett, 1963; Castagna and Backus, 1993), where if one increases, the other follows (Figure 1.12 right). These equations fit the chalk and limestone samples, contrary to dolomite ones. Pickett's equation stated $Vp = 1.9Vs$

for limestones, while our data set gives $Vp = 1.33Vs$ (with $R^2 = 0.74$) for Normandie and $Vp = 1.82Vs$ (with $R^2 = 0.86$) for Euville samples. The last one is therefore correlated with Pickett's equation, while Normandie gives a remote result, probably due to its high proportion of small pores. However, Lexos samples present a significant number of variations due to the complexe structure of dolomite, and those two equations do not seem appropriate for our data.

Consequently, propagation of acoustic waves in rock seems to be strongly influenced by microstructure.

1.4.3 Influence of Rock Structure on Electrical Properties

Characterization of rock properties is partly related to permeability and electrical conductivity, which are related to geometry, pore connectivity and microstructure (Regnet et al., 2019). Indeed, the rock's ability to let the fluid pass through is directly linked to rock structure. As seen before, electrical factors (F_{lab}, m_{lab} and τ_e) are related to porosity, which induces a relation between porosity and permeability. A lot of relations between porosity and permeability have been carried out. Some connect the two by a n factor (Kozeny, 1927; Carman, 1937; Martys et al., 1994), while others take into account the grain diameter d in a non-fractal (Kozeny, 1927; Carman, 1937, 1948, 1956; Bourbie et al., 1987) and in a fractal dimension (Pape et al., 1999; Costa, 2006), the critical pore size d_c (Gueguen and Dienes, 1989; Thompson et al., 1987), or the specific surface with the Kozeny factor c (Paterson, 1983; Walsh and Brace, 1984; Fabricius et al., 2007; Weger et al., 2009). All these relations have been tested on our data set, and the results are summarized in Table 1.4.

Firstly, in line 1 of Table 1.4, good correlations are given with the general law $k \propto \phi^n$ (Kozeny, 1927; Carman, 1937), consistent with laboratory measurements (Table 1.1). In line 2, adding critical porosity ϕ_c and fixing $n = 4$ (Martys et al., 1994) give similar permeabilities for chalks, while underestimate the ones for limestone (lower than 1 mD). Inserting calculated porosities and permeabilities from Table 1.1 in line 3 (Kozeny, 1927; Carman, 1937) give grains diameters values d consistent with the ones measured and observed in Figure 1.1. Using these grain diameters d, various n factors are tested using the equation in line 4 (Bourbie et al., 1987) and higher permeabilities have been found. Similar values have been calculated using critical pore size d_c, extracted from centrifugation (line 5) (Gueguen and Dienes, 1989). In contrast, as it has been carried out using equation in line 6 (Thompson et al., 1987), taking into account formation factor F instead of porosity makes permeabilities significantly decrease.

These equations enable us to average dolomite permeability. Based on observations in Figure 1.1, an

Nb	Equation	Rock Type	Variables	k_{calc}	k_{meas}
1	$k \propto \phi^n$	chalk	$n = 4$	4–22	4–40
		limestone	$n = 2.5$	4–8	2–26
		dolomite	$n = 2.5$	5–16	
2	$k = (\phi - \phi_c)^n$	chalk	$n = 4$; $\phi_c = 1\%$	3–20	4–40
		limestone	$n = 4$; $\phi_c < 1\%$	<1	2–26
		dolomite	$n = 4$; $\phi_c < 1\%$	<1	
3	$k = \frac{d^2}{180}\frac{\phi^3}{(1-\phi)^2}$	chalk	$d = 5$ μm	3–20	4–40
		limestone	$d = 20$ μm	4–10	2–26
		dolomite	$d = 30$ μm	15–50	
4	$k = d^2.\phi^n$	chalk	$d = 5$ μm ; $n = 6$	7–85	4–40
		limestone	$d = 20$ μm ; $n = 5$	7–30	2–26
		dolomite	$d = 30$ μm ; $n = 6$	3–45	
5	$k = \frac{1}{32}\phi(\frac{d_c}{2})^2$	chalk	$d_c = 3.5$ μm	30	4–40
		limestone	$d_c = 9$ μm	80	2–26
		dolomite	$d_c = 11.5$ μm	170	
6	$k = \frac{1}{226}\frac{d_c^2}{F}$	chalk	$d_c = 3.5$ μm	4	4–40
		limestone	$d_c = 9$ μm	3	2–26
		dolomite	$d_c = 11.5$ μm	8	

TABLE 1.4 – Summary of permeability results calculated from literature k_{calc} compared to permeability measured k_{meas}, depending on the equation used, the rock type and the variables associated. Equations used are from literature : line 1 (Kozeny, 1927; Carman, 1937), line 2 (Martys et al., 1994), line 3 (Kozeny, 1927; Carman, 1937), line 4 (Bourbie et al., 1987), line 5 (Gueguen and Dienes, 1989), and line 6 (Thompson et al., 1987).

average grain diameter of 30 μm can be stated for dolomite samples, which gives permeabilities between 15 and 50 mD (line 3) (Kozeny, 1927; Carman, 1937), while lower with line 4 equation (Bourbie et al., 1987) and $n = 6$ fixed. A critical pore size d_c of 11.5 μm gives opposite permeabilities when taking into account porosity (line 5 equation (Gueguen and Dienes, 1989)) or formation factor (line 6 equation (Thompson et al., 1987)). Based on results obtained for limestone, dolomite is more likely to have low permeability.

Applying these different relationships to our data enable us to take into account the critical pore size d_c with porosity (equation in line 5 from Table 1.4 (Gueguen and Dienes, 1989)) but gives overestimated permeability. On one hand, including grains diameter or critical pore size in permeability calculations is relevant. On the other hand, calculated permeabilities using formation factor are more consistent with measured data (Table 1.1). Consequently, transport properties in carbonate rocks seem to be mainly correlated with the rock structure, in particular the grain diameter.

However, adding a fractal dimension seems tricky for carbonate rocks because of the importance of

microstructure, at the contrary of sandstones (Pape et al., 1999) and vesicular rocks (Costa, 2006). Additionally, the specific surface, which can be compared to the poral surface accessible by the fluid, and by extension to our $\frac{S}{V}$ (Weger et al., 2009), does not seem correlated with porosity and permeability for our data set (Paterson, 1983; Walsh and Brace, 1984; Fabricius et al., 2007; Weger et al., 2009). These failed correlations support the idea that microstructure plays a very important role. Indeed, $\frac{S}{V}$ is calculated from tomography images with a pixel resolution of 12 μm, which seems too large and inappropriate in transport properties determination.

1.4.4 Upscaling from Sample Measurements to Field Scale

Data from two large scale experimental sites are compared with our pore-scale data. On one hand, well loggings have been conducted on boreholes in Majorca chalks (Garing et al., 2014) to measure P waves velocities Vp, resistivity of the reservoir and water that have been used to deduce formation factor F. Additionally, porosity has been measured on small cores extracted from these boreholes, with the same method as us. On the other hand, two sinkholes are used as boreholes on either side of a tunnel, dug inside detrital limestone on the Causse du Larzac (Fores, 2016; Fores et al., 2021). P waves velocities Vp, rock resistivity, density and water saturation have been measured. Formation factor F has been deduced from resistivity and porosity from density and water saturation. These three properties enable us to partly characterize the two reservoirs.

The evolution of formation factor F, porosity and P waves velocities Vp with depth in Majorca illustrate that formation factor F and P waves velocities Vp increase with decreasing porosity. This has also been observed on our pore-scale data, following well-known trends previously mentioned (Mavko et al., 2009). Then, large-scale properties compared with our dataset present some similarities and disparities (Figure 1.13). For a similar porosity, formation factors are on the same order of magnitude with very similar values. Data from Majorca experimental site are similar to Normandie data, which are both chalks; while Larzac data are similar to Euville data, which are both detrital limestones. However, for similar porosity, Vp from chalk are higher for large-scale measurements than for laboratory ones, and are then closer to the RHG and WTA curves (Wyllie et al., 1956; Raymer et al., 1980). For detrital limestones, the same values of Vp occur for lower porosity.

Consequently, electrical properties and calculations seem to be applicable to each scale. However, even if Vp measurements at large-scale are in the same order of magnitude than at pore-scale, and follow the known trends (Mavko et al., 2009), correlations are not optimal. Acoustic measurements being usually correlated with microporosity proportion (Weger et al., 2009), disparities in Vp mea-

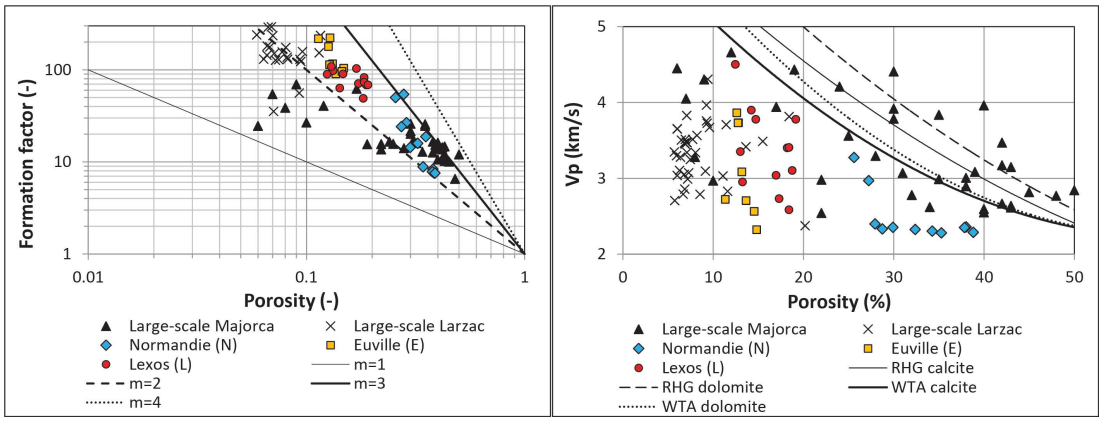


FIGURE 1.13 – On the **left** : evolution of formation factor depending on porosity; On the **right** : evolution of P waves velocities depending on porosity (modified from (Garing et al., 2014; Fores et al., 2021)).

surements are explained by the difficulty of taking into account microporosity at large-scale. This validates the importance of pore-scale study.

1.5 Conclusions

In this study, we try to understand which parameters control large scale hydropetrophysical properties of carbonate reservoirs. For this purpose, plug samples of three rock types have been characterized from pore to core scale, with laboratory and imaging techniques. Samples petrophysical properties have then been compared with same parameters from large scale studies. Similar results in the same orders of magnitude were found.

Nevertheless, we highlight that microstructure is the most essential parameter in carbonates rocks characterization. Indeed, micropores control rocks properties. A change in their quantity and shape is responsible for considerable changes in petrophysical properties. For example, in samples with a low proportion of micropores, acoustic wave velocities are more likely to be high, inducing quite cohesive rocks. Similarities found with large scale reservoirs enable us to say that all scales are controlled by the same properties, inducing that microstructure study is essential in reservoir characterization.

CHAPITRE

2

Impact des conditions hydro-chimiques sur les propriétés structurales et hydro-mécaniques d'échantillons de craie pendant des expériences de dissolution

Introduction à l'article

Dans le chapitre précédent, les échantillons ont été caractérisés par différentes méthodes de mesures en laboratoire et de calculs numériques sur un logiciel d'imagerie.

Les mécanismes de dissolution de la craie sont maintenant étudiés. Pour cela, les six échantillons de craie préalablement caractérisés par les techniques de laboratoire et d'imagerie sont soumis à différentes conditions expérimentales. Le dispositif de dissolution utilisé est décrit à la section 0.0.3.3. Trois débits et deux concentrations d'acide sont choisis pour étudier le comportement de la craie face à la dissolution. Deux échantillons (N03 et N08) sont soumis aux mêmes conditions afin de réaliser une expérience de reproduction. Les expériences de dissolution ont duré entre 2 heures et 5 jours. Pendant ce temps, la pression est enregistrée en continu et des échantillonnages de fluide sont effectués périodiquement. Cela permet de connaître l'évolution continue de la perméabilité et de la porosité pendant les expériences de dissolution. Une fois les expériences réalisées, les échantillons sont soumis aux mêmes techniques de caractérisation qu'avant leur dissolution, afin d'étudier plus attentivement la dissolution dans les craies.

D'abord, l'impact de la dissolution sur les propriétés pétrophysiques des échantillons est observé.

Ensuite, les expériences de reproduction sont comparées afin de déterminer l'impact de la structure initiale sur la dissolution. Puis, les relations liant l'évolution de la porosité et de la perméabilité sont étudiées. Enfin, le rôle des conditions expérimentales, notamment du nombre de Damköhler, sur les propriétés de dissolution, telles que la vitesse de dissolution et le temps de percolation, est regardé.

Ces résultats et les discussions qui y sont associées sont présentés dans la partie suivante, sous la forme d'un article scientifique publié le 10 février 2022 dans Chemical Geology de Elsevier.

Article

M. Leger, D. Roubinet, M. Jamet, L. Luquot ; Impact of hydro-chemical conditions on structural and hydro-mechanical properties of chalk samples during dissolution experiments

Résumé en français :

Les réservoirs karstiques représentent d'importantes ressources en eau, mais ce sont des réservoirs complexes, en termes de propriétés structurales et de réponses hydrologiques. Ils nécessitent donc une meilleure compréhension de leur formation ainsi que de la localisation des conduits, en particulier dans les réservoirs de craie. Pour cela, des expériences de laboratoire sont menées sur un dispositif expérimental fait-maison, en injectant des solutions acides dans des échantillons de craie. Trois débits et deux concentrations d'acide différents sont appliqués sur six échantillons dans des conditions de pression et de température atmosphérique, avec des nombres de Péclet autour de 1 et de Damköhler entre 10^{-5} et 10^{-3}. Des mesures hydrauliques et chimiques sont faites pendant les expériences, alors qu'une caractérisation pétrophysique est menée sur les échantillons avant et après l'expérience. L'analyse de ces données montre une augmentation de la perméabilité des échantillons due à la dissolution de la calcite, associée à la formation de conduits préférentiels. On observe également que les propriétés structurales initiales de la roche contrôlent le régime de dissolution selon les conclusions suivantes. Pour les systèmes homogènes, la vitesse de dissolution et le temps de percolation sont directement liés au débit d'injection et à la concentration de l'acide. Pour les systèmes hétérogènes, (1) les hétérogénéites structurales pré-existantes à l'échelle macroscopique contrôlent la localisation des chemins créés alors que les valeurs de vitesses de dissolution sont relativement basses, et (2) les hétérogénéités microscopiques créent des structures générales très hétérogènes, qui sont responsables de la formation de chenaux associés à de faibles valeurs du nombre de Damköhler.

Abstract

The importance of karst reservoirs for water resources, and their complexity in terms of structural properties and hydraulic responses, require a better understanding of the formation and location of conduits in these systems, in particular for chalk reservoirs. For this purpose, we conduct laboratory experiments of acid solutions injection in chalk core samples using a homemade experimental device. Three different flow rates and two acid concentrations are applied on six samples at atmospheric conditions with Peclet numbers ranging from 0.1 to 1.7 and Damköhler numbers from 10^{-6} to 10^{-3}. Hydraulic and chemical measurements are carried out during the experiments, while petrophysical characterization is conducted on the samples before and after the reactive percolation experiments. The analysis of these data shows an increase in permeability of the rock samples due to calcite dissolution, which is associated with the creation of preferential conduits. We also observe that the initial structural properties control the dissolution regime with the following main conclusions. For homogeneous systems, the overall dissolution rate and percolation time are directly linked to the considered flow rate and injected acid concentration. For heterogeneous systems, (i) pre-existing large-scale structural heterogeneities control the location of newly created paths while reducing the value of the dissolution rate, and (ii) micro-scale heterogeneities result in highly heterogeneous general structures, which are responsible for channels formation while applying low Damköhler numbers.

Keywords : chalk ; reactive transport ; dissolution regime ; micro-tomography ; karst ; wormholes

2.1 Introduction

Carbonate rocks are widely studied because of their important presence on the Earth's surface and their use for human activities, including geothermal energy and resources extration (Rege and Fogler, 1989; Chilingarian et al., 1992; Noiriel et al., 2005; Moore and Wade, 2013). These formations, which present scale-dependent complex properties (Choquette and Pray, 1970; Lucia, 1983; Lønøy, 2006), are characterized by a strong reactivity. This is illustrated by the dissolution of carbonate rocks, which is the result of thermodynamical disequilibrium between fluid and rock (Ford and Williams, 2007) and leads to the formation of karsts.

Numerous laboratory experiments and numerical simulations have been conducted on various carbonate rocks and under variable conditions in order to understand how the dissolution process occurs in such systems. Golfier et al. (2002) linked the initial conditions of dissolution and the resulting dissolution patterns (from uniform dissolution to the formation of compact wormholes) with the

use of the adimensional Péclet (Pe) and Damköhler (Da) numbers (Lasaga, 1984; de Marsily, 1986; Daccord et al., 1993). This is in the line with numerous laboratory and theoretical experiments that demonstrate the determinant impact of the fluid rate and structural properties on the developed dissolution regimes (Fredd and Fogler, 1998; Singurindy and Berkowitz, 2003; Noiriel et al., 2004; Luquot and Gouze, 2009; Smith et al., 2013; Vialle et al., 2014; Menke et al., 2015; Lebedev et al., 2017). Nevertheless, the Damköhler number is difficult to calculate as demonstrated by the large number of techniques that have been considered for this purpose (Lasaga, 1984; Knapp, 1989; Luquot and Gouze, 2009; Garcia-Rios et al., 2015; Menke et al., 2015; Noiriel and Daval, 2017), mostly because of the complexity of determining the reaction rate K $[s^{-1}]$. As a result, linking the dissolution rate and regime, as well as the reaction localization, to the Pe and Da numbers is still challenging.

The structure is also known to be an important parameter in carbonate rock dissolution. Pore size distribution can be heterogeneous in carbonate rocks and affect the flow path through the rock. These heterogeneities in the pore structure lead to different dissolution mechanisms that occur inside the rock sample (Hoefner and Fogler, 1988; Noiriel et al., 2005; Vialle et al., 2013). For example, in fractured rock samples, the dissolution usually occurs along the main heterogeneities favouring a transport-controlled mechanism (Elkhoury et al., 2013; Garcia-Rios et al., 2017). In order to study how and where the dissolution occurs, as well as the resulting changes on the rock sample properties, various laboratory dissolution experiments were conducted on carbonate rocks at room and reservoir conditions on limestone rocks (Fredd and Fogler, 1998; Noiriel et al., 2004, 2005; Luquot and Gouze, 2009; Noiriel et al., 2009; Gharbi et al., 2013; Mangane et al., 2013; Vialle et al., 2013; Luquot et al., 2014a; Molins et al., 2014; Vialle et al., 2014; Steefel et al., 2015; Menke et al., 2017; Lebedev et al., 2017) and dolomite at reservoir conditions (Smith et al., 2013; Tutolo et al., 2014; Luhmann et al., 2014). Although most of these studies try to express the dissolution features with, again, the Pe and Da numbers, they finally defined new dissolution features linked to the rock heterogeneities (Noiriel et al., 2009; Luquot et al., 2014a; Menke et al., 2017).

Most of the previous studies have been performed in (almost) homogeneous limestone rocks that are not representative of natural complex rocks such as chalk. The latter is characterized by highly heterogeneous structures composed of variable-size shells and a high proportion of very small pores (Fabricius, 2007). This special structure makes the determination of a characteristic length difficult, inducing complications in the adimensional numbers definition. It also results in unstable structures that are difficult to reproduce experimentally and thus not well studied. A recent study has investigated the different dissolution patterns occurring inside chalk by injecting CO_2 at elevated pressure

using in situ X-ray imaging (Yang et al., 2018). They demonstrate the high sensibility of chalk to reactive fluid compared to coupled geochemical and geomechanical processes, and show that the microstructure is highly affected by material compaction, fracturing and grain relocation. Nevertheless, they did not perform these experiments under different dissolution regimes and the hydraulic properties are not monitored.

The present work attempts to give some answers on how conduits in chalk form and what are the properties responsible for it. To this end, acid injections are conducted on six core samples of chalk at atmospheric conditions. Three different flow rates and two acid concentrations are applied to the samples with a homemade experimental device. The chemical and hydrodynamic properties are recorded during the experiments, and the samples are characterized with laboratory and images methods before and after experiments. Evolution of all these properties coupled with the initial conditions, is analyzed in order to observe in which proportion they are responsible for the changes induced by the acid flowing through the rock.

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Rock properties and characterization

We study six chalk samples, named N02, N03, N04, N05, N08 and N09, that were cored in a unique flint chalk block from the lower Senonian located in north-western France. The length of the cores is 20-30 mm and their initial diameter of 18 mm results in 25 mm when surrounded with epoxy resin and PVC pipe. Although most of the samples present pores in stick shape without preferential orientation and with pre-existing fractures, some discrepancies are observed between the samples (Figure 2.1).

Petrophysical non-destructive measurements that are carried out on the cored samples are described in Leger and Luquot (2021) under the rock named Normandie (label N). It includes rock conductivity monitoring, structural properties computation (formation factor F, cementation index m and electrical tortuosity τ_e), pore size characterization with centrifugation, X-ray tomography calculations resulting in the porosity of the macro phase, permeability, hydraulic tortuosity τ_h, relative pores size $\frac{S}{V}$, proportion of the percolating phase PV and the pore size distribution represented as chord length probability distribution. In addition to this data, 3D images obtained from X-ray tomography calculations are used to extract the pore network of the samples and their corresponding permeability (see details in Electronic Supplement in A.2).

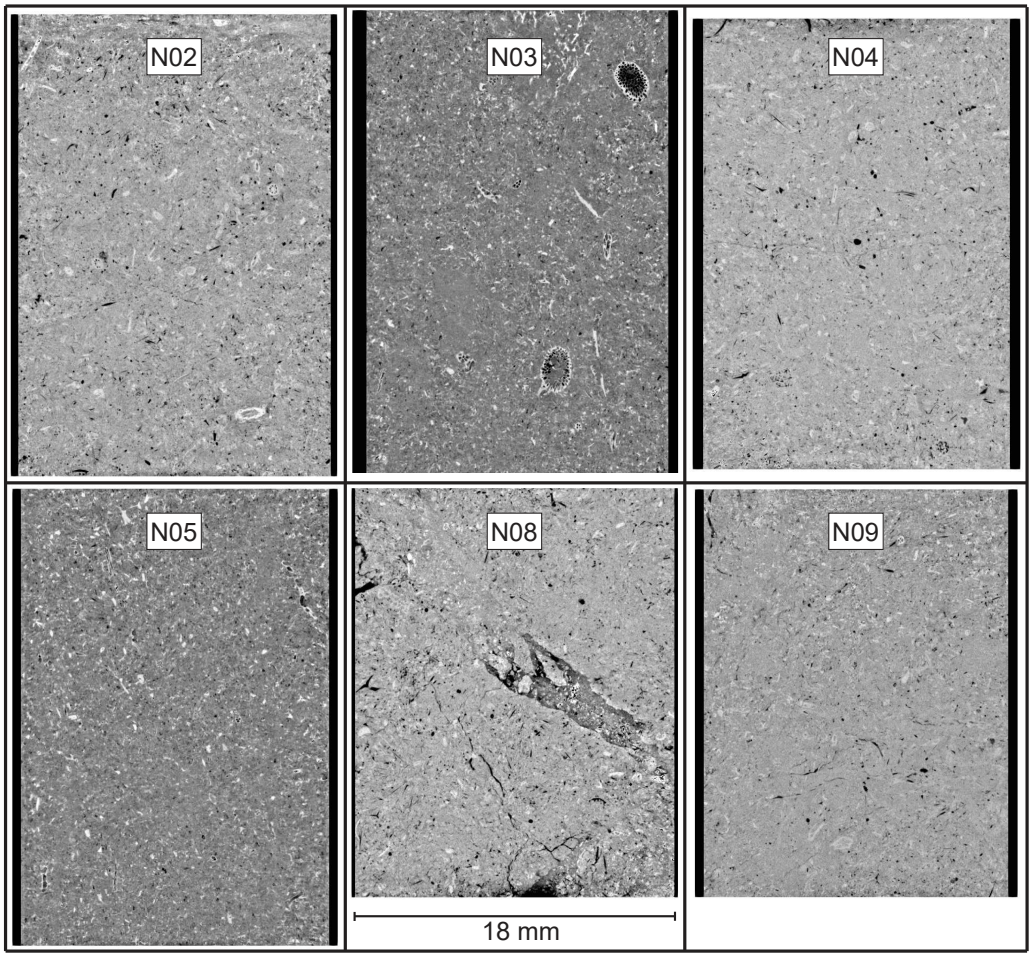


FIGURE 2.1 – 2D vertical slices from 3D X-ray micro-tomography (XRMT) images of the initial structure of the six studied samples. N05 is the most homogeneous sample while N08 and N09 present a pre-existing filled channel and some pre-existing micro-cracks, respectively.

2.2.2 Experimental protocol and output

An acidic fluid composed of acetic acid CH_3COOH and sodium acetate CH_3COONa, which are diluted in water previously equilibrated with chalk, is injected through the core samples at atmospheric pressure and temperature using a homemade experimental device (Figure 2.2). The airtight sample holder allows an injection distributed over the sample surface. The pH and conductivity of the injected solution, as well as the difference in pressure between the sample inlet and outlet, are continuously monitored, while pH, conductivity and cation concentrations of the outlet fluid are measured with regular sampling of 5 mL using the ICP (Ion Concentration Polarization) method for ion concentration. The protocol that is applied to each sample is described in details in A.1.1.

Five different experimental conditions are considered with two acidic concentrations (C_0^1 and C_0^2) and three flow rates (Pe_1, Pe_2 and Pe_3) defined by the Péclet number $Pe = \frac{ul}{d}$, with u the average

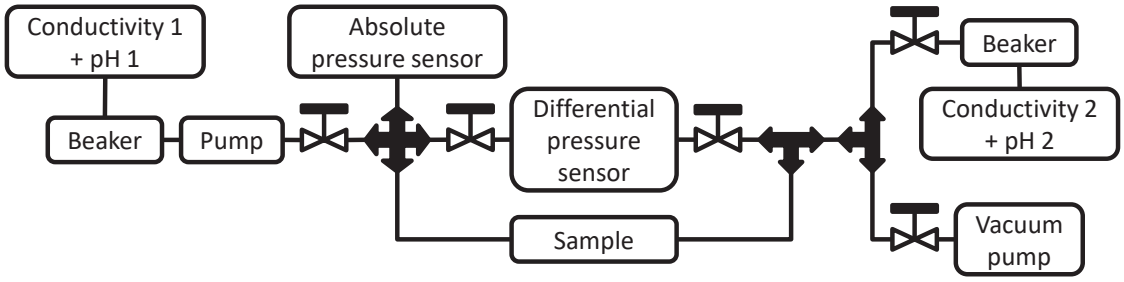


FIGURE 2.2 – Experimental homemade percolation device composed of a beaker with JUMO sensors, a peristaltic pump (Gilson, MiniPuls3), an absolute pressure (Gems) and a differential pressure (Keller) sensor, Swagelok connectors, and a continuous acquisition system Labjack.

flow velocity injected in each sample [m/s], l the characteristic length of the pores [m] and d the molecular diffusion in calcite [m^2/s] set to 5×10^{-9} m^2/s. C_0^1 and C_0^2 are set to 10^{-3} and 10^{-2} mol/L of acid concentration, respectively, and the ranges of Pe_1, Pe_2 and Pe_3 are $[0.01, 0.2]$, $[0.05, 1.5]$ and $[0.1, 3.25]$, respectively. The latter values come from the pore size distributions provided in Leger and Luquot (2021) that are used here to define the characteristic length l, as done in previous studies (Vialle et al., 2014; Menke et al., 2016). Table 2.1 summarizes the experimental conditions that are applied to the samples with N03 and N08 being reproduction experiments. For each experiment, the evolution of the sample porosity $\phi(t)$ along time is deduced from the measured concentration of Ca ions with the methodology described in A.1.2.

Pe	C_0^1	C_0^2
Pe_1	N04	N09
Pe_2	N02	N03 & N08
Pe_3		N05

TABLE 2.1 – Experimental conditions of the experiments. Pe_1, Pe_2 and Pe_3 are associated with the flow rates 2.9, 25.2 and 63 mL/h, respectively.

After dissolution, the sample is submitted to the same characterization methods as before the experiments (Section 2.2.1) in order to evaluate the impact of the percolation experiment on the rock properties. This includes pore size characterization by centrifugation in the direction of the pressure difference and in the opposite one, which allows to characterize the possible anisotropy.

2.3 Results

2.3.1 Hydro-chemical results from percolation experiments

Figure 2.3 displays the evolution over time of the outlet pH values, fluid conductivities (σ_f) and calcium concentration [Ca] recorded during the percolation experiments.

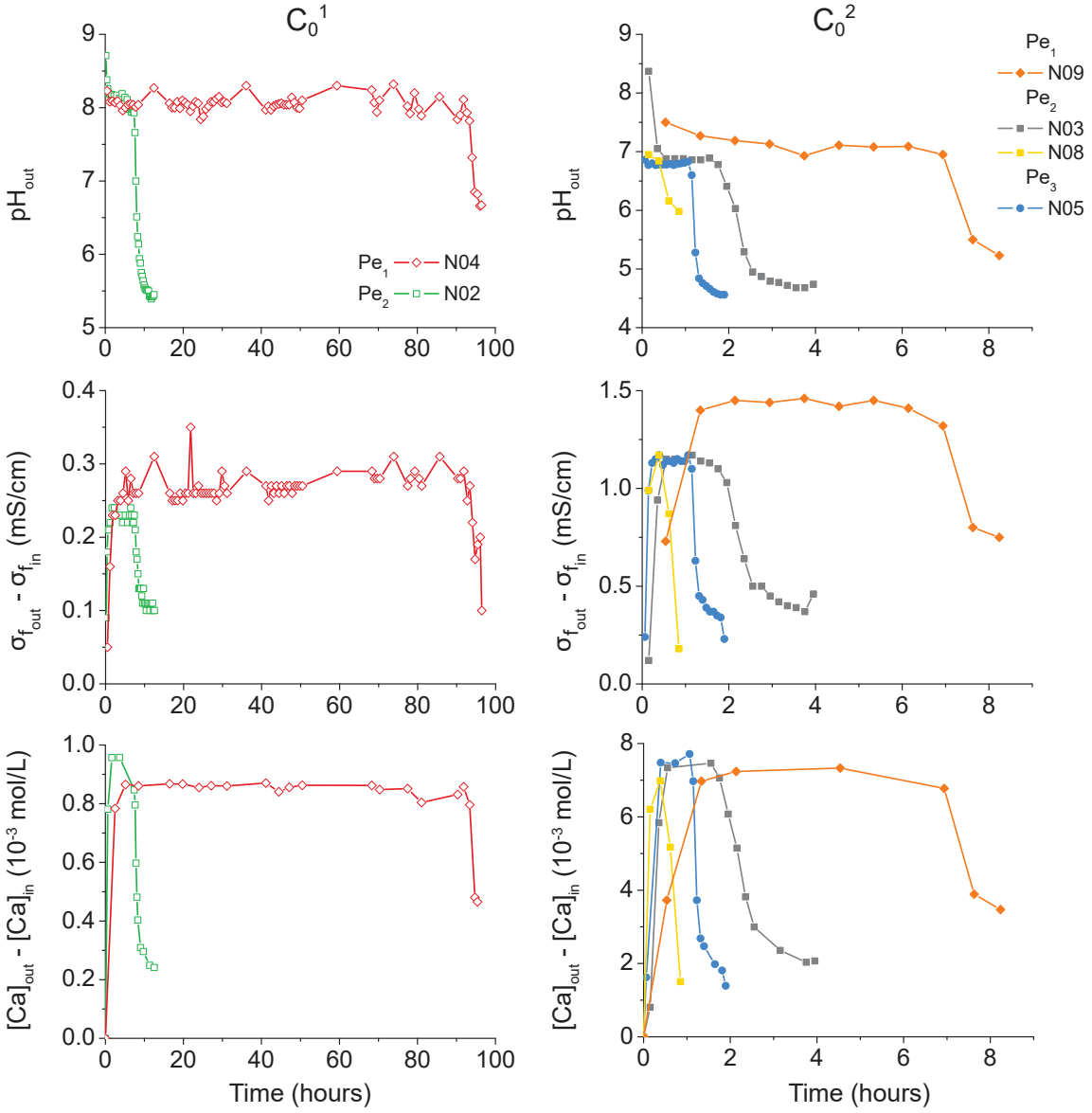


FIGURE 2.3 – Evolution of the pH at the outlet of the experiments (pH_{out}, first row), the differences in fluid conductivity (σ_f, second row) and calcite concentration ([Ca], third row) between the outlet and inlet of the percolating experiments with inlet acid concentration C_0^1 (first column, empty dots) and C_0^2 (second column, filled dots), and Péclet numbers Pe_1 (diamonds), Pe_2 (squares) and Pe_3 (circles).

We observe that all these values are higher than the inlet ones, indicating that the main chemical reac-

tion occurring during the experiments is calcite dissolution. We also observe that the shapes of these curves are similar, with a plateau at the beginning of the experiment that is followed by a decrease. At low inlet acid concentration C_0^1, the decrease in pH, σ_f and [Ca] occurs 12 times later for N04 than for N02, with a flow rate 9 times lower. At high inlet acid concentration C_0^2, we also observe some discrepancies, in particular for N03 and N08, which are submitted to the same experimental conditions, the decrease in the considered measurements occurring 4 times later for N03. Additionally, while the flow rate applied to N05 is higher than N08, the experimental parameters decrease slower in the former case than in the latter. All these results show that the differences in time for a same acid concentration are not linear.

Although the shapes of the curves are similar, the pH, σ_f and [Ca] values observed on the plateau of each experiment are different and depend on the inlet acid concentration. The outlet pH is one unit higher for C_0^1 than C_0^2, while the outlet σ_f and [Ca] are lower when the inlet acid concentration is lower. We observe that the outlet [Ca] is almost 10 times higher for the experiments performed with C_0^2 than C_0^1, where C_0^2 is 10 times higher than C_0^1.

Figure 2.4 shows the evolution of permeability over time that is calculated from the monitored differential pressure with the permeability equation provided in Electronic Supplement (A.2). When pH, σ_f and [Ca] decrease, we observe an increase in permeability. In some cases, a punctual decrease in permeability is observed during the experiments, which is probably due to particles dragging and local pores clogging in the sample, as observed in other studies (Noiriel et al., 2005; Luquot et al., 2014a; Garing et al., 2015). Two permeability trends are shown : (i) an almost constant low permeability until it suddenly increases and reaches the maximum value that is measurable by the sensors for N09 and N04 ; (ii) an abrupt increase in permeability followed by a moderate increase for the other samples. More specifically, N02 and N08 do not show a permeability increase as large as the other samples since their final relative permeability k^* is lower than 100, whereas it reaches almost 1000 for the other samples.

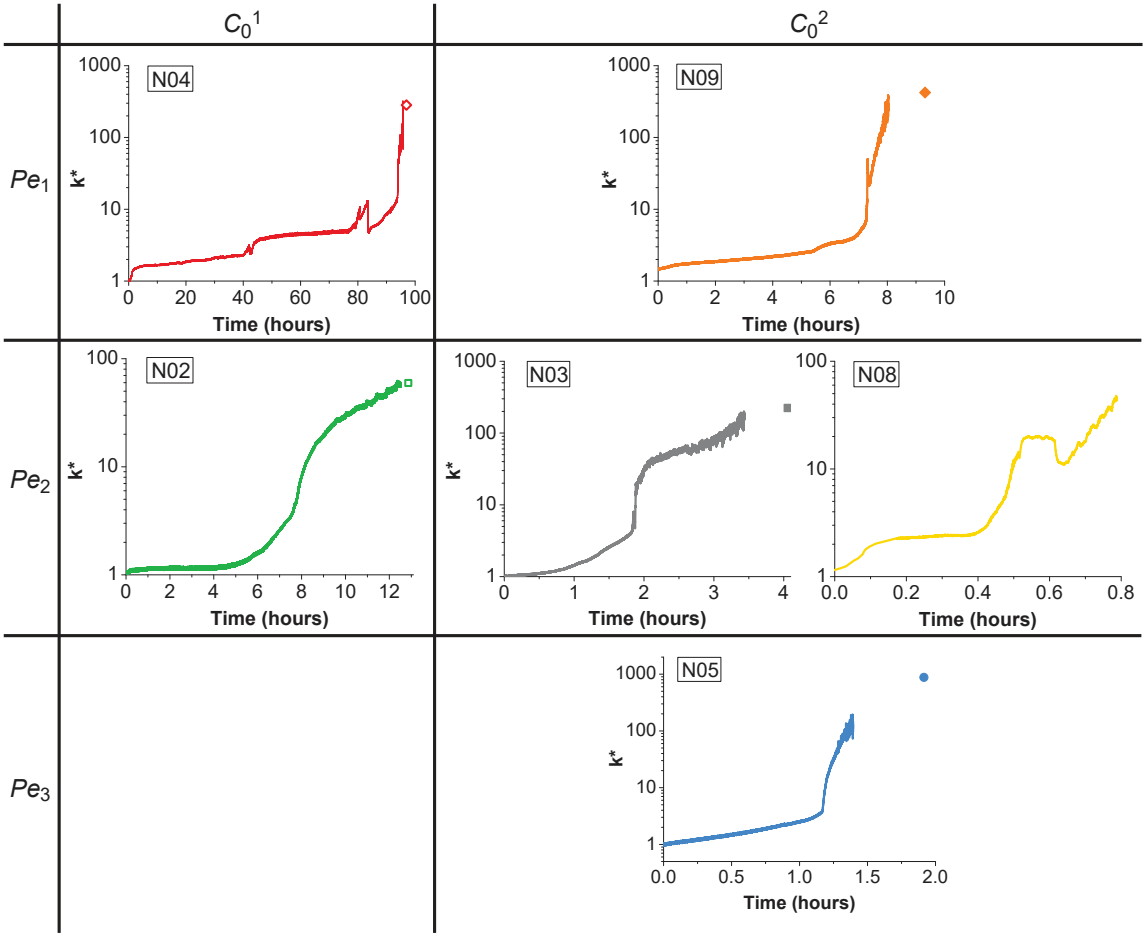


FIGURE 2.4 – Evolution of the normalized rock permeability k^* [-] during the percolating experiments, where k^* is defined as the permeability of the sample along the experiment normalized by its initial permeability. The dot represents the final value of permeability. Graphics are displayed according to experimental conditions : two inlet acid concentrations in columns (C_0^1 and C_0^2) and three Péclet numbers in rows (Pe_1, Pe_2 and Pe_3).

2.3.2 Petrophysical and hydraulic results from laboratory measurements

2.3.2.1 Effective parameters

Table 2.2 shows the petrophysical and hydraulic properties obtained from laboratory measurements before and after the percolation experiments. We observe (i) no significant changes for the porosity, (ii) sharp increases for the permeability and the P and S waves velocities and (iii) decreases for the structural properties (i.e., formation factor F_L, cementation index m_L and tortuosity τ_e).

In addition to these behaviors, two groups emerge from the results presented in Table 2.2. (i) N03 and N05 (gray rows in Table 2.2) have the highest porosity and permeability, and the lowest electrical factors, at both initial and final states. (ii) The other samples (N02, N04, N08 and N09) show an op-

	Samples	ϕ_L	k_L	F_L	m_L	τ_e	Vp	Vs
Initial	N02	27.9	3.70	54.1	3.13	3.89	2.40	1.31
	N03	38.0	11.19	8.3	2.19	1.78	2.36	1.18
	N04	25.6	1.06	50.0	2.87	3.58	3.27	1.78
	N05	37.8	9.07	7.8	2.12	1.72	2.35	1.25
	N08	27.7	8.14	26.6	2.63	2.77	2.33	1.30
	N09	27.2	0.71	24.2	2.45	2.57	2.97	1.64

	Samples	ϕ_L	ϕ_{ch}	k_L	F_L	m_L	τ_e	Vp	Vs
Final	N02	27.9	28.1	220	17.3	2.23	2.20	3.77	1.77
	N03	35.7	38.3	2500	5.2	1.60	1.36	2.76	1.65
	N04	25.8	25.9	300	15.6	2.03	2.01	3.94	2.15
	N05	36.5	38.2	8000	5.2	1.63	1.38	2.80	1.85
	N08	29.7	28.8	230	11.7	2.03	2.03	3.74	2.01
	N09	27.2	27.4	300	15.0	2.08	2.08	3.89	1.83

TABLE 2.2 – Petrophysical properties from laboratory measurements of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_L [%], permeability k_L [mD], formation factor F_L [-], cementation index m_L [-], electrical tortuosity τ_e [-], P and S wave velocities Vp and Vs [km/s]. The index L stands for Laboratory measurements and ϕ_{ch} is the final porosity calculated from Equation (A.2) with [Ca] measurements

.

posite behavior with N02 displaying the highest electrical factors. In terms of permeability, N05 is the sample displaying the highest increase with k_L after experiment almost 1000 times higher than before the experiment, while N02 and N08 permeability only increases around 60 and 30 times, respectively. Concerning F_L and τ_e, N02 and N04 display the highest decrease compared to N08 and N09. P waves velocities of N02 and N08 increase the most compared to N04 and N09, which have the highest Vp before and after experiments. Nevertheless, after experiment, N02, N04, N08 and N09 reach similar values. In an opposite way, N03 and N05 keep small values of Vp with the lowest increase.

2.3.2.2 Pore diameter distribution

Figure 2.5 shows the pore diameters distributions that are obtained by centrifugation with very different distributions depending on the drainage direction. When samples are drained in the same direction as the injected flow during experiments, the water stuck into the samples is discharged by the same sample face than during experiments. The results suggest that there are more small pores and less large pores after the dissolution experiment (Figure 2.5b) than before (Figure 2.5a). On the contrary, when samples are drained in opposite flow direction, the inlet of samples during experiments is situated at the outlet of the centrifuge. The associated distribution (Figure 2.5c) is different from that obtained in the main direction, and more similar to the initial one. This difference indicates an anisotropy in the pore size distribution inside the core samples because the water drainage seems

easier in the opposite direction of the flow applied during the experiments. This suggests that larger pores are present at the sample inlet. Moreover, after dissolution, a larger amount of small pores present at the sample outlet can prevent the water drainage in this direction, as observed by Luquot et al. (2014b) and Garing et al. (2015). This suggests local particles clogging with a decrease of the throat diameter and an increase of the suction pressure that is needed to drain.

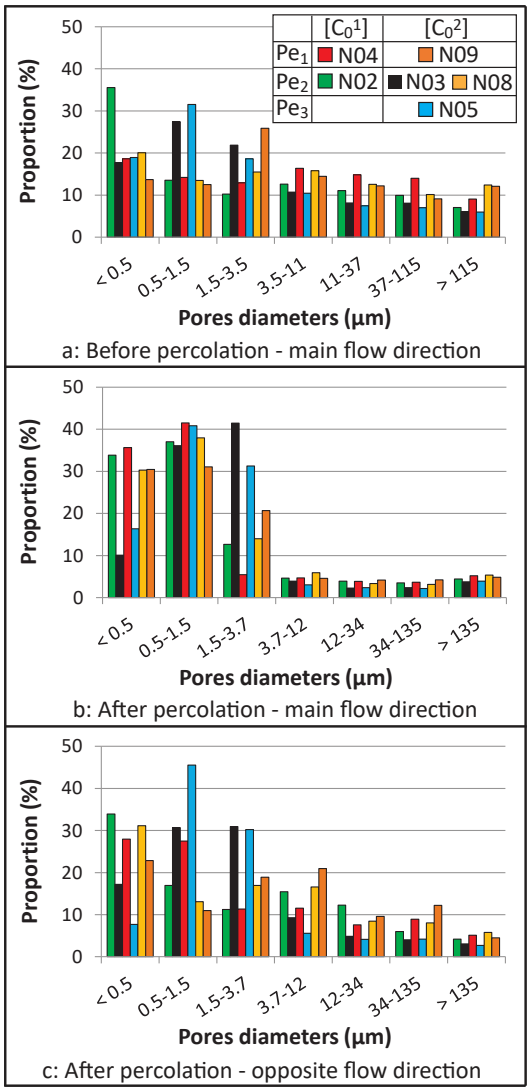


FIGURE 2.5 – Pore diameters distribution for each sample from centrifugation.

Figure 2.5c being the most representative of the pore diameters distributions, we use these results for comparing the pore diameter distributions before (Figure 2.5a) and after (Figure 2.5c) percolation. We observe that the quantity of micropores (pores smaller than 10 μm) increases and that of large pores tends to decrease after percolation. In addition, some groups emerge from these data : (i) N03 and N05 display the largest amount of micropores before and after experiment with a moderate increase of

10% and a larger increase for diameters between 0.5 and 3.5 μm; (ii) N02 and N09 present the smallest increase in micropores proportion that is around 6%; (iii) N04 and N08 largely increase their quantity of micropores with increases of 16% and 13%, respectively. The samples from the group described earlier (Section 2.3.2.1, samples N02, N04, N08 and N09) do not show the same evolution. N02 has a similar trend before and after percolation, while N09 displays significant increases and decreases in every diameter class. In N04 sample, the proportion of pores with diameters under 1.5 μm largely increases, while in N08 the proportion of the smallest pores, under 0.5 μm, increases.

2.3.3 Results from tomographic images and pore network extraction

2.3.3.1 Effective parameters

Table 2.3 shows the petrophysical and hydrodynamic properties obtained from the 3D X-ray micro-tomography images, before and after experiments. We observe that the porosity and permeability increase with the percolation experiments, the formation factor F_{XR} and the ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ decrease, while no significant changes are observed for the cementation index m_{XR}, tortuosity τ_h and percolating volume PV.

	Samples	ϕ_{XR}	k_{XR}	k_P	F_{XR}	m_{XR}	τ_h	$\frac{S}{V}$	PV
Initial	N02	7.6	36.5	4.29	40.3	1.44	1.76	107.9	92.1
	N03	8.3	12.6	0.21	36.2	1.44	1.74	113.0	84.7
	N04	8.6	569	94.0	15.8	1.13	1.16	80.5	96.0
	N05	7.9	25.5	2.14	34.1	1.39	1.64	111.4	86.1
	N08	9.7	505	367.4	28.8	1.44	1.67	87.6	95.9
	N09	9.1	65.2	21.1	31.3	1.43	1.68	103.0	94.9
	Samples	ϕ_{XR}	k_{XR}	k_P	F_{XR}	m_{XR}	τ_h	$\frac{S}{V}$	PV
Final	N02	8.6	1466	585.6	33.1	1.43	1.68	100.7	93.1
	N03	8.9	8059	1983	24.7	1.33	1.48	103.5	86.4
	N04	10.0	2674	1064	25.1	1.40	1.58	97.1	94.6
	N05	8.8	11304	3781	26.6	1.35	1.53	100.9	89.1
	N08	10.4	1497	1056	25.5	1.43	1.63	85.0	95.7
	N09	10.0	1291	756.7	27.3	1.44	1.65	98.9	94.8

TABLE 2.3 – Petrophysical properties from imaging calculations of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_{XR} [%], permeability k_{XR} and k_P [mD], formation factor F_{XR} [-], cementation index m_{XR} [-], tortuosity τ_h [-], ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ [mm^{-1}] and proportion of percolating volume PV [%]. XR and P stand for 3D X-ray images and PNM (Pore Network Model) calculations, respectively.

Samples show some disparities in petrophysical data with, again, some groups emerging. N03 and N05 present the highest increase in permeability, becoming the most permeable samples after experiments, whereas N08 and N09 display the lowest increase. The $\frac{S}{V}$ ratio also increases much more for

N03 and N05 than for N08 and N09, which remain almost constant. It should be also noticed that, after experiments, all the samples have similar $\frac{S}{V}$ ratios around 100 mm^{-1}, excepted for N08 with 85 mm^{-1}. Concerning the electrical properties, we can note that N03, and to a lesser extent N05, present the strongest decrease in m_{XR} and τ_h. Before as after experiments, N02 is always the sample with the highest values of F_{XR} and τ_h.

2.3.3.2 Resulting main flow paths

Micro-tomography images acquisition and pore network extraction allow to see the main flow paths in each sample after the dissolution experiments, as displayed in Figure 2.6.

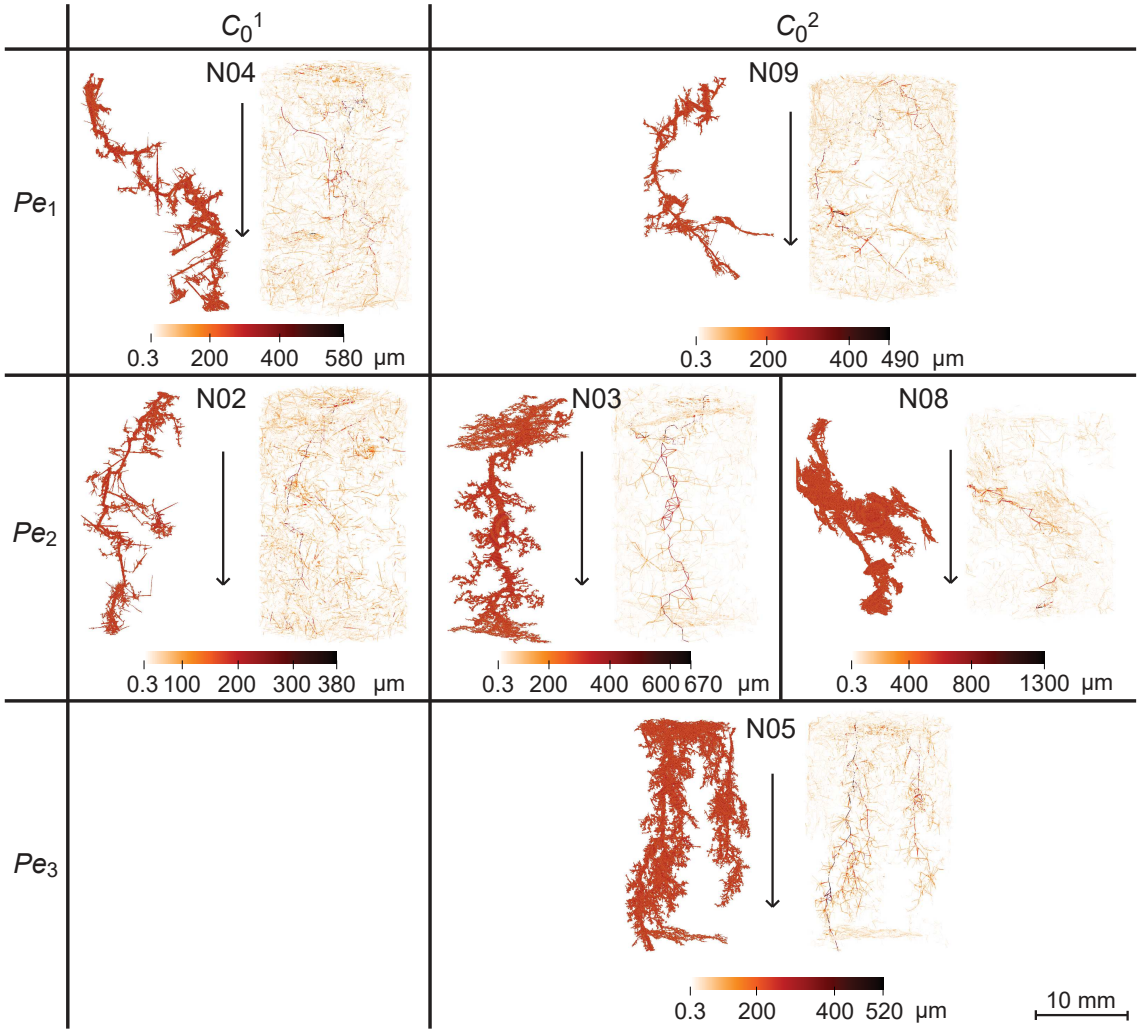


FIGURE 2.6 – Main path conduits of each sample depending on the experimental conditions : two inlet acid concentrations C_0^1 and C_0^2 in columns and three Péclet numbers Pe_1, Pe_2 and Pe_3 in rows. For each sample, image from tomography acquisition is displayed on the left and image from PNM on the right. The arrow indicates the injected flow direction. The color scales represent the throat diameters in μm extracted from PNM calculations. The scale in the bottom right applies to all samples.

For all the core samples, we can observe that preferential flow paths are clearly visible across the entire cores. These main channels were not initially present in the samples, except for sample N08 (Figure 2.1), and were formed during the percolation experiment and dissolution process. The shape of the main flow path is similar for N02, N04 and N09, and is characterized by a relatively straight conduit along sticky pores with few ramifications. N03 and N05 have more ramifications and several inlet points. N05 presents two conduits with only one percolating the entire sample. As mentioned before, N08 is a special case because its percolation follows a pre-existing whole.

2.3.3.3 Pore size distribution and orientation

Equivalent pore size distribution is extracted from the 3-D images measuring the chord length probability distribution and is displayed in Figure 2.7.

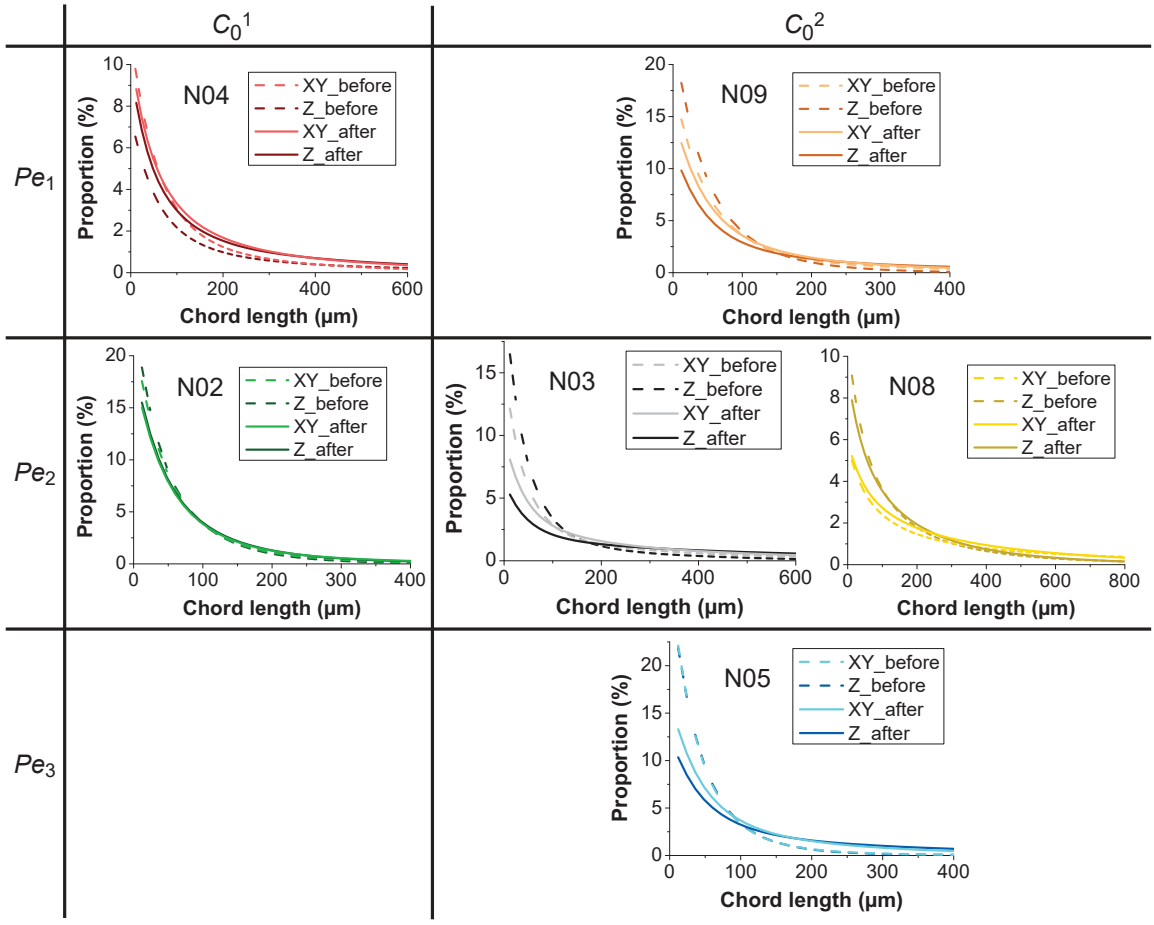


FIGURE 2.7 – Chord lengths distribution for each sample before (dotted lines) and after (solid lines) percolation. Lines with light colors are for average lengths along X and Y axes, while lines with dark colors are for chord lengths along Z axis.

One of the main advantages of this measure is to statistically get information concerning the pore

orientation. We observe here that the pore size increases with the experiments, the proportion of small pores (below 24 μm) decreasing and the proportion of large pores (over 100 μm) increasing. N03 and N05 have changed the most, dividing by two their quantity of small pores and doubling their quantity of large pores. Samples also present an evolution in pore shape. Initially, N02 and N05 display spherical pores with no preferential orientation. With the dissolution, the pore size of N02 increases uniformly in the three space directions and remains spherical, whereas the dissolution enlarges the pores of N05 along the flow direction (Z). Before experiments, N03, N08 and N09 mostly present large pores transverse to the flow direction (XY). After dissolution, large pores of N03 and N09 become longer along the flow direction (Z), while they keep their initial shape in N08. The dissolution does not seem to affect the pore shape of N08, as it follows the initial conduit. N04 has another behaviour with large pores initially extended in Z direction, which are spherical after the experiment due to the dissolution that enlarges its pores into the transverse flow direction.

2.4 Discussion

From the petrophysical results presented in Section 2.3 and obtained before and after the dissolution experiments, we can divide all the samples into two main groups : *Group1* with samples N03 and N05, and *Group2* with N02, N04, N08 and N09. In this section, we discuss how these two groups are impacted by the dissolution process and reversely how their specific properties control the reaction localization and rate.

2.4.1 Impact of dissolution on the measured properties

From the results presented in Section 2.3, the percolation experiments are responsible for a slight increase in the (chemical) porosity ($\phi_{ch} > \phi_L$(initial)), and the macroscopic one evaluated by X-ray microtomography images (ϕ_{XR}) for all the core samples. This is also shown in Figure 2.8 where the increases in ϕ_{ch} range from 0.08 to 0.35 %. Even if the increase in porosity seems weak, usual correlated parameters are strongly affected. Velocities of P and S waves increase for all the samples (Table 2.2). This is due to the creation of preferential paths inside the rock (Figure 2.6) through which the P and S waves propagate easily after dissolution. Consistently with their high porosity and their amount of ramifications, samples in *Group1* still have the smallest Vp after dissolution (Mavko et al., 2009).

Usually, the acid passing inside carbonate rocks dissolves the matrix and enlarges the pores (Tutolo et al., 2020). However, after dissolution, the centrifugation results indicate that the quantity of macropores decreases while the quantity of micropores increases (Figure 2.5). This unexpected pore diame-

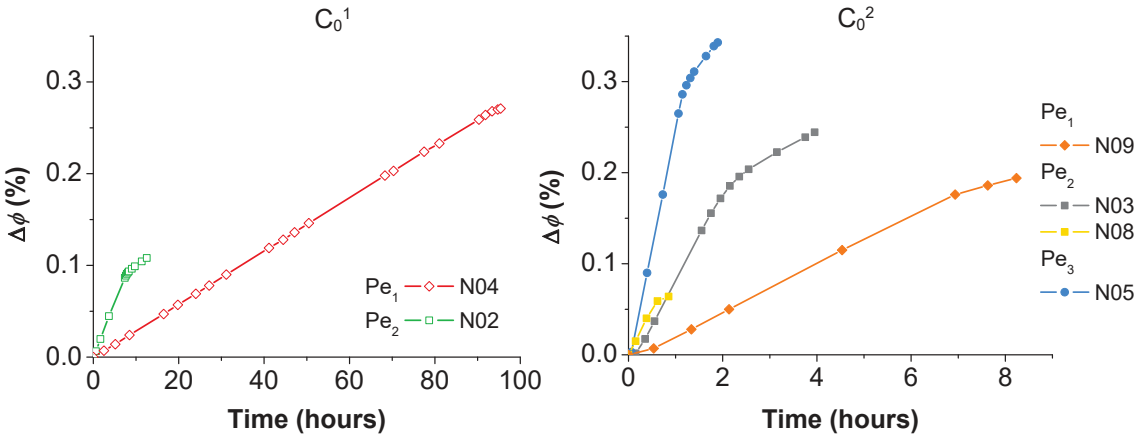


FIGURE 2.8 – Evolution of rock porosity (ϕ_{ch}) evaluated from Ca ions concentrations analyzed in the outlet fluid during percolating experiments and using Equation (A.2). $\Delta\phi$ is defined as the porosity measured at time t minus the initial porosity $\Delta\phi = \phi(t) - \phi_i$.

ters change is due to the particularities in the experimental protocol and in the range of investigation of pore diameters. Indeed, one can expect that the amount of macropores increases during acid fluid percolation (as observed in the XRMT images and in Tutolo et al. (2020)) and especially at the sample inlet, where the acid solution first interacts with the rock. Nevertheless, with the centrifugation method, the amount of large pores is under-estimated because the large pores located at the sample inlet are emptied before the first saturated sample weight measurement and consequently their volume is not taken into account. This under-evaluation can explain the low final laboratory porosity value ϕ_L compared to the one obtained by mass balance calculation ϕ_{ch}, as the first one is calculated from the saturated sample weight. Concerning the small pores, the range of investigation of the centrifuge is too small to quantify the amount of pores with diameters under 0.5 μm. However, the large increase in the smallest measured range indicates that this pore section (smaller than 0.5 μm) increases after the dissolution process as observed by Tutolo et al. (2020), who demonstrated that pores with diameters from 600 nm to 5 μm enlarge preferentially with dissolution process. Even though, the proportion of micropores inside the samples is correlated with their effective porosity. Samples from *Group1* have the highest porosity and proportion of micropores with 88% after dissolution, consistently with Eberli et al. (2003)'s observations.

This phenomenon does not appear in the pore size distribution from chord length calculations (Figure 2.7). In this case, as expected, the dissolution experiments result in decreasing the amount of small pores and increasing the amount of large pores. In *Group1*, the evolution of pore size distribution is the most significant with an important decrease in the amount of micropores. This implies

an important decrease in the ratio $\frac{S}{V}$ (Table 2.3), where the lowest value of $\frac{S}{V}$ is observed before and after experiments for N08, because of its very low amount of small pores that is observed with all the calculation methods that we used.

We have seen that the dissolution process strongly affects the pore size diameter distribution, as well as others petrophysical parameters. These changes have consequences on other critical properties such as the rock permeability. We already know that small quantity of small pores is usually linked with high permeability (Weger et al., 2009), but some parameters interfere with this correlation. Before rock dissolution, N08 has one of the highest permeability (Tables 2.2 and 2.3) correlated with the lowest proportion of small pores (Figures 2.5 and 2.7). However, after dissolution, samples from *Group1* (N03 and N05) become the most permeable while displaying the highest proportion of small pores. This high proportion of small pores does not prevent a low tortuosity in these samples, usually associated with high permeability. However, it implies a relatively low percolating volume PV, around 87% for *Group1* compared to 95% for *Group2*. Low tortuosity is also usually directly linked to high connectivity. Before rock dissolution, when preferential conduit does not exist yet, a lot of large pores along the main flow direction are responsible for high tortuosity and low connectivity (Leger and Luquot, 2021). However, dissolution creates preferential paths along the main flow direction, enlarging the pores into this direction and connecting some isolated pores. Therefore, after rock dissolution, a large amount of large pores parallel to the main flow direction becomes an indicator of high permeability, low tortuosity and high connectivity.

2.4.2 Relationship between rock structure and dissolution process

Even if the samples groups laid before dissolution mostly remain after it, some inconsistencies are highlighted in the evolution of N08 parameters. In this section, we discuss the role of the initial rock structure on the dissolution patterns and the evolution of petrophysical parameters. We will focus on samples N03 and N08, which have been submitted to similar experimental conditions (Table 2.1), while they present different initial structures (Figure 2.1). N03's initial structure is relatively homogeneous while N08 has a pre-existing heterogeneity corresponding to an altered zone with large porosity. Even though, the initial petrophysical properties of N08 are mostly similar to that of the other samples of *Group2* (Tables 2.2 and 2.3), except the initial permeabilities calculated from images, k_{XR} and k_P, which are much higher. This is due to the non-visibility of structures smaller than 12 μm, implying that the calculation considers that there are no small grains obstructing the altered zone and the fluid easily circulates through it. This initial low quantity of small pores (Figures 2.5 and 2.7) is responsible for the low ratio $\frac{S}{V}$ compared to other samples.

Even if both samples are dissolved with the same experimental conditions, the dissolution gives different results for N03 and N08. Before discussing these differences, we examine the similarities of chemical parameters. In both experiments, the output pH reaches the same values, as well as the final fluid conductivity and Ca concentration (Figure 2.3). Nevertheless, the curve breaks in pH, σ_f, [Ca] (Figure 2.3), permeability (Figure 2.4) and porosity (Figure 2.8) occur at different times for N03 and N08. As we already know, during the percolation experiments, main flow paths are created (Figure 2.6). Several previous studies (Daccord, 1987; Fredd and Fogler, 1998; Golfier et al., 2002; Brosse et al., 2005; Szymczak and Ladd, 2009; Luquot and Gouze, 2009; Vialle et al., 2014; Guarracino et al., 2014; Menke et al., 2016) demonstrated that the formation of these preferential paths ends with a channel breakthrough at the sample outlet, inducing some changes in flow location inside the sample. The time at which the channel breaks through at the sample outlet is usually defined as the percolation time t_p. Here, the conduit in N08 sample percolates 4 times faster than in N03. However, the dissolution rate, defined as $R = [\text{Ca}] \times Q$, is similar for both experiments and around 5×10^{-8} mol/s. This value of R is consistent with studies performed in similar conditions on others limestone rocks, where R is the same in Noiriel et al. (2009) and is about 2×10^{-8} mol/s in Luquot et al. (2014a) and 8×10^{-7} mol/s in Vialle et al. (2014). This implies that the quantity of dissolved calcite needed to percolate in N08 sample is 4 times smaller than in N03 sample.

The porosity and permeability of N08 increase much less than that of N03 (Figures 2.8 and 2.4). Also, N08 keeps very similar values for electrical parameters in images calculations (F_{XR}, m_{XR} and τ_h in Table 2.3), whereas the pore shape and the pore size distribution remain very similar before and after the experiment (Figures 2.5 and 2.7). The main rock structure of the sample N08 does not seem to be really affected by the dissolution process at least at macroscopic scale. This can be explained by the fact that the acid preferentially dissolves the small grains, which present a potentially higher reactive surface area, not visible in tomography images. Moreover, the pre-existing channel inside N08 makes the creation of a fully connected path through this sample relatively easy. It only consists in enlarging the initial path by dissolving these small grains and connecting the rest of the sample between the inlet and outlet. Therefore, a short experimental duration is enough to create a percolating path inside this specific sample. The laboratory tortuosity (Table 2.2) is thus more affected (decreased) than the one measured from XRMT images (Table 2.3).

To conclude, the structure plays an important role in chalk dissolution in the case of important heterogeneities, leading to fast percolation, low increase in porosity and permeability, and weak changes in pore shapes and pore size distribution, as it has already been observed in fractured samples (El-

khoury et al., 2013; Garcia-Rios et al., 2017).

2.4.3 Impact of the experimental conditions on porosity and permeability changes

Since the pre-existing structural heterogeneity in N08 is responsible for remarkable differences in petrophysical parameters evolution and chemical experimental behavior, it will not be discussed in the following part where *Group2* now indicates samples N02, N04 and N09. Focusing on the impact of the experimental conditions on the dissolution and its consequences, we observe that the percolation time t_p defined in Section 2.4.2 is different for each sample (Figures 2.3, 2.4 and 2.8), which are subjected to different experimental conditions (Table 2.1). The conduit in N04 percolates the latest due to the combination of the lowest flow rate and the lowest inlet acid concentration applied; N02 and N09 conduits percolate at similar faster times around 7.5 hours; and N03 and N05 conduits are created the fastest in 1.9 and 1.2 hours, respectively. In order to understand these differences, Figure 2.9 displays the relative calcite concentration $[Ca]^*$, the changes in porosity $\Delta\phi$ and the relative permeability k* according to the quantity of acid injected in the sample over the experiment M_0 (in mol).

These results lead to the following conclusions : (i) the creation of a percolating conduit in *Group2* (N02, N04 and N09) needs a lower quantity of injected acid than *Group1* (N03 and N05); (ii) the dissolution behavior depends on the inlet acid concentration; (iii) the quantity of injected acid M_0 until the conduit percolation is not linear with the flow rate applied. More precisely, for C_0^1, the conduit percolation of N02 occurs for a lower M_0 than the N04 one, while a higher flow rate is applied to N02 sample. On the contrary, for C_0^2, the lower the flow rate is, the lower M_0 is when conduits percolate. Additionally, Figure 2.9b displays lower slopes in porosity changes $\Delta\phi$ for *Group1* than *Group2*, which can be explained by the multiple ramifications along samples N03 and N05 being most likely created before the breakthrough (Figure 2.6). This dissolution shape, closed to homogeneous dissolution, is known to promote more continuous porosity and permeability increases instead of a strong break slope at the percolation time (Luquot and Gouze, 2009). Concerning N04 and N09 from *Group2* that display the highest slopes, they are associated with low flow rates that induce transport regimes dominated by diffusion ($Pe_1 \ll 1$). This transport type results in an important front dissolution from the sample inlet (Golfier et al., 2002), implying a slow and progressive conduit creation in a tubular way with final reactive surfaces much smaller than before percolation and large paths already created at time t_p. This induces a sudden high increase in permeability, as it can be observed in Figure 2.9c. We also observe that N04 has a slope twice higher than N09 in $\Delta\phi$, as well as a twice higher value of calcite concentration $[Ca]^*$. This difference is mostly due to the acid concentration injected since a lower C_0

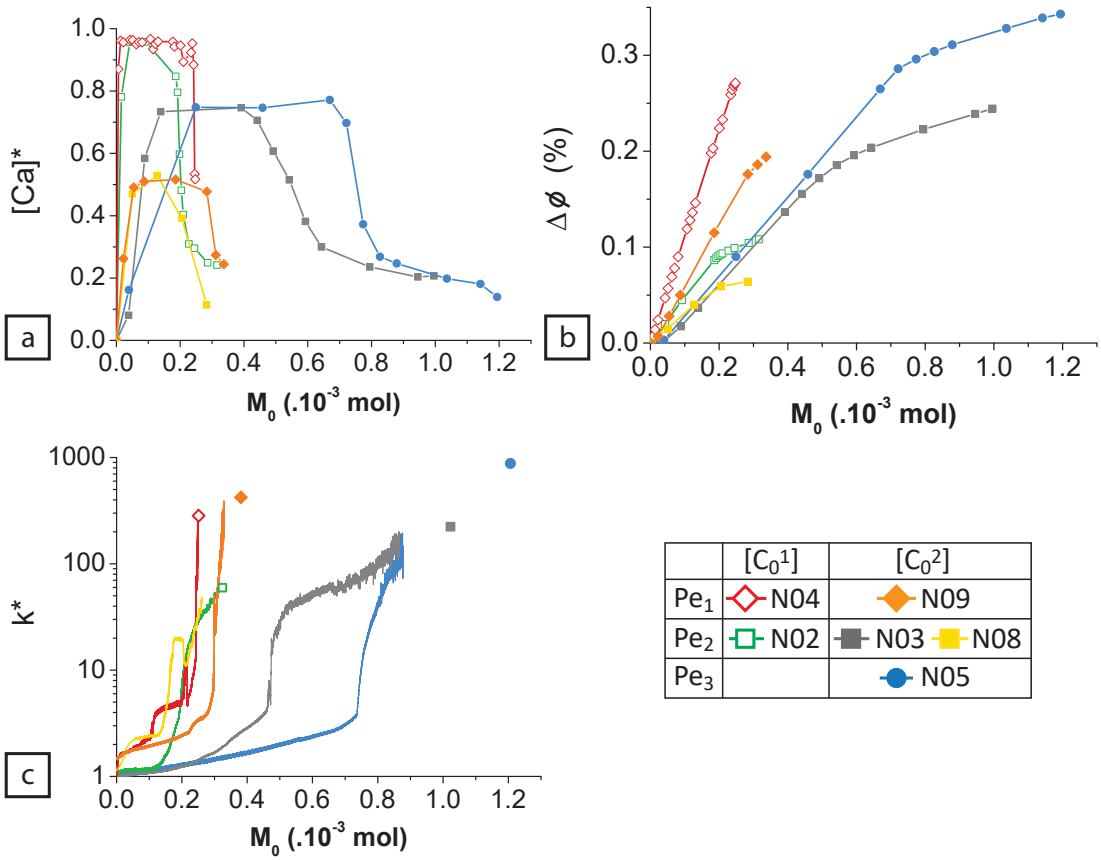


FIGURE 2.9 – Evolution of chemical and hydrodynamic fluid parameters during percolating experiments depending on the acid quantity injected over time M_0 (mol). (a) [Ca]* is the calcite concentration changes between the outlet and inlet normalized by the injected acid concentration, (b) $\Delta\phi$ is the porosity evaluated from Ca concentration changes between the outlet and inlet, (c) k* is the permeability changes normalized by the initial permeability.

injected in N04 with similar flow rates implies that the acid consumption is less important and results in reactions more localized with smaller surfaces. For comparison, N02 and *Group1* (N03 and N05) are dissolved with higher flow rates associated with higher Péclet numbers (Pe_2 and Pe_3) and a more advective acid transport inside the samples. This is responsible for the permeability changes k^* patterns, where the permeability still increases after the conduit percolation. In this case, the reaction surface inside these samples being larger (more ramifications), the reaction takes place at more locations than in samples with conduits more tubular (Noiriel et al., 2009), increasing the quantity of rock dissolved.

These results are completed with the good correlation that we observe between our data and the well-known power-law relating permeability and porosity $k = \phi^n$ (Kozeny, 1927; Carman, 1937) shown in Figure 2.10.

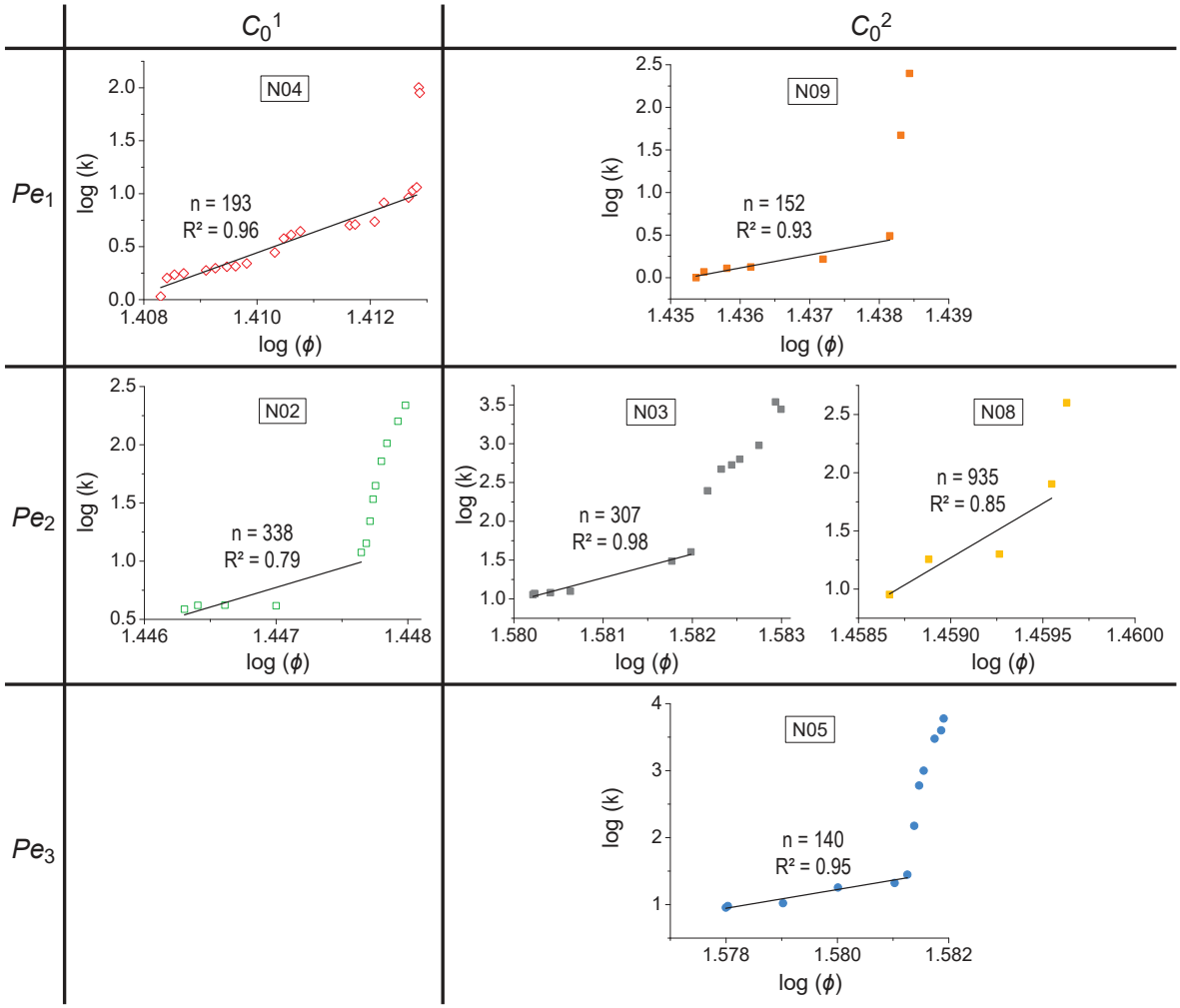


FIGURE 2.10 – Permeability over porosity for all the samples. n is the power exponent from the Kozeny-Carman law $k = \phi^n$.

Exponent n values found from the power law stand between 140 (N05) and 338 (N02), which are much higher than those found in the literature, with for instance $n = 3$ for granular packings in constant structure formation in Kozeny (1927) and Carman (1937), or $1 < n < 2.5$ for channels formation in limestone dissolution (Beckingham, 2017; Sabo and Beckingham, 2021). Higher values are found in the literature when studying limestone dissolution with $5 < n < 11$ (Menke et al., 2015, 2016), $n = 5$ (Poonoosamy et al., 2020), $n = 13$ (Noiriel et al., 2004), $4 < n < 24$ (Garing et al., 2015), $10 < n < 20$ (Bernabé et al., 2003) and $n = 75$ (Noiriel et al., 2005). This is mostly due to the important heterogeneities created during the reaction in limestone (Brace, 1980; Lucia, 1995; Vialle et al., 2013; Menke et al., 2016) and the relationship between the permeability and the pores roughness (Noiriel et al., 2004) and connectivity (Gueguen and Dienes, 1989), the latter being not homogeneous inside a karstified sample (Vialle et al., 2013). Here, the values are higher than the values found in the literature, except

for some fracture samples (Noiriel et al., 2005), which highlights the strong heterogeneities created in our rock samples. In addition, we can mentioned that the lowest n value is obtained for sample N05 with the most ramified dissolution process, whereas the largest one is obtained for N08 characterized by a strong heterogeneity. Attempt to improve the porosity-permeability relationship with a critical porosity as done in Luquot and Gouze (2009) was not successful in this work and requires deeper analysis.

2.4.4 Linking the dissolution rate and percolation time with the Damköhler number

Damköhler number definition

Considering that the experiments are conducted under diffusion-dominant transport regimes ($Pe \leq 1$ except for N05) and focusing on Damköhler number expressions that do not require to define the reaction rate K, we use expressions (2.1) and (2.2) developed by Knapp (1989) and Menke et al. (2015), respectively,

$$Da = \frac{\alpha\, S_r\, r\, L^2}{C_{\text{eq}}\, d} \tag{2.1}$$

$$Da = \frac{\pi\, r\, l}{n_{\text{Ca}}\, d}. \tag{2.2}$$

In expression (2.1), α is the stoechiometric coefficient of element i in the mineral (α=1 for Ca in calcite $CaCO_3$); S_r is the reactive specific surface area [m^{-1}] set to either the ratio $\frac{S}{V}$ that is provided in Table 2.3 or $\frac{S}{V_{\text{Ca}}}$ with V_{Ca} the calcite volume in each sample; r is the kinetic rate for a flat and pure sample (calcite) with no transport limitation [mol/m^2/s]; L is the characteristic length of the system set to the length of the pores l as for diffusion-dominant regimes (Menke et al., 2015) and C_{eq} is the equilibrium concentration of element i (Ca^{2+}, here) [mol/L]. The kinetic rates r are extrapolated from values found in Pokrovsky et al. (2009). For a temperature of 25°C and an equivalent CO_2 partial pressure of 2 and 7 atm, corresponding to the C_0^1 and C_0^2 acid concentrations respectively, the equivalent kinetic rates are 3×10^{-5} mol/m^2/s and 5×10^{-5} mol/m^2/s, respectively. Note also that the parameter S_r, usually considered as a fitting parameter (Noiriel and Daval, 2017), is not well defined because (i) it is underestimated when using the ratio $\frac{S}{V}$ obtained by imagery calculations that ignore small pores (smaller than the pixel size) and (ii) it requires to determine the saturation index Ω that is set to 0 here when using the ratio $\frac{S}{V_{\text{Ca}}}$ (Luquot and Gouze, 2009).

In expression (2.2), n_{Ca} is the number of moles of calcite per volume unit [mol/m^3] defined as $n_{Ca} = \frac{\rho_{calcite}(1-\phi)}{M_{calcite}}$ and equals to 1.7×10^4 mol/m^3 for the most porous samples (*Group1*) and 2×10^4 mol/m^3 for the least porous samples (*Group2*).

Figure 2.11 show the Damköhler numbers $Da_{\frac{S}{V}}$ and $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ obtained with expression (2.1) by setting S_r to $\frac{S}{V}$ and $\frac{S}{V_{Ca}}$, respectively, and Da_M obtained with expression (2.2). $Da_{\frac{S}{V}}$ presents the lowest values and $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ the highest because the values of $\frac{S}{V}$ are much smaller than that of $\frac{S}{V_{Ca}}$. Da_M values are similar to $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ with slightly lower values as well as less variability between the samples. $Da_{\frac{S}{V}}$ seems not to be the most representative calculation because of the debatable choice of S_r as $\frac{S}{V}$ (Noiriel and Daval, 2017). However, it is difficult to determinate which is the correct one, each one having is own definition, approximation and hypothesis. In all the cases, Da numbers are lower than 1, meaning that the reaction rate is low compared to the transport rate standing for an uniform dissolution according to Golfier et al. (2002). However, Figure 2.6 displays conduits in each sample, meaning that the dissolution is not uniform, as observed by Menke et al. (2016) who found similar results and conclude to a channelisation dissolution regime. To create this dissolution pattern, the flow rate is relatively high inside the sample, and the rock heterogeneities allow a preferential conduit to form where the reactant is focused. During our dissolution experiments, the flow and Pe number are much lower than in Menke et al. (2016) experiments and even in these conditions the initial structural rock properties seem to control the localization and shape of the reaction.

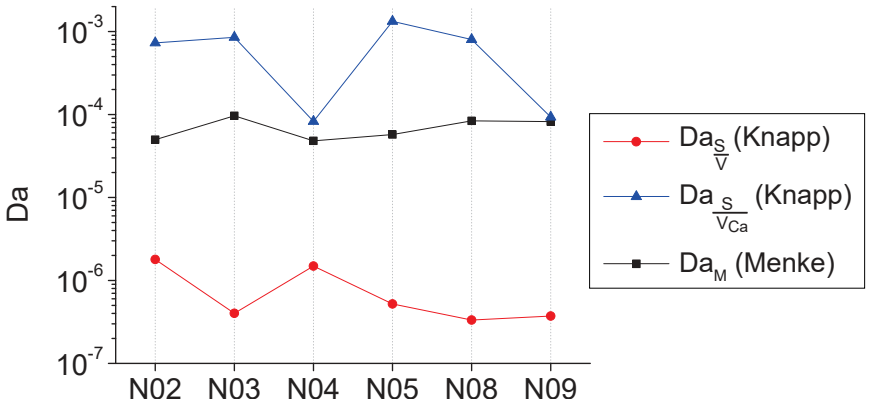


FIGURE 2.11 – Damkohler numbers from three different calculations. $Da_{\frac{S}{V}}$ (red circles) and $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ (blue triangles) (Knapp, 1989) display results from Equation (2.1) with S_r either set to $\frac{S}{V}$ or $\frac{S}{V_{Ca}}$. Da_M (black squares) (Menke et al., 2015) presents results from Equation (2.2).

Dissolution rate and percolation time analysis

Figure 2.12 and Table 2.4 show the evolution of the dissolution rate R and percolation time t_p depending on the experimental conditions (Pe and Da numbers).

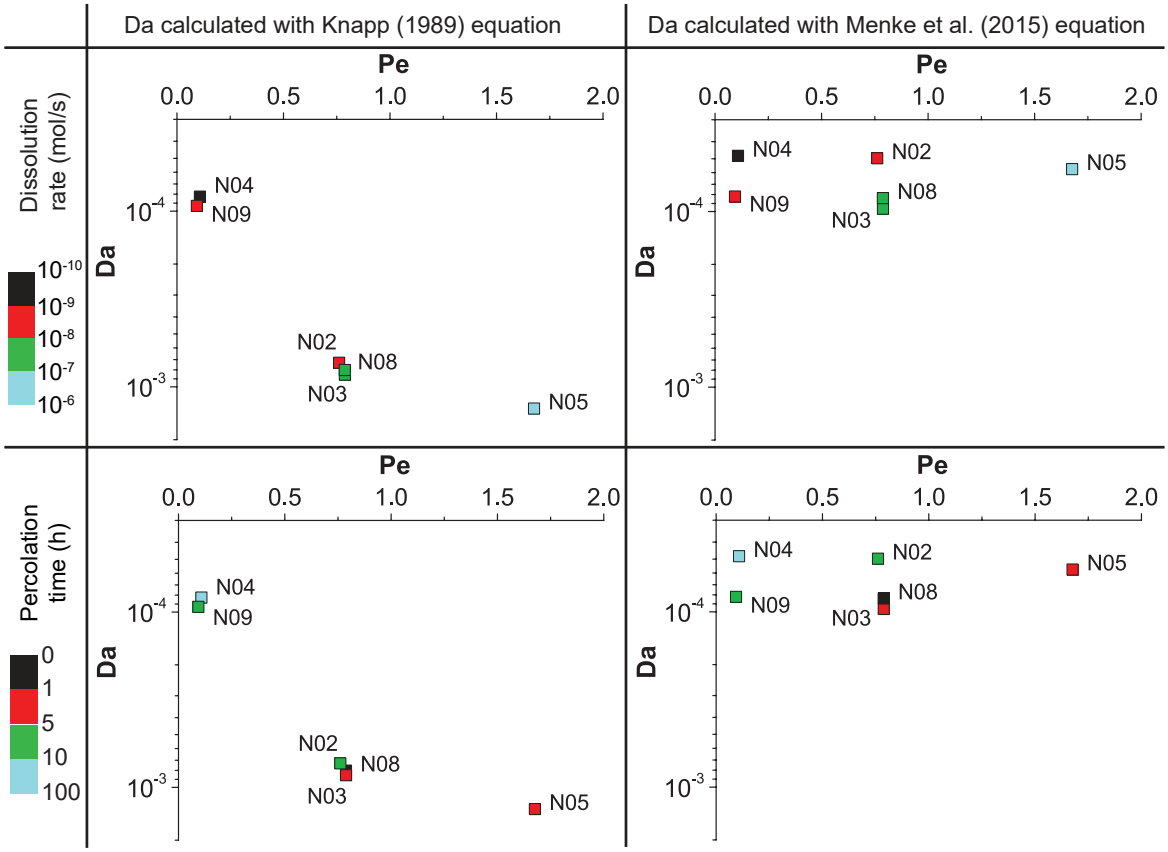


FIGURE 2.12 – Samples with their values of dissolution rate R (on the top) and percolation time t_p (on the bottom) plotted depending on Pe and Da numbers. On the left, samples are displayed for Da calculated with Equation (2.1), while on the right, they are displayed for the calculations with Equation (2.2).

The increase in flow rate ($\frac{Q_{N03}}{Q_{N09}} = 9$ and $\frac{Q_{N05}}{Q_{N09}} = 22$) induces an increase in Pe numbers for samples N09, N03 and N05. The corresponding Da numbers are quite constant for those calculated with the Menke equation (Da_M) while $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ increases with Pe increase. The dissolution rate increases linearly with the Pe number (Figure 2.12 and Table 2.4) while the percolation time t_p (Figure 2.12) decreases with Pe and Da increase (for $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$). However, the total quantity of dissolved calcite until breakthrough ($[Ca]_d$) and the quantity of dissolved calcite per quantity of injected acid ($[Ca]^{\#}$) increase with the Pe increase (Table 2.4). These changes are higher between N09 and N03 compared to N03 and N05 because of the differences in flow rates injected into the samples. This is also related to the difference in conduits shape after experiments (Figure 2.6), N09 having a tubular conduit while N03 and N05 have ramified conduits.

For the considered injected acid concentration, a change of Pe conditions, from Pe_1 to Pe_2, induces an increase by one order of magnitude in the dissolution rate (Figure 2.12). On the contrary, the perco-

Samples	Pe	Da_M	$Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$	R	t_p	$[Ca]_d$	$[Ca]^{\#}$
N02	0.76	$4.97e^{-5}$	$7.30e^{-4}$	$6.69e^{-9}$	7.77	$1.87e^{-4}$	0.96
N03	0.79	$9.64e^{-5}$	$8.52e^{-4}$	$5.17e^{-8}$	1.88	$3.49e^{-4}$	0.74
N04	0.11	$4.81e^{-5}$	$8.26e^{-5}$	$6.89e^{-10}$	93.92	$2.33e^{-4}$	0.96
N05	1.68	$5.73e^{-5}$	$1.33e^{-3}$	$1.31e^{-7}$	1.17	$5.48e^{-4}$	0.75
N08	0.79	$8.38e^{-5}$	$8.02e^{-4}$	$4.49e^{-8}$	0.45	$7.27e^{-5}$	0.49
N09	0.09	$8.21e^{-5}$	$9.33e^{-5}$	$5.86e^{-9}$	7.27	$1.53e^{-4}$	0.52

TABLE 2.4 – Table of experimental properties of each sample. Pe is the average Pe calculated with lowest and largest l, Da_M is calculated from Equation (2.2), $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$ is calculated from Equation (2.1), R is the dissolution rate [mol/s], t_p is the percolation time [h], $[Ca]_d$ is the total quantity of dissolved calcite until conduit percolation [mol] and $[Ca]^{\#}$ is the quantity of dissolved calcite per quantity of injected acid [mol/mol].

lation time depends on the acid concentration as its decrease is higher for a high acid concentration. The dissolution rates for N02 and N09 are quite similar as well as the dissolution shape, characterized by tubular conduit (Figure 2.6). Consequently, the Pe and Da diagram does not help us to predict the dissolution shape. Nevertheless, these observations allow seeing that a 10 times increase in acid concentration and a 9 times increase in flow rate have similar consequences on the dissolution. Indeed, these changes lead to similar decreases in percolation times t_p and dissolved calcite rates $[Ca]_d$. N02 and N09 conduits both percolate around 7.5 hours with a $[Ca]_d$ around $1.7e^{-4}$ mol, and present similar conduits shape (Figure 2.6). N09 conduit percolates faster than the N02 one because of the pre-existing micro-cracks inside the sample, which make easier the conduit formation.

To sum up, in the case of Da calculated with Equation (2.1) ($Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$), for each injected acid concentration, higher the Pe is, higher the Da is. Therefore, more the transport is advective (Pe increases), more the reaction is dominant compared to the transport (Da increases). However, in the case of Da calculated with Equation (2.2) (Da_M), the increase in Pe is not associated with changes in Da. Also, as seen earlier, a low Da is logically linked with a low C_0. For sample N05, the Da is relatively low due to the advective dominated transport. The dissolution rate R follows Pe and $Da_{\frac{S}{V_{Ca}}}$, since it is smaller when both numbers are smaller. However, it is also sharply related to the acid concentration, which is much smaller when C_0 is smaller for similar Pe and Da conditions.

2.5 Conclusions

In this study, we try to identify which parameter most controls the chalk dissolution at pore scale and then the karstification. The flow rate and the initial concentration of acid injected inside the rock seem to be important factors regarding dissolution patterns. Dissolution rates of calcite and percolation time of formed conduits are directly linked to these two parameters. However, the structure seems to also have a decisive impact on dissolution. We previously see that chalk is defined by an important heterogeneous microstructure (Leger and Luquot, 2021), composed of a lot of small components, leading to a high structural heterogeneity. This is responsible for special patterns during dissolution. The local heterogeneities induce a very large exponent in the porosity-permeability power law of Kozeny (1927) and Carman (1937). The dissolution regime inside each sample is dependent on the rock structure, as it has been shown in several previous studies. In samples with high initial porosity (N03 and N05), the surface reaction is larger and the dissolution is more uniform than in samples with lower initial porosity (N02, N04, N08 and N09). Also, rock heterogeneities are responsible for channel formation inside the samples during the dissolution while calculated Péclet and Damköhler numbers define an uniform dissolution, as previously demonstrated in Menke et al. (2016). In this study, we could reproduce dissolution features similar to mini-karst as observed at larger scale in chalk environments. We demonstrate that the localization of the chalk dissolution is mainly linked to the specific small scale heterogeneities and not directly predictable using dimensionless parameters such as Da and Pe numbers.

CHAPITRE

3 Rôle des propriétés minéralogiques, structurales et hydrodynamiques dans la formation de conduits à l'intérieur de trois types de roches carbonatées

Introduction à l'article

De la même manière que pour les échantillons de craie, des expériences de dissolution sont menées sur les échantillons de calcaire crinoïdal et de dolomie.

Cinq échantillons de calcaire crinoïdal et deux échantillons de dolomie sont dissous dans le même dispositif expérimental que les échantillons de craie, mais avec une seule et même concentration d'acide. Quatre débits sont sélectionnés pour correspondre à quatre conditions de Péclet, dont 3 similaires à celles appliquées à la craie. Les conditions expérimentales sont volontairement similaires aux expériences menées sur la craie, afin de pouvoir comparer les expériences entre elles. Un duplicata est également réalisé pour les échantillons de calcaire crinoïdal. Dans le cas des échantillons de calcaire crinoïdal, les expériences ont duré entre 5 heures et 42 jours; tandis que les expériences de dolomie ont duré entre 1 et 5 jours. De même que dans l'étude sur les craies, les échantillons sont caractérisés en laboratoire et en imagerie après leur dissolution.

Les mécanismes de dissolution observés pour les trois types de carbonates sont comparés.

D'abord, les changements de porosité induits par la dissolution de la roche sont étudiés, ainsi que les différences dans le temps de percolation. Ensuite, les différences de vitesses de dissolution en fonction des conditions expérimentales et des trois types de roches sont observées. Et enfin, le rôle de la structure initiale des roches dans les différences de vitesses de dissolution est regardée, avec un

focus sur le facteur de formation.

Les résultats obtenus et les discussions qui en ont découlé sont présentés dans la partie qui suit, sous la forme d'un article scientifique envoyé le 6 janvier 2022 dans Chemical Geology de Elsevier.

Article

M. Leger, L. Luquot, D. Roubinet ; Role of mineralogical, structural and hydrodynamic rock properties in conduits formation in three distinct carbonate rock types

Résumé en français :

La forte réactivité des roches carbonatées est responsable de la formation des réservoirs karstiques, qui sont des systèmes complexes avec des propriétés structurales et des comportements hydrologiques hétérogènes. Dans le but de gérer ces réservoirs d'eau de manière durable, une meilleure compréhension de la formation et de la localisation des conduits dans les réseaux karstiques est nécessaire, notamment le rôle de la minéralogie. Pour cela, des expériences de dissolution en laboratoire sont effectuées sur des échantillons provenant de trois types de roches carbonatées : une craie, un calcaire crinoïdal, et une dolomie. Une solution d'acide identique est injectée dans les échantillons de roche en conditions atmosphériques, à l'aide d'un dispositif expérimental fait-maison. Quatre conditions de Péclet différentes, correspondant à différents débits d'injection, sont appliquées aux échantillons. Ils sont soumis à une caractérisation prétrophysique avant et après ces expériences, pendant lesquelles les propriétés chimiques et hydrauliques sont enregistrées. La dissolution des carbonates advient dans les échantillons, induisant la création de conduits préférentiels, ainsi qu'une augmentation de la porosité et de la perméabilité. Pour les trois types de roches, la vitesse de dissolution semble dépendre principalement de la composition minéralogique, des conditions de flux imposées et des propriétés structurales initiales. D'abord, on observe qu'à l'intérieur de chaque type de roche, plus les conditions de Péclet sont faibles, plus les vitesses de dissolution sont faibles. On observe aussi que, pour chaque condition de Péclet, la craie présente la vitesse de dissolution la plus élevée, devant la dolomie, le calcaire crinoïdal venant en dernier. Ensuite, on a pu mettre en évidence que la dissolution est moins importante dans la dolomite que dans la calcite pour des quantités d'acide injecté identiques. Enfin, la très forte hétérogénéité de la craie comparée aux autres induit un plus grand taux de renouvellement pour ce type de roche, et donc une vitesse de dissolution plus élevée.

Abstract

The high reactivity of carbonate rocks is responsible for karst reservoir formations, which are complex systems with heterogeneous structural properties and hydraulic behaviors. In order to manage these water reservoirs in a more sustainable way, a better understanding of the formation and location of conduits in karsts systems is required, including especially the role of rock mineralogy. For this purpose, laboratory dissolution experiments are conducted on samples from three different carbonate rocks : chalk, crinoidal limestone and dolomite. A similar acidic solution is injected into the core samples at atmospheric conditions, using a homemade experimental device. Four different Péclet conditions, corresponding to different flow rates, are applied to the samples. Samples are submitted to a petrophysical characterization before and after the percolation experiments, during which chemical and hydraulic properties are recorded. Carbonate dissolution occurs inside the samples, leading to the formation of preferential conduits and increase in porosity and permeability. For the three rock types, the dissolution rate seems to mainly depend on the mineral composition, the flow conditions applied and the initial structural properties. Firstly, we observed that inside each rock type, lower the Péclet conditions applied to the samples are, lower the dissolution rate is. We also see that for each Péclet condition, chalk has the highest dissolution rate, before dolomite, and crinoidal limestone coming last. Secondly, we highlight that the dissolution is lower in dolomite than in calcite for a similar amount of injected acid. Finally, the higher rock heterogeneity of chalk leads to a higher renewal rate inside this rock type, inducing a higher dissolution rate.

Keywords : carbonate rock, reactive transport, dissolution rate, micro-tomography, karst, wormholes

3.1 Introduction

The reactivity of carbonate rocks in natural or anthropogenic environment is a well-known fact in the scientific community. Nevertheless, there are still a lot of questions about this reaction process whereas it is particularly important as carbonate rocks reservoirs have an important impact on human development. They are often used for water, oil or gas extraction, as well as for geothermal energy production or CO_2 sequestration (Rege and Fogler, 1989; Chilingarian et al., 1992; Noiriel et al., 2005; Moore and Wade, 2013; Akono et al., 2019).

Carbonate rocks display very heterogeneous media due to the high complexity of their structural properties over scales (Choquette and Pray, 1970; Lucia, 1983; Lønøy, 2006). A thermodynamic disequilibrium between a fluid and this medium is responsible for dissolution and karst formation for

instance (Ford and Williams, 2007). In order to better understand dissolution processes, laboratory experiments and numerical simulations are conducted under variable conditions on different carbonate rock types. The two adimensional numbers Péclet (Pe) and Damköhler (Da) are generally used to link the initial conditions of experiments and the resulting dissolution patterns inside the rock (Golfier et al., 2002). The Péclet number defines the dominant mechanism, between advection and diffusion, for transport processes occurring inside the rock, whereas the Damköhler number characterizes the importance of this transport compared to reaction (Lasaga, 1984; de Marsily, 1986; Daccord et al., 1993). They are both dependent on the velocity at which the reactive fluid passes through the system, and on the characteristic length of it. Different experimental conditions are then related to different dissolution patterns, going from uniform dissolution to compact wormholes. A lot of experimental and numerical studies show that the fluid rate and its properties are the most determinant factors in the development of dissolution regimes (Fredd and Fogler, 1998; Golfier et al., 2002; Noiriel et al., 2004; Luquot and Gouze, 2009; Smith et al., 2013; Vialle et al., 2014; Menke et al., 2015; Rohmer et al., 2016; Lebedev et al., 2017; Akono et al., 2019). Laboratory experiments are conducted on different carbonate rocks samples. The properties of these pieces of rock are usually initially characterized by laboratory measurements and/or from 3D-images calculations, before injecting acidic fluid at various concentrations and flow rates into them. The evolution of rock properties, such as porosity, permeability, structural and mechanical properties, is monitored during the experiments. The effects of dissolution on limestone at room and reservoir conditions are studied (Fredd and Fogler, 1998; Noiriel et al., 2004; Luquot and Gouze, 2009; Noiriel et al., 2009; Vialle and Vanorio, 2011; Gharbi et al., 2013; Mangane et al., 2013; Vialle et al., 2014; Steefel et al., 2015; Lebedev et al., 2017; Akono et al., 2019), as well as the ones on dolomite, preferentially at reservoir conditions (Smith et al., 2013; Luhmann et al., 2014; Tutolo et al., 2014; Wang et al., 2021). Few studies have a look on the initial internal structure of the rock or to more complex rocks with pluri-minerals rock composition. Some studies show that a heterogeneous pore size or pore shape distribution will affect the dissolution mechanisms and lead to different dissolution patterns inside the rock (Hoefner and Fogler, 1988; Noiriel et al., 2005; Vialle et al., 2013; Luquot et al., 2014a; Wang et al., 2021). Others define new dissolution patterns associated with internal rock structure (Menke et al., 2017). Recently, we demonstrated that local heterogeneities have a stronger control on dissolution localization than Pe and Da conditions (Leger et al., 2022). At large scale, large structural heterogeneities such as fractures impact the dissolution rate and shape since the dissolution preferentially takes place along these large heterogeneities, leading to dissolution mechanisms controlled by transport (Elkhoury et al., 2013; Garcia-Rios et al., 2017).

By studying dissolution patterns on different carbonate types in similar conditions, some studies partially try to establish the role of local structural properties and mineral composition compared to flow and chemical boundary conditions. Sandstone and limestone show specific responses to dissolution (Rohmer et al., 2016). Silicates inside sandstone favoring dissolution due to non-reactive grains inside silicates, which lead to a larger reaction surface and then a higher dissolution rate and a more homogeneous dissolution (Garcia-Rios et al., 2017). Additionally, structural properties inside these two rock types are responsible for different dissolution patterns at local scale inside the studied samples (Vialle et al., 2013). It has been demonstrated that textural differences inside various fractured limestone rock types influence dissolution patterns but do not have a significant impact on dissolution rates (Levenson et al., 2015). These studies do not allow seeing the impact of mineralogy differences in the dissolution of carbonate rock types.

In order to acquire further insights on this matter, the present study focuses on the differences in dissolution patterns depending on the rock type, its structure and its mineralogy, as well as on the experimental conditions of transport. To this purpose, three distinct carbonate rocks are selected for their differences in structure and mineralogy : chalk, crinoidal limestone and dolomite. Acid injections are conducted on samples cored from these three rock types at atmospheric conditions. With the same acidic fluid, four flow rates were applied to the samples with a homemade experimental device. Samples are characterized with laboratory and images methods before and after these experiments, during which chemical and hydraulic properties are recorded. The properties evolution, associated with the initial experimental conditions and differences in rock types, is analyzed in order to determine the influence of each of these parameters on the dissolution patterns induced by the acid injection into the rocks.

3.2 Materials and Methods

The studied rock samples and the full experimental protocol used here are presented in details in Leger and Luquot (2021) and Leger et al. (2022). In this section, basic information are provided in order to understand the methodology and the obtained results.

3.2.1 Rock properties and characterization

The eleven cores samples studied are part of three different carbonate types. They were cored in three rock blocks in the same orientation in cores of 20-30 mm length and 18 mm diameter, surrounded with epoxy resin and PVC pipe for a total diameter of 25 mm, i.e., one inch. Four samples come from a

chalk cave near Le Havre, Normandie, north-western France, and are characterized by flint chalk from the lower Senonian. This group of samples is named *Normandie* and the samples labels are N03, N05, N08 and N09. A set of five samples was cored into a limestone block from Euville quarry near Nancy, north-eastern France, and is defined as crinoidal limestone from the Oxfordian. It is called *Euville* and the cores are named E01, E02, E04, E05 and E08. The two last samples were cored in the Lexos quarry near Toulouse, south-western France, described as a reddish recrystallized limestone from the Bajocian lately dolomitized. The set of samples is named *Lexos* with samples L01 and L04.

X-ray Diffraction (XRD) on a Bruker D8 Discover and X-ray Fluorescence (XRF) measurements show that Normandie and Euville rocks are fully composed of calcite ($CaCO_3$), whereas Lexos is made up of dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). The dolomite formula is determined using the Ca and Mg outlet concentrations during the percolation experiments assuming that the dissolution is stoechiometric and no precipitation reaction occurs from the dissolution. For the two experiments on dolomite, constant $\frac{Ca}{Mg}$ ratio is observed at the outlet and the dolomite formula is established to be $Ca_{1.06}Mg_{0.94}(CO_3)_2$. Scanning Electron Microscopy (SEM) on a FEI Quanta 200 FEG and 3D X-ray micro-tomography (XRMT) display images where structural differences between the three rocks are shown, especially in pores size and shape. As it can be seen in Figure 3.1, Euville displays the largest pores followed by Lexos and then Normandie.

To characterize the cores samples, petrophysical measurements are done by non-destructive laboratory methods. Porosity, permeability and velocities of P and S waves are carried out on dry and/or saturated samples. Current injection inside the saturated samples gives the rock conductivity and allows to calculate structural properties from Archie's law (Archie, 1942), such as the formation factor F, cementation index m and electrical tortuosity τ_e. Characterization of pore size distribution between 0.5 and 140 μm is carried out by centrifugation. XRMT images are collected with a pixel size of 12 μm and are analyzed with a homemade software to obtain complementary information about the samples. The properties calculated from the 3D images are porosity, permeability, hydraulic tortuosity τ_h and relative pores size $\frac{S}{V}$. A pore size distribution is also obtained from a probabilistic method displaying chord lengths. Details on rock types, calculation methods and protocols, complete results and discussion on the samples properties are provided in Leger and Luquot (2021).

3.2.2 Experimental protocol

The experimental protocol followed here is the same as the one used in Leger et al. (2022). Under atmospheric pressure and temperature conditions, acidic solution is injected through the samples.

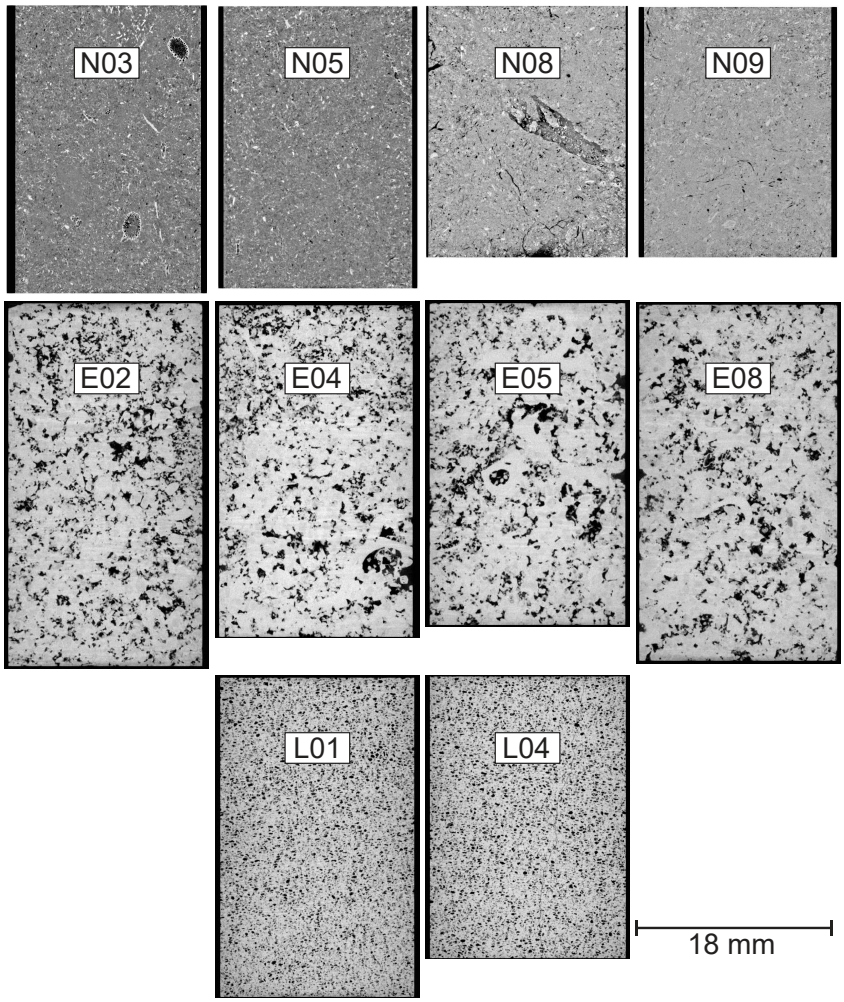


FIGURE 3.1 – 2D vertical slices from 3D X-ray micro-tomography (XRMT) images of the initial structure of all the samples from the three rock types.

The injected solution is composed of water previously balanced with the different rock types, acetic acid CH_3COOH and sodium acetate CH_3COONa. The acid concentration is about 10^{-2} mol/L with a pH of 4. Figure 3.2 displays the homemade experimental device used for the percolation experiments. The acid solution is stored in a beaker where conductivity and pH are monitored continuously, and is injected through the core sample by a peristaltic pump. Sensors of absolute and differential pressure continuously record the pressure difference between the sample inlet and outlet. At the device outlet, samplings of 5 mL are continuously carried out during day time and punctually during night time. pH, conductivity and cation concentrations are measured for each sampled fluid.

The aim of this study being to compare the behavior of three different rock types during percolation experiments, similar experimental conditions are applied to the samples from the different rock types. In order to evaluate the impact of the hydraulic conditions, four Péclet numbers (Pe_1, Pe_2, Pe_3

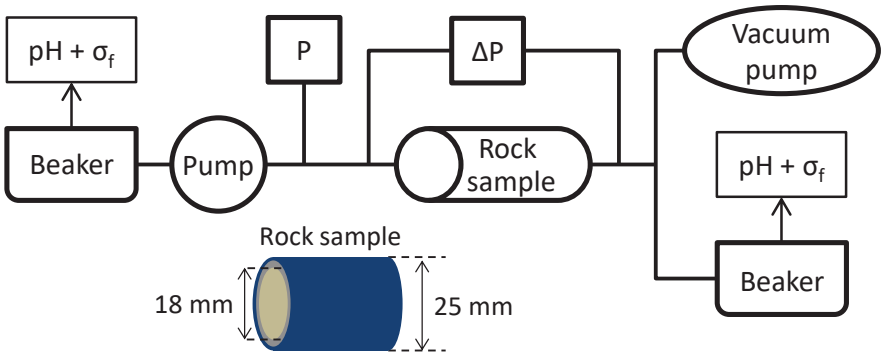


FIGURE 3.2 – Top : Homemade experimental device used for the percolation experiments, with P the absolute pressure sensor and ΔP the differential pressure sensor. Bottom : Scheme of the cylindrical core rock sample fixed inside a PVC tube.

and Pe_4) are chosen and the corresponding flow rates are applied to the samples. Pe is defined as $Pe = \frac{ul}{d}$ with u the flow velocity injected in each sample [m/s], l the characteristic length of the pores [m] and d the molecular diffusion in calcareous rock [m^2/s] set to 5×10^{-9} m^2/s. The characteristic length l is based on the pore size distribution calculated in Leger and Luquot (2021) and is displayed in ranges that depend on the considered rock type. Therefore, average Pe values for each rock type are resulting from these l ranges, and the average values between the three rock types are considered to simplify the description. Péclet numbers stand as $Pe_1 = 0.09$, $Pe_2 = 0.65$, $Pe_3 = 1.97$ and $Pe_4 = 5.26$.

The experimental conditions and the associated samples are summarized in Table 3.1. Note that the experiments conducted on the Normandie samples come from Leger et al. (2022). Reproduction experiments are conducted for Normandie and Euville with similar conditions for N03 and N08 on one side, and E01 and E02 on the other side. To simplify the results interpretation, the experiments conducted with the hydraulic conditions Pe_3 and Pe_4 will be discussed together in Sections 3.3 and 3.4.

	Normandie		Euville		Lexos	
Pe	Sample	Q	Sample	Q	Sample	Q
Pe_1	N09	8.0e-10	E08	9.3e-11		
Pe_2	N03 & N08	7.0e-9	E01 & E02	5.0e-10	L01	3.2e-9
Pe_3	N05	1.8e-8	E05	2.5e-9	L04	7.6e-9
Pe_4			E04	6.0e-9		

TABLE 3.1 – Experimental transport conditions, Péclet numbers Pe [-] and flow rates Q [m^3/s], of the percolation experiments.

3.2.3 Experimental output

The measurement of pressure difference allows to calculate the evolution of the samples permeability k during the experiment using the Darcy law :

$$k = \frac{QL\mu}{A\Delta P}, \tag{3.1}$$

where Q is the flow rate [m^3/s], L the sample length [m], μ the dynamic viscosity of water [Pa.s] set to 0.001 Pa.s, A the surface of fluid injection [m^2] and ΔP the differential pressure between the inlet and outlet of the sample [Pa].

Concentration of Ca ions for the three rock types and that of Mg for Lexos rock are measured by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Cirad, Montpellier) in the outlet samplings collected at time t_i ($i = 1, ..., N$) with N the number of samples. The porosity is deduced from these concentrations based on the equivalence between the quantity of Ca or CaMg collected in the outlet fluid samples and the quantity of dissolved calcite or dolomite from the rocks, respectively. The calcium carbonate mass dissolved between times t_{i-1} and t_i, $m_{\mathrm{CaCO_{3t_i}}}$, is then expressed as

$$m_{\mathrm{CaCO_{3t_i}}} = \frac{([\mathrm{Ca}]_{t_i} - [\mathrm{Ca}]_{t_0})(t_i - t_{i-1})Q}{M_{\mathrm{Ca}}} M_{\mathrm{CaCO_3}} \tag{3.2}$$

with $[\mathrm{Ca}]_{t_i}$ the calcium concentration at the sampling time t_i [g/m^3], $[\mathrm{Ca}]_{t_0}$ the initial calcium concentration [g/m^3], $t_i - t_{i-1}$ the time spent since the last sampling [s], Q the flow rate [m^3/s], and M_{Ca} and $M_{\mathrm{CaCO_3}}$ the molecular masses of calcium and calcium carbonate, respectively [g/mol]. Concerning the dolomite rock type, the proportion of the mass of Ca and Mg from the dolomite formula $\mathrm{Ca_{1.06}Mg_{0.94}(CO_3)_2}$ allows to calculate $m_{\mathrm{CaMg(CO_3)_{2t_i}}}$. The equivalent volume of dissolved calcite and dolomite in the rock sample between each sampling step, V_{t_i}, is calculated by dividing m_{t_i} by the density of calcite and dolomite. Finally, the porosity ϕ_{t_i} is obtained from

$$\phi_{t_i} = \phi_{t_{i-1}} + \frac{V_{t_i}}{V_{ech}} \tag{3.3}$$

with V_{ech} the sample volume [m^3]. The initialization of the previous equation for $t = 0$ is made by using the initial laboratory porosity ϕ_L while the final value at the end of the experiment is labeled ϕ_{ch}.

After dissolution, in order to estimate the impact of the experiments on the rock properties, the same laboratory and imaging characterization as before the experiments is conducted on the samples (Sec-

tion 3.2.1). To this purpose, centrifugation is conducted in the direction of the pressure difference and in the opposite one, which allows to characterize a possible anisotropy in pore size distribution.

3.3 Results

3.3.1 Hydro-chemical results from percolation experiments

Chemical data obtained over time for all the percolation experiments are displayed in Figure 3.3. In a general way, we observe that the outlet pH values (pH_{out}), fluid conductivities (σ_f) and Ca and Mg concentrations ([Ca] and [Mg]) are higher than the inlet values. The increase in these values indicates that calcite and dolomite dissolution is occurring during the experiments. The curve shapes are globally the same for each parameter, with a first point corresponding to the mixing between water at equilibrium with rock and acidic fluid, a plateau reached when the dissolution begins and then a decrease more or less pronounced at different times depending on the samples. We observe that the decrease in the parameters occurs much sooner for the samples from Normandie than for the samples from Euville and Lexos, whatever the Péclet condition applied.

Even if the curves shape are similar, several observations can be done. The values reached on the plateau for pH, conductivity and Ca and Mg concentrations depend on the rock types and on the Péclet number applied. Firstly, for each rock type, the plateau values reached for pH and conductivity are either constant or decrease with the increase in Pe. Concerning outlet ions concentrations, samples from Normandie display similar values on the plateau regardless of the Péclet number applied to them, while the plateau values for Euville and Lexos samples decrease with the increase of Pe. Secondly, whatever the Pe is, chemical values obtained for dolomite samples (Lexos) are always lower than the ones of full calcite samples (Normandie and Euville). Concerning Pe_3, the outlet pH of L04 is 1.5 points lower than the one of N05 and E05, whereas the conductivity difference is twice lower. The difference is less pronounced for Pe_2, where L01 displays a plateau of pH_{out} 0.5 point lower than Normandie and 1 point lower than Euville, and a plateau of conductivity 1 point lower than Normandie and Euville ones. The lower values of pH_{out} in Lexos experiments are due to the smaller quantity of dolomite molecules dissolved compared to calcite ones. Even if the dissolution of one molecule of dolomite uses twice more H^+ than one molecule of calcite, limestone samples (Normandie and Euville) display more than twice Ca concentration than dolomite samples. Additionally, we observe that the ratio between Ca and Mg is almost constant during the two experiments for Lexos samples and established to be representative of a stoichiometric dissolution. The corresponding formula is then used for mass balance calculation as explained in Section 3.2.3.

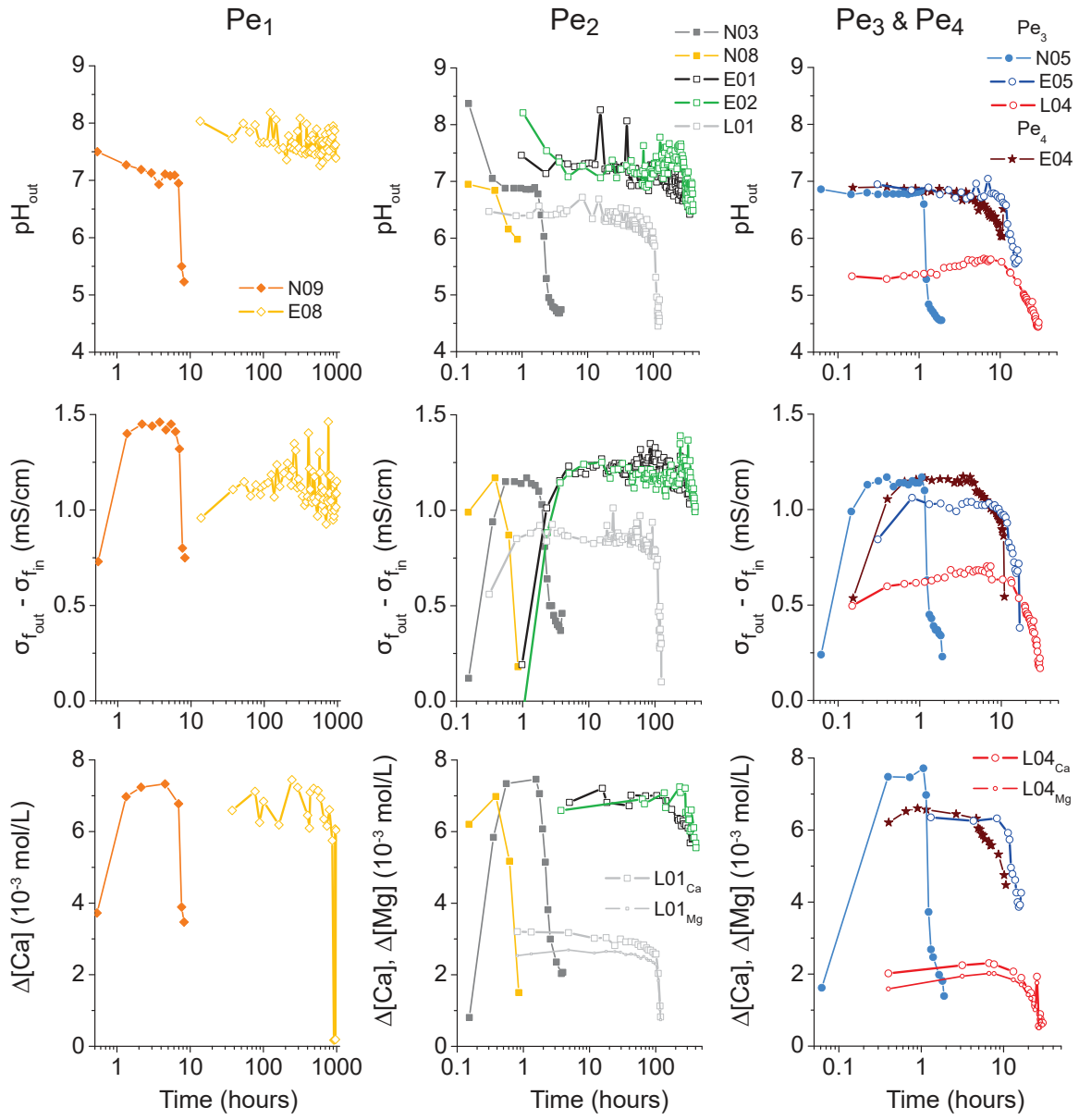


FIGURE 3.3 – Evolution of the pH at the outlet of the experiments (pH_{out}, first row), the differences in fluid conductivity (σ_f, second row) and calcium and magnesium concentrations between the outlet and inlet of the percolating experiments (Δ[Ca] and Δ[Mg], third row), with Péclet numbers Pe_1 (first column, diamonds), Pe_2 (second column, squares), Pe_3 (third column, circles) and Pe_4 (third column, stars).

As explained in Section 3.2.3, permeability evolution over time during the percolation experiments is calculated from the differential pressure monitoring, and is displayed in Figure 3.4. We observe an increase in permeability when we previously observed a decrease in chemical parameters. As previously mentioned and explained in Leger et al. (2022), some decreases in permeability can be noticed during the experiments, and are probably due to pores clogging and particles dragging inside the

samples (Noiriel et al., 2005; Luquot et al., 2014a; Garing et al., 2015).

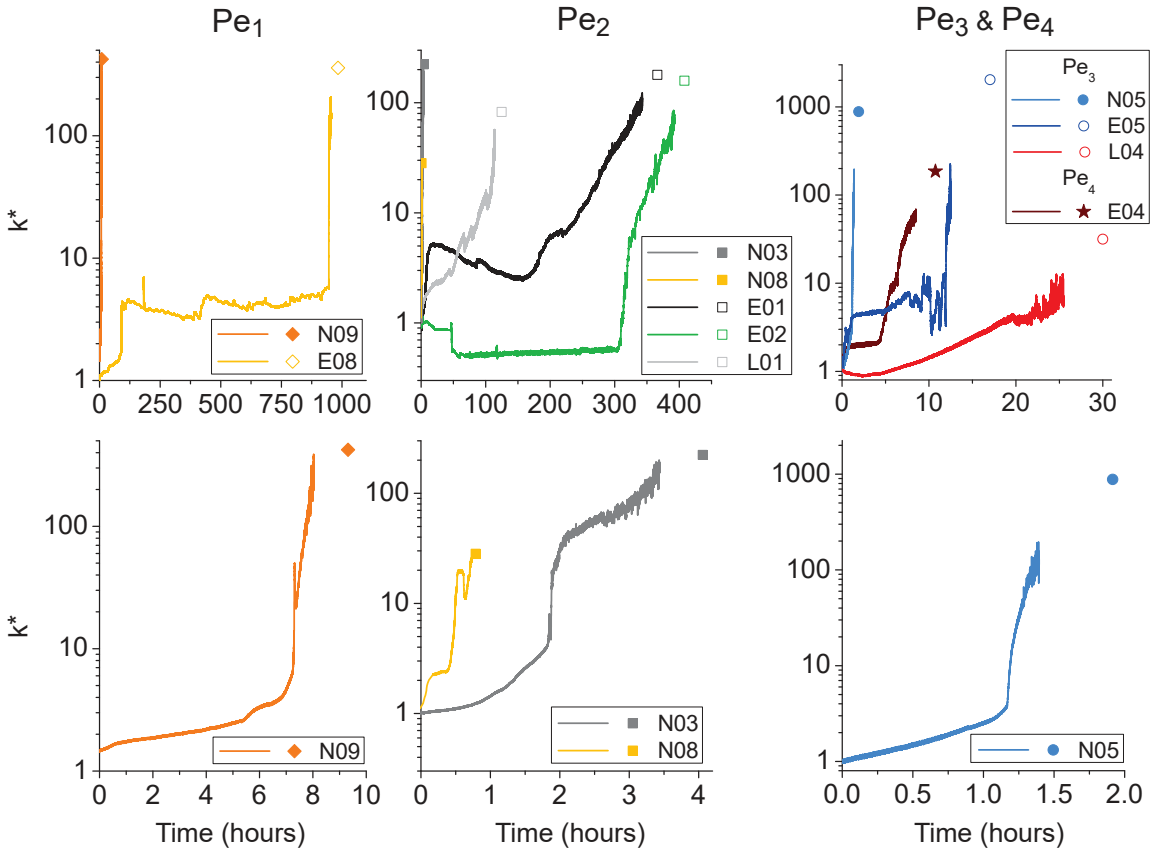


FIGURE 3.4 – Evolution of the normalized rock permeability k^* [-] during the percolating experiments, where k^* is defined as the permeability of the sample along the experiment normalized by its initial permeability. The dot represents the final value of permeability. Graphics are displayed according to Péclet numbers, in colums (Pe_1, Pe_2 and Pe_3&Pe_4). Due to the large differences in experiments duration, a zoom of Normandie values is displayed on the second row.

Depending on the Pe applied to the samples, the relative permeability (k^*) evolves in different ways. An important and sudden increase in permeability occurs at different times depending on the samples, and is due to the percolation inside the core, already defined in previous studies (Daccord, 1987; Fredd and Fogler, 1998; Golfier et al., 2002; Brosse et al., 2005; Luquot and Gouze, 2009; Szymczak and Ladd, 2009; Guarracino et al., 2014; Vialle et al., 2014; Menke et al., 2016; Akono et al., 2019). For Normandie and Euville samples, this sharp increase is followed by a more moderate one, less visible for samples submitted to Pe_1. However, permeability of Lexos samples increases gradually during the experiments. Concerning the importance of the increase in permeability, it is not linear with the Péclet numbers applied to the samples. Indeed, N08 and L04 are dissolved with Pe_2 and Pe_3 respectively, and display both the lowest k^* increase, with an increase of only 28 of their permeability. N05 and E05 are both dissolved under Pe_3 and present the highest final relative permeability, with 879 and

2035 respectively. Concerning the other samples, those with Pe_2 display all similar final k^* between 100 and 200; whereas N09 and E08 (Pe_1) both increase their permeability about 400. Finally, E04 is submitted to Pe_4 and displays an increase of 186.

3.3.2 Petrophysical and hydraulic results from laboratory measurements

3.3.2.1 Effective parameters

In this section, a focus is made on the petrophysical and hydraulic properties obtained from laboratory measurements before and after the percolation experiments. These results are displayed in Table 3.2.

	Samples	ϕ_L	ϕ_{ch}	k_L	F_L	m_L	τ_e	Vp	Vs
Initial	N09	27.2		0.71	24.2	2.45	2.57	2.97	1.64
	N03	38.0		11.19	8.3	2.19	1.78	2.36	1.18
	N08	28.8		8.14	26.6	2.63	2.77	2.33	1.30
	N05	37.8		9.07	7.8	2.12	1.72	2.35	1.25
	E08	12.6		0.06	178.6	2.51	4.75	3.86	2.10
	E01	13.2		0.28	116.2	2.35	3.91	3.08	1.90
	E02	14.8		0.44	101.0	2.42	3.87	2.32	1.30
	E05	12.8		1.47	222.2	2.63	5.34	3.73	2.04
	E04	14.6		3.77	103.1	2.41	3.87	2.56	1.42
	L01	18.2		1.82	49.0	2.29	2.99	3.40	2.00
	L04	18.8		11.61	68.5	2.53	3.59	3.10	1.86
	Samples	ϕ_L	ϕ_{ch}	k_L	F_L	m_L	τ_e	Vp	Vs
Final	N09	27.2	27.4	300	15.0	2.08	2.08	3.89	1.83
	N03	35.7	38.3	2500	5.2	1.60	1.36	2.76	1.65
	N08	29.7	28.8	230	11.7	2.03	2.03	3.74	2.01
	N05	36.5	38.2	8000	5.2	1.63	1.38	2.80	1.85
	E08	12.9	13.5	20	105.3	2.27	3.68	5.33	2.18
	E01	14.7	15.0	50	29.0	1.75	2.06	5.27	2.07
	E02	16.3	16.9	70	26.1	1.80	2.06	5.08	2.00
	E05	12.8	13.2	3000	50.3	1.90	2.53	5.45	1.81
	E04	14.8	15.1	700	41.5	1.95	2.48	5.32	1.91
	L01	20.6	21.0	150	13.7	1.66	1.68	4.74	1.85
	L04	19.3	20.0	320	25.3	1.96	2.21	4.81	1.94

TABLE 3.2 – Petrophysical properties from laboratory measurements of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_L [%], permeability k_L [mD], formation factor F_L [-], cementation index m_L [-], electrical tortuosity τ_e [-], and P and S wave velocities Vp and Vs [km/s]. The index L stands for Laboratory measurements and ϕ_{ch} is the porosity from chemistry calculations. For each rock type, the samples are ordered according to increasing Péclet values.

The final porosities of each sample are obtained from laboratory measurements (ϕ_L) and are also calculated from Ca and Mg concentrations with Equation (3.3) (ϕ_{ch}). The dissolution experiments of the

three rock types are not responsible for a significant change in porosity, especially in ϕ_L where some porosity variations are so tiny that they are included in the error measurement, while permeability k_L and P waves velocities Vp, calculated by acoustical measurements, increase. Other structural parameters (i.e., formation factor F_L, cementation index m_L and tortuosity τ_e), calculated from electrical measurements, decrease.

Results presented in Table 3.2 firstly show that the initial properties differ between each rock type. Indeed, Normandie samples are the most porous ones and Euville are the least. Euville samples have the highest formation factors F_L and tortuosities τ_e from structural factors, while Normandie samples have the lowest, and Lexos samples have parameter values situated between them. Mechanical factors (Vp and Vs) are also globally larger for Euville and Lexos samples than for Normandie ones. However, permeabilities and cementation indexes are relatively similar for the three rock types. More results on initial rock properties and discussion are available in Leger and Luquot (2021). We observe that dissolution experiments affect the differences between the rock types in the same way for all the properties, except permeability. Indeed, some samples from Euville rocks have very low final permeability, while others increase significantly their permeability.

Each rock type does not react in the same way to percolation experiments. Firstly, for the Normandie set, the sample N05 increases the most its porosity and permeability, with an increase of about 1000 times of k_L. N08 is the sample with the lowest increase in permeability, while it displays the highest decrease in formation factor and tortuosity, and the highest increase in P and S waves velocity. N03 and N05 both present the lowest increase in Vp. A full description of this rock type can be found in Leger et al. (2022). Secondly, for Euville rock, the samples E01 and E02 display the highest increase in porosity, whereas the increase in permeability is the lowest. E05 is the sample which increases the most its permeability, reaching 3000 mD, when E01 and E02 reach only 50 and 70 mD, respectively. However, E08 stays the one with the lowest permeability, before and after the experiment. With the highest step in permeability, the sample E05 also presents the highest decrease in structural properties, starting with higher values than the other samples and finishing with similar values than all, except E08. F_L, m_L and τ_e do not decrease much for this latter, which displays the highest final values of structural properties. However, both E05 and E08 show a smaller increase in Vp than the other samples. A particularity occurs with the sample E05, which is the only one with a decreasing Vs over the dissolution. Finally, the Lexos set is only composed by two samples. Before the percolation experiments, they both present similar values of porosity, P waves velocity and cementation index. However, L04 has higher initial permeability, formation factor and tortuosity, while the S wave velocity

is lower. The experiments lead to a higher increase in porosity and permeability for the sample L01, along with a higher decrease in structural factors (F_L, m_L and τ_e). However, the sample L04 displays the highest increase in Vp. The two samples differ in Vs evolution, which decreases for the sample L01 and increases for the sample L04.

3.3.2.2 Pore diameter distribution

For each rock type, pore diameters distributions are obtained before and after the experiments by centrifugation method, and the results are displayed in Figure 3.5. A distribution is obtained in both drainage directions with slightly different diameter classes depending on the rock type. For Normandie samples, a strong anisotropy is observed after the dissolution experiments, discussed in Leger et al. (2022), and we concluded that the opposite drainage direction is the most representative of the pore size distribution. Euville and Lexos samples do not present as much anisotropy as Normandie samples, and therefore, only distributions obtained from the opposite drainage direction are shown in Figure 3.5.

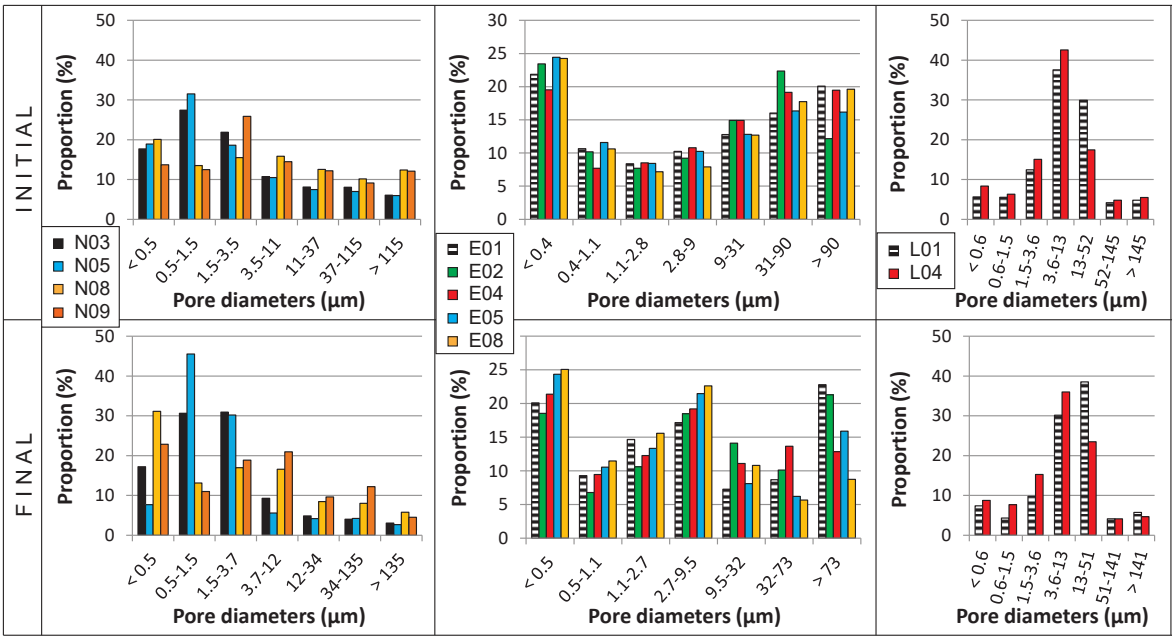


FIGURE 3.5 – Pore diameters distribution for each sample in each rock type from centrifugation measurements.

In a general way, we observe that the changes in the pore diameters distributions before and after the percolation experiments are dependent on the rock type. Indeed, samples from Normandie and Euville show a large increase in their proportion of micropores (pores smaller than the pixel size) with a decrease in large pores proportion. On the opposite, the two samples from Lexos display only few

changes between before and after dissolution with a relatively small decrease in micropores proportion, leading to a small increase in macropores proportion. More specifically, concerning Normandie, the evolution depends on the samples. N03 and N05 samples display an increase in pores with sizes between 0.5 and 3.7 μm, while a decrease in all the other classes is observed. However, N08 and N09 samples show a global increase in all the small pore diameters classes. All the samples from Euville rock display similar trends in the evolution of small pores. The proportion of very small pores (smaller than 0.5 μm) globally remains the same, and the proportion of pores with sizes between 0.5 and 9.5 μm increases. Then, the proportion of large pores decreases for the majority of the samples with more pores larger than 73 μm in E01 and E02 than in the other samples.

3.3.3 Results from tomographic images

3.3.3.1 Effective parameters

Table 3.3 displays petrophysical and hydrodynamic results obtained from calculations conducted with the homemade software on the 3D X-ray microtomography images before and after the percolation experiments. The sample E01 from Euville rock type was not imaged before, so it is not discussed in this part. For all the rock types, porosity (ϕ_{XR}) and permeability (k_{XR}) increase with the dissolution, while structural properties (F_{XR}, m_{XR} and τ_h) and surface ratio ($\frac{S}{V}$) generally decrease, except for m_{XR} of N09 for which we observe no significant changes. No significant changes are also observed for the percolating volume (PV) for Normandie and Euville samples, while Lexos samples show an important increase.

The results displayed in Table 3.3 show that the three rock types do not present similar properties before the experiments. Indeed, Euville samples present structural properties higher than that of Lexos, which are higher than that of Normandie. On the contrary, $\frac{S}{V}$ is lower for Euville than Lexos and then Normandie. Percolating volumes are higher than 93% for all Euville samples, while they stand from 84.7 to 95.9% for Normandie samples, and are below or equal to 68.3% for Lexos samples. Initial porosities and permeabilities present a lot of disparities inside each rock type, leading to no significant differences between them.

Every sample of each rock type does not change in the same way with dissolution. Concerning Normandie, two groups of samples can be defined. N03 and N05 samples both increase the most their permeability and decrease the most their structural properties and surface ratio, contrary to N08 and N09 samples. Therefore, N03 and N05 samples begin with the lowest permeability to finally reach the highest. Their high decrease in F_{XR}, m_{XR} and τ_h leads to similar final values between all the

	Samples	ϕ_{XR}	k_{XR}	F_{XR}	m_{XR}	τ_h	$\frac{S}{V}$	PV
Initial	N09	9.1	65.2	31.3	1.43	1.68	103.0	94.9
	N03	8.3	12.6	36.2	1.44	1.74	113.0	84.7
	N08	9.7	505	28.8	1.44	1.67	87.6	95.9
	N05	7.9	25.5	34.1	1.39	1.64	111.4	86.1
	E08	5.6	5.4	140.6	1.71	2.80	33.7	93.0
	E01	-	-	-	-	-	-	-
	E02	8.0	10.9	71.6	1.69	2.40	41.9	99.1
	E05	5.9	24.8	95.6	1.61	2.38	37.4	98.9
	E04	7.2	112.2	65.1	1.59	2.17	40.8	95.1
	L01	7.4	1.1	102.1	1.77	2.74	68.5	42.1
	L04	4.7	10.8	47.1	1.26	1.48	65.8	68.3
	Samples	ϕ_{XR}	k_{XR}	F_{XR}	m_{XR}	τ_h	$\frac{S}{V}$	PV
Final	N09	10.0	1291	27.3	1.44	1.65	98.9	94.8
	N03	8.9	8059	24.7	1.33	1.48	103.5	86.4
	N08	10.4	1497	25.5	1.43	1.63	85.0	95.7
	N05	8.8	11304	26.6	1.35	1.53	100.9	89.1
	E08	6.6	28	87.8	1.65	2.41	33.1	92.5
	E01	8.2	18231	56.1	1.61	2.14	29.8	99.6
	E02	9.8	2092	39.8	1.59	1.98	34.8	99.5
	E05	7.1	7481	57.0	1.53	2.01	34.4	96.8
	E04	7.8	5502	52.6	1.56	2.03	38.2	99.1
	L01	8.9	229550	23.1	1.30	1.44	57.9	88.3
	L04	5.6	5556	35.5	1.24	1.41	57.7	88.6

TABLE 3.3 – Petrophysical properties from 3D X-ray imaging calculations of samples at initial and final states, i.e., before and after the percolation experiments with porosity ϕ_{XR} [%], permeability k_{XR} [mD], formation factor F_{XR} [-], cementation index m_{XR} [-], tortuosity τ_h [-], ratio of pore surface over pore volume $\frac{S}{V}$ [mm^{-1}] and proportion of percolating volume PV [%]. The sample E01 was not imaged before experiments. For each rock type, the samples are ordered according to increasing Péclet values.

samples. However, final $\frac{S}{V}$ values are about 100 mm^{-1} for the samples N03, N05 and N09, while it equals 85 mm^{-1} for the sample N08. For Euville rock type, the sample E05 increases the most its permeability and the sample E08 the least. Nevertheless, they both present a similar and important decrease in structural properties. E02 displays the highest decrease in F_{XR}, m_{XR}, τ_h and $\frac{S}{V}$, on the contrary to E04. The latter has the highest permeability before the experiment but not after. On the opposite, the sample E08 stays the less permeable sample before and after percolation, and also keeps the highest structural parameters. For Lexos rock type, the properties of the sample L01 change the most between before and after the experiments. We observe that the dissolution barely affects the cementation index and tortuosity of L04, while both samples reach similar final values in m_{XR}, τ_h, $\frac{S}{V}$ and PV. The sample L04 also has a higher permeability and a lower F_{XR} than L01 before the experiment, while the opposite is observed after dissolution.

3.3.3.2 Pore size distribution and orientation

The homemade software allows to extract the chord length probability distribution of each sample from the 3D images. The equivalent pore size distributions from these calculations are displayed in Figure 3.6.

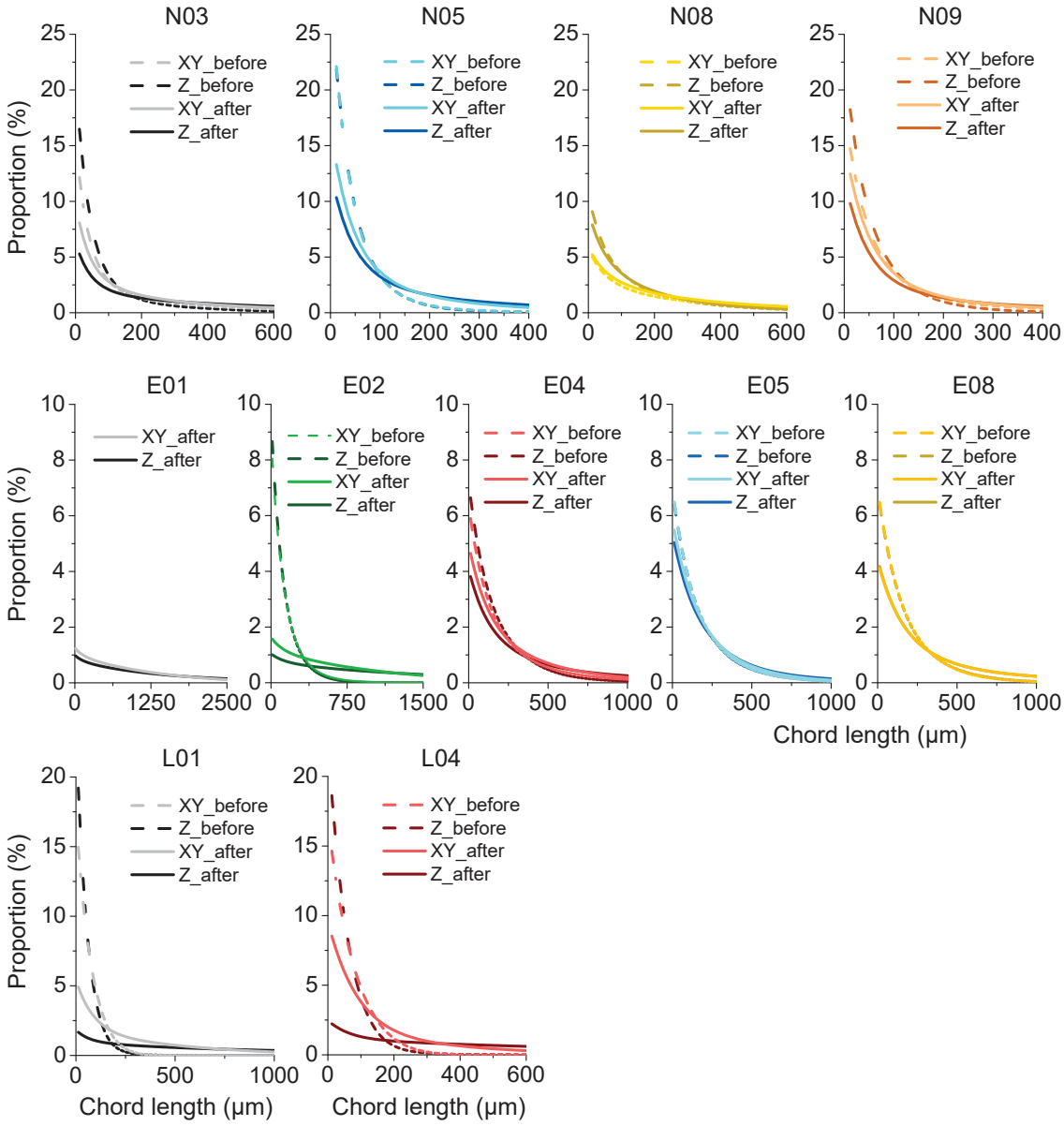


FIGURE 3.6 – Chord lengths distribution for each sample before (dotted lines) and after (solid lines) percolation. Lines with light colors are for average lengths along X and Y axes, while lines with dark colors are for chord lengths along Z axis. Normandie, Euville and Lexos samples are located on the first, second and third rows, respectively.

On one hand, we observe that the pore size globally increases with the experiments, the quantity of small pores (below 24 μm) decreasing and the quantity of large pores (over 100 μm) increasing. On the

other hand, the three rock types show different behaviors, before and after experiments, and samples of each rock type also display differences.

Focusing on the global evolution of pore diameters, Normandie samples are divided into two groups. N03 and N05 change the most with the experiment, dividing by two their quantity of small pores and doubling their quantity of large pores, while N08 and N09 barely change. This is the same for Euville samples, where E02 sample decreases a lot its quantity of small pores compared to the other samples. Conversely, the two samples from Lexos change similarly even if the sample L04 keeps more small pores after experiment than L01.

An evolution in the pore shapes is also visible. For the Normandie set, N05 is the only sample displaying spherical pores before the experiments, the others mostly presenting large pores transverse to the flow direction (XY). The dissolution barely changes N08 pore shape, while large pores in the other samples get longer along the flow direction (Z). Concerning Euville samples, they all present spherical pores before the experiments. The sample E08, performed with Pe_1 conditions, keeps this shape. However, for the other samples, the large pores enlarge along the flow direction (Z) in different proportion, E02 displaying the highest difference between the two directions. Lexos samples also have spherical pores before the experiments and display large pores that are larger in the flow direction than in the transverse one after dissolution.

3.3.3.3 Resulting main flow paths

Micro-tomography images acquisition allows seeing the resulting main flow paths formed during the dissolution experiments (Figure 3.7). Preferential flow paths created by the acid injections are clearly visible for all the rock types. Initially, these conduits were not present in the cores but some heterogeneities were, as it is shown in Figure 3.1. A pre-existing filled channel exists in the central part of N08, while N09 displays some micro-cracks. Results for Normandie samples are fully discussed in Leger et al. (2022). E04 and E05 both present some zones of initial higher porosity. The first one is composed of two areas, one at the inlet and the other one at the outlet, the acid injection creating a conduit between them, where the rock was more cemented. Inside E05, the initial higher porosity zone is located on one side (the left one in Figure 3.7), inducing a preferential dissolution there. The samples E08 and L04 both have pre-existing conduits which were not connected to the core sides but help the dissolution process. Additionally, the conduit shapes are different according to the rock type. Dissolution in Normandie samples allows less ramifications than dissolution in Euville samples. Indeed, conduits are more linear and precise in the first case. Inside Lexos samples, dissolution seems

to create very linear conduits with few ramifications.

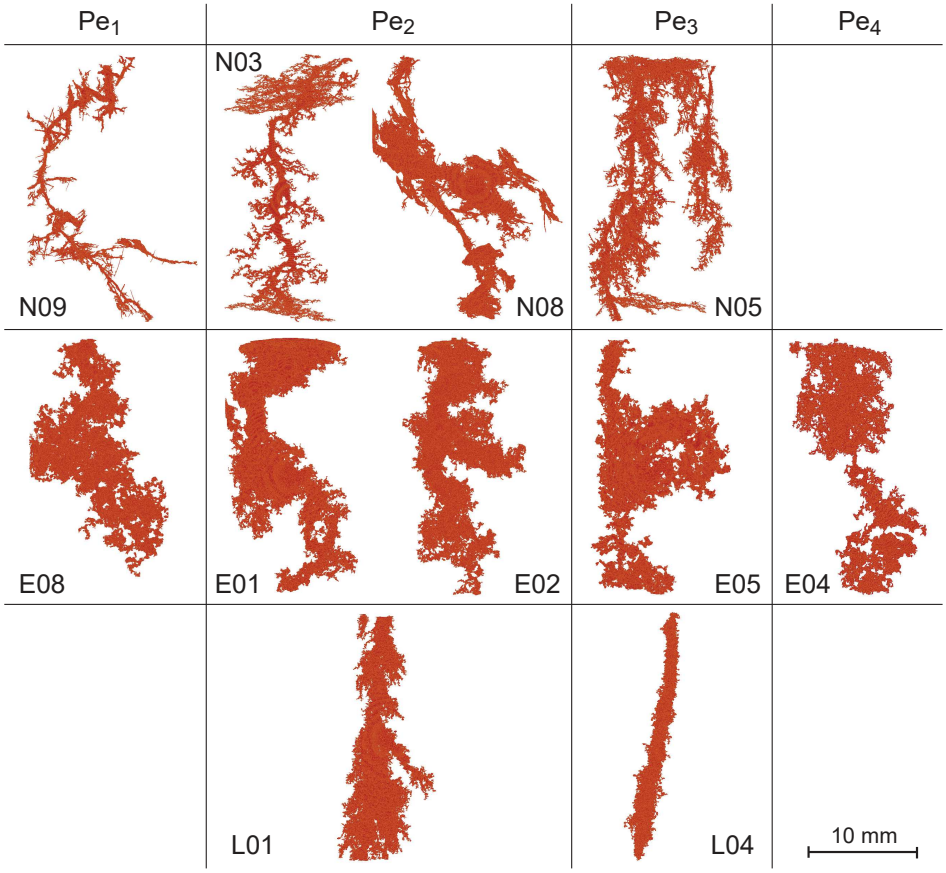


FIGURE 3.7 – Main path conduits of each sample depending on the four Péclet numbers (in columns) and the rock type (in rows). The samples are all displayed with the acid injection above them. The scale in the bottom right applies to all the samples.

3.4 Discussion

3.4.1 Changes in porosity and percolation time

The results presented in Section 3.3 show that the percolation experiments induce an increase in porosity (ϕ_{ch} from ϕ_L, see Equation (3.3)) for the three rock types. The evolution of porosity is calculated from outlet cations concentrations (only Ca or both Ca and Mg depending on the rock type) and is displayed in Figure 3.8. Porosity does not change in the same way depending on the rock type and the Péclet condition of each sample. In a general way, Normandie samples increase the less their porosity, between 0.08 and 0.35%, whereas porosity in Euville samples increases between 0.39 and 2.06% and porosity in Lexos between 1.28 and 2.84% (Figure 3.8).

As observed in Section 3.3.1, a break in the porosity curves occurs at different times for each sample

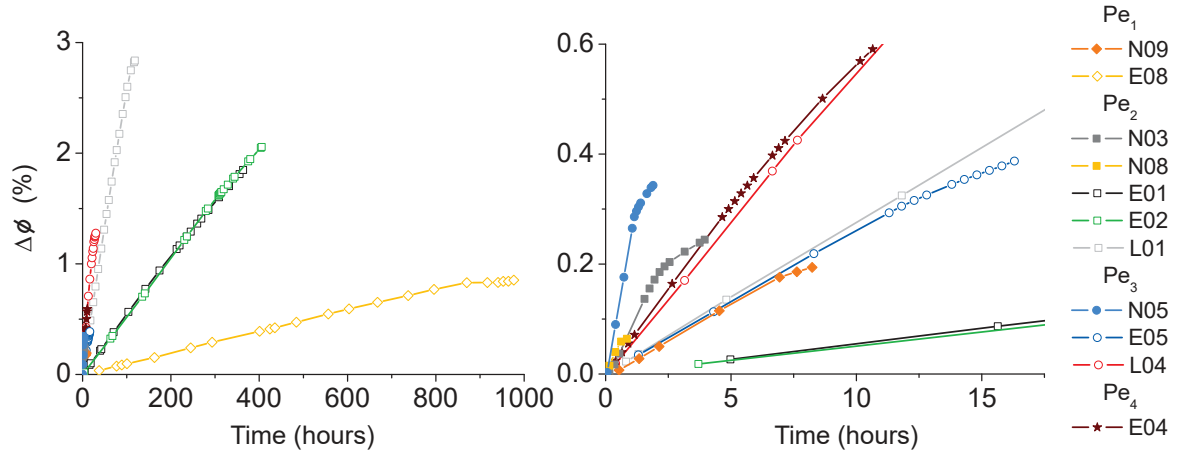


FIGURE 3.8 – Evolution of rock porosity change, $\Delta\phi$, defined as the porosity measured at time t minus the initial porosity measured in laboratory $\Delta\phi(t) = \phi(t) - \phi_L$ evaluated from Ca and Mg ions concentrations analyzed in the outlet fluid during percolating experiments and using Equation (3.3). The graph on the right is a zoom of the graph on the left.

(Figure 3.8). It is more or less pronounced depending on the samples and it defines the percolation time t_p. The corresponding values for each sample are noted in Table 3.4. For each rock type, we observe in Figure 3.8 that higher the Péclet condition applied to the samples is, faster the break in the curves happens and percolation occurs, inducing a lower t_p. The sample N08 is an exception here, and explanations about this are discussed in Leger et al. (2022). Additionally, concerning rock types only composed of calcite, chalk (Normandie) having a higher initial porosity than crinoidal limestone (Euville), its initial poral volume is higher. To create a conduit, the quantity of rock needed to be dissolved is then less important, inducing a lower increase in its absolute porosity.

Samples	Pe	t_p	R	R'
N09	Pe_1	7.3	5.86e-9	7.33
N03	Pe_2	1.9	5.17e-8	7.39
N08	Pe_2	0.45	4.49e-8	6.41
N05	Pe_3	1.2	1.31e-7	7.49
E08	Pe_1	893	6.26e-10	6.73
E01	Pe_2	160	3.41e-9	6.82
E02	Pe_2	309	3.45e-9	6.90
E05	Pe_3	11.9	1.58e-8	6.32
E04	Pe_4	4.4	3.86e-8	6.49
L01	Pe_2	105	8.75e-9	2.76
L04	Pe_3	7.7	1.65e-8	2.17

TABLE 3.4 – Table of experimental properties of each sample. Pe is the Péclet condition applied, R the dissolution rate per acid injection time [mol/s], R' the dissolution rate per acid injection volume [mol/m^3] and t_p is the percolation time [h].

Inside each rock type, the absolute increase in porosity shown in Figure 3.8 does not seem correlated with the experimental conditions. For Normandie samples, except N08, porosity increases more when a higher Péclet is applied. In N08, we observe a minimal increase of 0.08% while it is dissolved with Pe_2. For Euville, samples dissolved with Pe_2 (E01 and E02) display a larger increase in porosity than E08 that is dissolved with Pe_1. However, these three samples increase their porosity more than samples for which Pe_3 and Pe_4 conditions are applied. For Lexos, L01 (Pe_2) increases more its porosity than L04 (Pe_3). However, when considering each Péclet condition applied, the absolute increase in porosity $\Delta\phi$ is always higher in Lexos samples than Euville samples, which have higher increases than Normandie ones. This result seems inconsistent as the dolomite dissolution kinetic is smaller than the calcite one (up to one order of magnitude) in similar conditions (Chou et al., 1989; Gautelier et al., 1999; Morse and Arvidson, 2002; Liu et al., 2005; Pokrovsky et al., 2005). Indeed, in Figure 3.3, we observe that the outlet Ca concentration for Lexos samples is between one half and one third of Euville samples. This apparent higher porosity increase for Lexos samples than for limestone samples in similar conditions is linked to two different properties. The first one is the mineral molar volume that is higher for the dolomite than for calcite with 64.3 cm^3/mol and 37 cm^3/mol, respectively. The dissolved volume corresponding to one molecule of dolomite is then higher than calcite. The porosity increase in dolomite sample is thus higher than in limestone sample for a same quantity of dissolved mineral. The second important property is the flow rate. In fact, for a similar Pe number, the imposed constant flow rate is different from one rock type to another due to the differences in pore size distribution. Consequently, flow rates applied to dolomite (Lexos) samples are higher than flow rates applied to calcite (Euville) samples (Table 3.1).

3.4.2 Impact of the hydraulic conditions and mineral composition on the dissolution rates

Applying higher flow rates for Lexos samples than for Euville samples, in similar Péclet conditions, induces a larger acid renewal inside dolomite samples. It leads to a higher dissolution rate per time unit, which is defined as $R = [\mathrm{Ca}] \times Q$ and expressed in mol/s, and related to a higher increase in the porosity that is previously described. Indeed, the slope of the increase in this porosity is directly related to the dissolution rate R, standing between 10^{-10} and 10^{-7} mol/s, depending on the sample (Table 3.4). This is consistent with existing studies, where for experiments realized in Pe_2 conditions, R is about 5×10^{-8} mol/s in Noiriel et al. (2009) and 2×10^{-8} mol/s in Luquot et al. (2014a) ; whereas experiments realized with higher Pe lead to R about 8×10^{-7} mol/s (Vialle et al., 2014). Note also that the dissolution rates are similar for the reproductive experiments (E01-E02). The slope of the increase

in porosity and the dissolution rate R are then both correlated with the Péclet conditions applied to the samples. Indeed, inside each rock type, samples dissolved with lower Pe display lower slopes in Figure 3.8 and lower R in Table 3.4. At the same time, when considering each Péclet condition, samples from Normandie always have higher porosity slopes and R than samples from Lexos, which are higher than Euville samples.

Nevertheless, the flow rates applied to the samples being fitted to the Péclet conditions, similar Q are injected inside samples with different Pe. Indeed, relatively similar flow rates are applied to N03, E04 and L04, dissolved with Pe_2, Pe_4 and Pe_3, respectively. N03 displays a dissolution rate 1.3 times higher than E04, which is 2.3 times higher than L04. The rate between the quantity of dissolved calcite and the quantity of injected acid is calculated as $R' = \frac{R}{Q}$, and is displayed in Table 3.4. Lexos samples rates R' are three times lower than Normandie and Euville ones. Therefore, dolomite dissolution is much smaller than calcite one for similar quantity of injected acid. Concerning only samples fully composed of calcite, chalk displays similar but a bit higher R' than crinoidal limestone, which can be explained by a higher reactive surface area in Normandie samples characterized by a higher quantity of small grains.

3.4.3 Link between the initial rock structure and dissolution rate

Inside each rock type, we observe that higher the Péclet number applied to the sample is, higher the dissolution rate is. In these conditions, the sample N05 has the highest R while E08 has the lowest. We observe that some samples from different rock types display similar values of R while they are submitted to different Péclet conditions. In order to see the impact of the initial rock structure and the experimental conditions on the dissolution rate, Figure 3.9 displays the dissolution rate R of each sample depending on the initial formation factor F_L and the Pe applied during the corresponding experiment.

Firstly, higher the Péclet number is, darker the dots representing the samples are in Figure 3.9, showing again that when the acid is injected with high Péclet conditions, the dissolution rate is higher inside the sample. Secondly, samples from Normandie are situated on the bottom of the graph, while Euville samples are situated on the top and Lexos samples in between. This is due to the difference in formation factors, Normandie having the lowest and Euville the highest. We observe that lower the formation factor is, darker the dots are. The formation factor represents the area accessible to a fluid. Lower it is, smaller the accessible area is. Additionally, in a fractured rock, where the renewal rate is higher than in a homogeneous rock, the formation factor is lower (Schön, 2015; Roubinet et al., 2018).

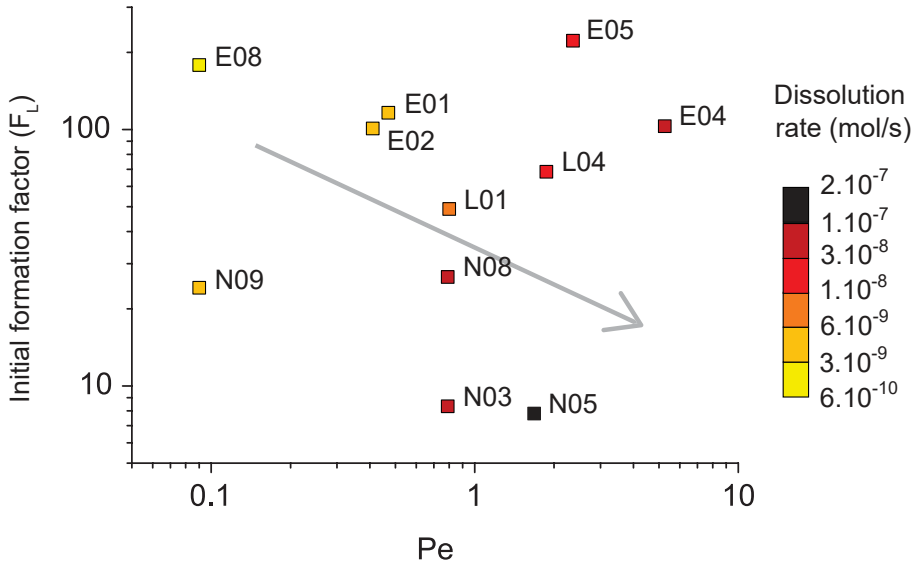


FIGURE 3.9 – Dissolution rate of each sample, depending on the initial formation factor F_L and the Péclet number Pe applied during the experiments. The color scale shows darker colors for higher dissolution rates R.

The higher renewal rate is directly linked to a higher dissolution rate. Here, Normandie samples display the lowest formation factors and highest dissolution rates. Therefore, chalk seems to be a more heterogeneous carbonate rock than crinoidal limestone and dolomite, probably due to its very high proportion of small pores.

Then, we observed in Section 3.3.3 that the experimental conditions do not seem to deeply affect the evolution of pore shape inside chalk (Normandie) and dolomite (Lexos) samples (Figure 3.6). However, concerning crinoidal limestone (Euville), a strong difference exists between E01 and E02 and the other samples of the set. After the experiments, the quantity of small pores sharply decreases and the quantity of large pores increases. A link can be established between the quantity of acid injected into the samples during the experiments and the evolution of pore shape. Indeed, even if the percolation experiment in E08 lasts longer than experiments in E01 and E02, the difference in flow rates between the experiments leads to a higher total quantity of acid injected inside E01 and E02 than in E08. Therefore, the total quantity of acid injected into a sample has more impact than the time during which the acid is injected. A very high quantity of acid is then responsible of strong changes in pore shape inside crinoidal limestone. Consequently, it seems that neither the flow condition nor the petrophysical properties changes are the main parameters controlling the reaction but that it is the amount of injected acid and the initial rock properties.

Finally, the conduits shapes displayed in Figure 3.7 show that dolomite samples are dissolved by creating very linear conduits with few ramifications. This conduit formation explains the linear increase in

permeability during the experiments done on Lexos samples. These two observations can be related to the low dissolution kinetic of dolomite compared to calcite. Indeed, the very low rate R' calculated in these samples means a very low quantity of rock dissolved per quantity of injected acid and induces a more localized dissolution than in limestone samples, showing again the strong impact of the initial rock properties on the dissolution process.

3.5 Conclusions

This study investigates the impact of mineralogy differences on the dissolution of carbonate rock through percolation experiments in similar conditions conducted on samples from three different carbonate rock type : chalk, crinoidal limestone and dolomite. At first, we demonstrated that inside each rock type, lower the Péclet condition applied to the samples is, lower the dissolution rate is. Looking at each Péclet condition, chalk samples display the highest dissolution rates whereas crinoidal limestone samples display the lowest, and dolomite ones stand in between. Secondly, we highlight that the dolomite dissolution rate is much smaller than the calcite one for similar quantities of acid injected into the samples. This is correlated with a lower dissolution kinetic, inducing localized linear conduits associated with a linear increase in permeability during dissolution experiments.

Then, inside full calcite rock type, chalk having a larger reactive surface area due to its higher quantity of small grains, it displays slightly higher dissolution rates than crinoidal limestone for similar quantity of acid injected. Also, due to the very high quantity of small pores inside chalk, we denote a higher heterogeneity in it. This is associated to a higher renewal rate, related to its high dissolution rate and low formation factor.

Finally, for all rock types studied, the dissolution rate seems to be mainly linked to the mineral composition and the acid flow rate, as well as the amount of injected acid in the case of crinoidal limestone. The initial structure of the rock also plays an important role, as we observed that strong heterogeneities and structural parameters affect the dissolution rate and porosity increase.

Conclusions et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse repose sur une meilleure compréhension de la formation des conduits karstiques dans les réservoirs carbonatés poreux et non affectés par la tectonique. Plus précisément, le but est de déterminer le rôle des hétérogénéités structurales, minérales et hydrodynamiques de la roche, ainsi que des propriétés des flux la traversant, dans le processus de la karstogénèse. Une approche expérimentale à petite échelle a été choisie pour répondre à l'objectif donné.

De nombreuses études ont déjà montré, grâce à des expériences de dissolution réalisées en laboratoire, que les régimes de dissolution des roches carbonatées dépendent à la fois des propriétés du fluide réactif qui y circule et des propriétés de la roche. Mais les propriétés, du fluide comme de la roche, peuvent être très variées et leur impact est difficile à quantifier. Ce travail de thèse a été réalisé afin d'étoffer les connaissances scientifiques actuelles sur la compréhension de la formation des conduits en milieu carbonaté. Il consiste à la mise en place d'expériences de dissolution sur différentes roches carbonatées dans des conditions expérimentales variées.

Travaux réalisés et résultats obtenus

Trois types de roches carbonatées sont sélectionnés pour leurs propriétés différentes : la craie, le calcaire crinoïdal et la dolomie. Pour pouvoir déterminer l'impact de la dissolution sur ces roches, plusieurs échantillons sont carottés dans des blocs de roches. Tous les échantillons d'un même type de roche proviennent du même bloc de roche. Ils sont ensuite caractérisés par différents procédés, en laboratoire et en imagerie, afin de connaître leur propriétés pétrophysiques de l'échelle de l'échantillon à l'échelle du pore.

La première étude réalisée pendant cette thèse (Chapitre 1) avait pour but de comprendre quel paramètre, parmi les propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques mesurées sur les roches à petite échelle, contrôle les propriétés à grande échelle. En effet, pour comprendre les processus de karstification à grande échelle, il est important de lier plusieurs échelles d'étude. Pour cela, les propriétés des échantillons de roche ont été comparées aux propriétés des types de roche mesurées à grande échelle. Cette étude a permis de voir que les relations entre les propriétés mesurées à grande et à petite échelles sont similaires. L'étude a aussi permis de mettre en évidence que la microstructure contrôle les propriétés d'une roche. Plus spécifiquement, d'un échantillon à l'autre, la quantité, la forme et la répartition des micropores sont responsables des différences entre les propriétés pétrohysiques et hydrodynamiques des échantillons. Les similitudes trouvées entre les relations liant les propriétés pétrophysiques à grande et à petite échelle suggèrent que, dans un réservoir relativement homogène, la microstructure contrôlerait également les propriétés à grande échelle. Sa prise en compte semble donc nécessaire pour une meilleure compréhension des réservoirs carbonatés à grande échelle.

Une fois les caractéristiques des échantillons connues, un dispositif expérimental a été développé pour les soumettre à des processus de dissolution. Le dispositif a été réalisé au cours de la thèse, et permet d'injecter un fluide réactif à différents débits à travers un échantillon de roche, dans des conditions atmosphériques de pression et de température. Après les expériences de dissolution, les échantillons ont de nouveau été caractérisés en laboratoire et par imagerie, de la même façon qu'avant la dissolution, dans le but de déterminer l'impact de la dissolution sur la roche.

La deuxième étude faite au cours de la thèse (Chapitre 2) porte sur l'impact de la dissolution sur la craie. L'objectif est de déterminer si un paramètre contrôle plus qu'un autre la dissolution de la craie à petite échelle. Pour cela, six échantillons de craie, avec des caractéristiques pétrophysiques connues et relativement comparables, ont été soumis à un fluide réactif à différentes concentrations et différents débits d'injection. Premièrement, on observe que ces deux paramètres impactent les régimes de dissolution observés dans les échantillons, car les vitesses de dissolution et les temps de percolation observés sont directement corrélés avec eux. Deuxièmement, on voit que la structure de la roche joue également un rôle décisif dans la dissolution. La craie est composée d'une importante microstructure qui induit une très forte hétérogénéité structurale. Les hétérogénéités impactent les caractéristiques spécifiques de la craie et son comportement pendant la dissolution. (1) La valeur de l'exposant dans la loi puissance reliant la porosité à la perméabilité (Kozeny, 1927; Carman, 1937) est nettement plus élevée que dans des roches plus homogènes. (2) Une forte porosité initiale induit une

plus grande surface spécifique de réaction et donc une dissolution plus uniforme de la roche. (3) Pour des conditions de Péclet et Damköhler similaires à une dissolution uniforme, les hétérogénéités de la roche sont responsables de la formation de chenaux, comme précédemment observé par Menke et al. (2016). Cette étude a donc permis de reproduire en laboratoire les spécificités de dissolution de la craie à grande échelle. Elle a aussi permis de démontrer que la localisation de la dissolution dans ce type de roche est principalement due aux hétérogénéités de structure à petite échelle, et qu'elle est difficilement prévisible par les nombres adimensionnels de Péclet et Damköhler.

La troisième et dernière étude présentée dans ces travaux de thèse (Chapitre 3) repose sur l'étude combinée des trois types de roches étudiés dans le Chapitre 1 face à la dissolution. L'objectif est de cerner le rôle de la minéralogie dans la dissolution. Pour cela, les échantillons des trois types de roche ont été soumis à des expériences de dissolution dans des conditions expérimentales similaires afin de les comparer. Plusieurs résultats sont sortis de cette étude. (1) Pour chaque type de roche étudié, la vitesse de dissolution mesurée dépend du nombre de Péclet. Et, en regardant chaque condition de Péclet, la craie a la plus haute vitesse de dissolution, devant la dolomie, ayant elle-même une vitesse plus élevée que le calcaire crinoïdal. (2) Pour la même quantité d'acide injectée dans la roche, la cinétique de dissolution est responsable des vitesses de dissolution. En effet, la dolomite présente une plus petite cinétique de réaction que la calcite, induisant des vitesses de dissolution plus faibles dans les dolomies. Dans les roches seulement composées de calcite, la craie présente des vitesses de dissolution plus élevées que le calcaire crinoïdal, car sa microporosité plus importante et son faible facteur de formation induisent une surface de réaction plus grande et donc un taux de renouvellement plus grand. Autre différence de minéralogie, dans la dolomie, on trouve des conduits plus localisés et linéaires, associés à des augmentations linéaires de perméabilité au cours de la dissolution, que dans les roches composées uniquement de calcite. En conclusion, cette dernière étude a permis de montrer, d'une part, que la vitesse de dissolution d'une roche semble être principalement liée au minéral qui la compose et au débit d'injection de l'acide. Le calcaire crinoïdal montre également une dépendance à la quantité d'acide injectée, et pas seulement à son débit. D'autre part, la vitesse de dissolution et les changements de porosité semblent aussi dépendre de la structure initiale de la roche, notamment de ses hérérogénéités et de ses propriétés pétrophysiques structurales.

Pour conclure, les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis de montrer l'importance de l'étude de la petite échelle dans la caractérisation des réservoirs karstiques. La microstructure et les hétérogénéités à l'échelle porale sont tout aussi responsables du comportement de la dissolution dans les roches carbonatées que les propriétés hydrodynamiques et chimiques du fluide réactif.

Perspectives futures

Afin d'aller plus loin dans la compréhension de la formation des réseaux karstiques, plusieurs approches complémentaires sont envisageables.

Tout d'abord, une partie des données obtenues en laboratoire, en imagerie et pendant les dissolutions n'est pas présentée dans ces travaux de thèse. Ce qui paraissait le plus évident et le plus pertinent pour répondre à nos objectifs a été discuté, mais certaines données mériteraient d'être observées plus attentivement pour déterminer dans quelles proportions elles corroborent les conclusions obtenues. Notamment, la conductivité électrique de la roche a été enregistrée en continu par des capteurs géo-électriques pendant les dissolutions. Ces travaux sont encore en cours d'interprétation en collaboration avec d'autres équipes de recherche.

De plus, l'étude du *Pore Network Modelling* (PNM) n'a été réalisée que pour les échantillons de craie, et de manière superficielle. Il existe des données que nous n'avons pas eu le temps de regarder et de comprendre, notamment en ce qui concerne les propriétés des pores. Enfin, l'extraction et l'étude des données pour le calcaire crinoïdal et la dolomie restent à faire. Les quelques résultats à ce sujet qui sont présentés dans ces travaux de thèse sont très encourageants quant à l'utilité du PNM pour la compréhension des réseaux karstiques.

Les expériences de dissolution étant fortement coûteuses en temps, elles sont malheureusement rares. Dans ce travail de thèse, 13 expériences de percolation ont été réalisées. Il serait très appréciable que les résultats obtenus lors de ces expériences soient introduits dans des modèles numériques, afin de préciser la paramétrisation de ceux-ci. L'ajout de données dans des modèles permet de diminuer l'écart qui sépare la petite échelle de la grande. En effet, le changement d'échelle est la problématique principale des travaux réalisés à petite échelle. En plus de la modélisation, un travail de comparaison entre les données obtenues après dissolution sur les échantillons et des données de réservoirs carbonatés karstifiés à grande échelle pourrait permettre de réduire les interrogations à ce sujet.

Annexes

ANNEXE

A Annexes du Chapitre 2

A.1 Experimental procedure

A.1.1 Experimental protocol

The following protocol is applied to each sample. The sample is placed under vacuum condition during a minimum of 12 hours. Then, the sample is saturated at low flow rate with water in equilibrium with the rock. Equilibrium water is then injected at increasing and decreasing flow rates in order to clean the pore phase and remove free particles into the samples. When pressure changes are linear with flow rate changes, the sample is considered cleaned and flow rate is fixed at the wanted one. The initial permeability is deduced at this starting stage from the pressure drop and the given flow rate with the equation provided in Electronic Supplement. Then, the acid solution is injected through the core sample. Experiments are considered over when pressure sensors are out of measurement capabilities. At this point, water at equilibrium with rock is injected in order to calculate a final rock permeability. The flow rate is increased slowly and step by step to avoid to damage the sample. This protocol is applied to experiments that are conducted with various acid concentrations and flow rate. The acid concentrations are all buffered to a pH of 4 and the flow rates are chosen such as the experiments could be done over reasonable time to observe the effect of acid injection while being low enough to limit grains separations.

A.1.2 Experimental output

For each experiment, the evolution of the sample porosity $\phi(t)$ along time is deduced from the measured concentration of Ca ions with the following methodology. From the pressure measurements, the permeability k is calculated using Darcy's law (equation provided in Electronic Supplement). Concentration of Ca ions are measured for each outlet sampled fluid that is collected at time t_i $(i = 1, ..., N)$

with N the number of samples. The porosity can be deduced from this concentration $[\mathrm{Ca}]_{t_i}$ with the following steps. (i) The calcium carbonate mass $m_{\mathrm{CaCO_3}_{t_i}}$ dissolved between times t_{i-1} and t_i is calculated from Equation (A.1), which is based on the equivalence between the quantity of Ca measured in the sampled fluid and the quantity of dissolved $CaCO_3$ from the rock, in mol, and expressed as

$$m_{\mathrm{CaCO_3}_{t_i}} = \frac{([\mathrm{Ca}]_{t_i} - [\mathrm{Ca}]_{t_0})(t_i - t_{i-1})Q}{M_{\mathrm{Ca}}} M_{\mathrm{CaCO_3}} \tag{A.1}$$

with $[\mathrm{Ca}]_{t_i}$ the calcium concentration at the sampling time t_i [g/m^3], $[\mathrm{Ca}]_{t_0}$ the initial calcium concentration [g/m^3], $t_i - t_{i-1}$ the time spent since the last sampling [s], Q the flow rate [m^3/s], and M_{Ca} and $M_{\mathrm{CaCO_3}}$ the molecular masses of calcium and calcium carbonate, respectively [g/mol]. (ii) The volume of dissolved calcium carbonate in the rock sample between each sampling step, $V_{\mathrm{CaCO_3}_{t_i}}$, is obtained by dividing $m_{\mathrm{CaCO_3}_{t_i}}$ by the density of calcium carbonate that is set to 2.7×10^6 g/m^3. (iii) The porosity ϕ_{t_i} is deduced from the following expression

$$\phi_{t_i} = \phi_{t_{i-1}} + \frac{V_{\mathrm{CaCO_3}_{t_i}}}{V_{ech}} \tag{A.2}$$

with V_{ech} the sample volume [m^3]. The initialization of the previous equation for $t = 0$ is made by using the initial laboratory porosity ϕ_L.

A.2 Electronic Supplement : Procedure and algorithm for OpenPNM software

A.2.1 Procedure for pore network extraction

The 3D images obtained from X-ray tomography calculations are used to extract the pore network of the samples with the open-source software OpenPNM that is described below (Gostick et al., 2016). The permeability k of the resulting extracted pore networks is calculated with Darcy's law as

$$k = \frac{QL\mu}{A\Delta P},$$

where Q is the flow rate [m^3/s], L the sample length [m], μ the dynamic viscosity of water [Pa.s] set to 0.001 Pa.s, A the surface of fluid injection [m^2] and ΔP the differential pressure between the inlet and outlet of the sample [Pa]. The flow rate resulting from a chosen gradient pressure that is applied to the sample is determined by Stokes equation.

OpenPNM tool is working on Scipy Stack from Anaconda navigator, which is a Python console. The method used here is the watershed segmentation compiled with the SNOW algorithm, previously used and explained by Gostick (2017). The extraction process needs segmented images in 8 bits format with two distinct labels : 0 for pore voxels and 255 for rock voxels. Our images from chalk samples being too large for OpenPNM, a binning of 2 is applied on each image by dividing the number of voxels by 2 in the three spatial directions. Additionally, we only consider the connected porosity by removing the isolated pores.

Once the segmented image is imported, an Euclidian distance map of the void space and a Gaussian filter with the parameter sigma set to 0.4 are applied. It results in an image with one peak at each pore center, based on a maximum radius of 5 pixels. Then, some filters are implemented to clean false generated peaks and obtain a map of pore centers. The next step consists in applying the watershed segmentation to identify regions where pores are located. The SNOW algorithm is then used to extract the pore network from the image, generating the network composed of pores and throats. Then, a resolution label of 0.01 is applied to the network in order to identify which pores are located on sample surfaces. The network can be exported into different file formats for visualization and treatments. To operate permeability computation on the network, a cleaning step is necessary, consisting in removing isolated pores. In our case, the image has been cleaned previously, so this step is not changing the network.

A.2.2 Algorithm for pore network extraction and permeability computation

Algorithm used on segmented images with OpenPNM

```
print('Read libraries')
import os
import imageio
import scipy as sp
import numpy as np
import openpnm as op
import porespy as ps
import scipy.ndimage as spim
import matplotlib.pyplot as plt
from porespy.filters import find_peaks, trim_saddle_points, trim_nearby_peaks
from porespy.tools import randomize_colors
from skimage.segmentation import watershed
ps.visualization.set_mpl_style()
np.set_printoptions(precision=4)
np.random.seed(10)
print('Read image')
path = 'path to image folder'
file_format = '.tif'
file_name = 'filename'
file = file_name + file_format
fetch_file = os.path.join(path, file)
im = imageio.mimread(fetch_file, memtest='image_size')
im =  np.array(im, dtype=bool)
print('Gaussian filter')
```

```
sigma = 0.4
dt = spim.distance_transform_edt(input=im)
dt = spim.gaussian_filter(input=dt, sigma=sigma)
print('Identify peaks')
peaks = find_peaks(dt=dt, r_max=5)
print('Initial number of peaks : ', spim.label(peaks)[1])
peaks = trim_saddle_points(peaks=peaks, dt=dt)
print('Peaks after trimming saddle points : ', spim.label(peaks)[1])
peaks = trim_nearby_peaks(peaks=peaks, dt=dt)
peaks, N = spim.label(peaks)
print('Peaks after trimming nearby peaks : ', N)
print('Regionalyze step')
regions = watershed(image=-dt, markers=peaks, mask=dt > 0)
regions = randomize_colors(regions)
print('Image regionalyzed visualisation')
fig, ax = plt.subplots()
ax.imshow((regions*im)[ :, :, 100], cmap=plt.cm.nipy_spectral) ;
print('Network creation with SNOW algorithm')
net = ps.networks.regions_to_network(regions*im, voxel_size=voxel_size)
print('Update network')
pn = op.network.GenericNetwork()
pn.update(net)
prj = pn.project
print('Export VTP')
prj.export_data(filename='path_and_filename', filetype='vtk')
print('Export network')
```

```
ps.io.to_openpnm(pn, 'path_and_filename')
print('Resolution label')
resolution_label=0.01
op.topotools.label_faces(pn,resolution_label)
geo = op.geometry.GenericGeometry(network=pn, pores=pn.Ps, throats=pn.Ts)
print(pn)
print('Export VTP_reso')
prj.export_data(filename='path_and_filename', filetype='vtk')
print('Export CSV_reso')
prj.export_data(filename='path_and_filename', filetype='csv')
print('Check health')
h = pn.check_network_health()
op.topotools.trim(network=pn, pores=h['trim_pores'])
h = pn.check_network_health()
print(h)
print('Calculate porosity')
print(ps.metrics.porosity(im))
print('Assign water phase and physics')
# Assign phase
water = op.phases.Water(network=pn)
# Assign physics
phys_water = op.physics.Standard(network=pn, phase=water, geometry=geo)
print('Assign Algorithm and boundary conditions from left to right')
# Assign Algorithm and boundary conditions
perm = op.algorithms.StokesFlow(network=pn)
perm.setup(phase=water)
```

```
perm.set_value_BC(pores=pn.pores('right'), values=0)

perm.set_value_BC(pores=pn.pores('left'), values=101325)

perm.run()

water.update(perm.results())

print('Calculate effective permeability from left to right')

# Calculate effective permeability

resolution = pixel_resolution

Q = perm.rate(pores=pn.pores('left'), mode='group')[0]

A = 3.14159265 * (((im.shape[1] * resolution) /2)**2)

L = im.shape[0] * resolution

mu = water['pore.viscosity'].max()

delta_P = 101325 - 0

K = Q * L * mu / (A * delta_P)

print('The value of K from right to left is : K/0.98e-12*1000 :.2f mD')
```

Bibliographie

Adler, P.M., 1992. Porous Media. Elsevier. doi :10.1016/C2009-0-26183-6.

Akono, A., Druhan, J.L., Dávila, G., Tsotsis, T., Jessen, K., Fuchs, S., Crandall, D., Shi, Z., Dalton, L., Tkach, M.K., Goodman, A.L., Frailey, S., Werth, C.J., 2019. A review of geochemical–mechanical impacts in geological carbon storage reservoirs. Greenhouse Gas Sci Technol 9, 474–504. doi :10.1002/ghg.1870.

Andreo, B., Carrasco, F., Bakalowicz, M., Mudry, J., Vadillo, I., 2002. Use of hydrodynamic and hydrochemistry to characterise carbonate aquifers. Case study of the Blanca-Mijas unit (Málaga, southern Spain). Environmental Geology 43, 108–119. doi :10.1007/s00254-002-0614-z.

Anselmetti, F.S., Eberli, G.P., 1993. Controls on sonic velocity in carbonates. PAGEOPH 141, 287–323. doi :10.1007/BF00998333.

Anselmetti, F.S., Eberli, G.P., 1999. The Velocity-Deviation Log : a tool to predict pore type and permeability trends in carbonate drill holes from sonic and porosity or density logs. AAPG Bulletin .

Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Bakalowicz, M., 2003. Deep Water Circulation, Residence Time, and Chemistry in a Karst Complex. Ground Water 41, 790–805. doi :10.1111/j.1745-6584.2003.tb02420.x.

Archie, G., 1942. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. Transactions of the AIME 146, 54–62. doi :10.2118/942054-G.

Atkinson, T., Harmon, R., Smart, P., Waltham, A., 1978. Palaeoclimatic and geomorphic implications of 230Th/234U dates on speleothems from Britain. Nature 272, 24.

Bachu, S., Gunter, W., Perkins, E., 1994. Aquifer disposal of CO2 : Hydrodynamic and mineral trapping. Energy Conversion and Management 35, 269–279. doi :10.1016/0196-8904(94)90060-4.

Bakalowicz, M., 1975. Géochimie des eaux karstiques et karstification. Annales de Spéléologie 30, 581–589.

Bakalowicz, M., 1979. Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique de la karutification. PhD Thesis. Universite Pierre et Marie Curie, Paris.

Bakalowicz, M., 1995. La zone d'infiltration des aquifères karstiques. Méthodes d'étude. Structure et fonctionnement. Hydrogéologie 4, 3–21.

Bakalowicz, M., 2005. Karst groundwater : a challenge for new resources. Hydrogeology Journal 13, 148–160. doi :10.1007/s10040-004-0402-9.

Bakalowicz, M., 2018. Le karst, ressource en eau renouvelable dans les roches calcaires.

Beckingham, L.E., 2017. Evaluation of Macroscopic Porosity-Permeability Relationships in Heterogeneous Mineral Dissolution and Precipitation Scenarios. Water Resour. Res. 53, 10217–10230. doi :10.1002/2017WR021306.

Benischke, R., 2021. Review : Advances in the methodology and application of tracing in karst aquifers. Hydrogeol J 29, 67–88. doi :10.1007/s10040-020-02278-9.

Bernabé, Y., Mok, U., Evans, B., 2003. Permeability-porosity Relationships in Rocks Subjected to Various Evolution Processes. Pure appl. geophys. 160, 937–960. doi :10.1007/PL00012574.

Biot, M.A., 1956. Theory of Propagation of Elastic Waves in a Fluid-Saturated Porous Solid. II. Higher Frequency Range. The Journal of the Acoustical Society of America 28, 179–191. doi :10.1121/1.1908241.

Bourbie, T., Coussy, O., Zinszner, B., 1987. Acoustics of Porous Media. Gulf publishing company ed., Houston, TX.

Brace, W., 1980. Permeability of crystalline and argillaceous rocks. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts 17, 241–251. doi :10.1016/0148-9062(80)90807-4.

Brosse, E., Magnier, C., Vincent, B., 2005. Modelling Fluid-Rock Interaction Induced by the Percolation of CO2 -Enriched Solutions in Core Samples : the Role of Reactive Surface Area. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 60, 287–305. doi :10.2516/ogst :2005018.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309–319. doi :10.1021/ja01269a023.

Buckerfield, S.J., Quilliam, R.S., Bussiere, L., Waldron, S., Naylor, L.A., Li, S., Oliver, D.M., 2020. Chronic urban hotspots and agricultural drainage drive microbial pollution of karst water resources in rural developing regions. Science of The Total Environment 744, 140898. doi :10.1016/j.scitotenv.2020.140898.

Burchette, T.P., 2012. Carbonate rocks and petroleum reservoirs : a geological perspective from the industry. Geological Society, London, Special Publications 370, 17–37. doi :10.1144/SP370.14.

Carman, P.C., 1937. Fluid Flow through Granular Beds. Trans. Inst. Chem. Eng. 15, 150–166.

Carman, P.C., 1948. Some physical aspects of water flow in porous media. Discuss. Faraday Soc. 3, 72. doi :10.1039/df9480300072.

Carman, P.C., 1956. Flow of gases through porous media Publisher : Academic.

Castagna, J.P., Backus, M.M. (Eds.), 1993. Offset-Dependent Reflectivity—Theory and Practice of AVO Analysis. volume 8. Society of Exploration Geophysicists, Houston, TX. doi :10.1190/1.9781560802624.

Casteleyn, L., Robion, P., Collin, P.Y., Menéndez, B., David, C., Desaubliaux, G., Fernandes, N., Dreux, R., Badiner, G., Brosse, E., Rigollet, C., 2010. Interrelations of the petrophysical, sedimentological and microstructural properties of the Oolithe Blanche Formation (Bathonian, saline aquifer of the Paris Basin). Sedimentary Geology 230, 123–138. doi :10.1016/j.sedgeo.2010.07.003.

Casteleyn, L., Robion, P., David, C., Collin, P.Y., Menéndez, B., Fernandes, N., Desaubliaux, G., Rigollet, C., 2011. An integrated study of the petrophysical properties of carbonate rocks from the “Oolithe Blanche” formation in the Paris Basin. Tectonophysics 503, 18–33. doi :10.1016/j.tecto.2010.09.031.

Chalikakis, K., Plagnes, V., Guerin, R., Valois, R., Bosch, F.P., 2011. Contribution of geophysical methods to karst-system exploration : an overview. Hydrogeol J 19, 1169–1180. doi :10.1007/s10040-011-0746-x.

Chen, Z., Auler, A.S., Bakalowicz, M., Drew, D., Griger, F., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Richts, A., Stevanovic, Z., Veni, G., Goldscheider, N., 2017. The World Karst Aquifer Mapping project : concept, mapping procedure and map of Europe. Hydrogeol J 25, 771–785. doi :10.1007/s10040-016-1519-3.

Chilingarian, G.V., Mazzullo, S.J., Rieke, H.H., 1992. Carbonate reservoir characterization : a geologic-engineering analysis. Number 30, 44 in Developments in petroleum science, Elsevier, Amsterdam ; New York, NY, USA.

Choquette, P.W., Pray, L.C., 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. Bulletin 54. doi :10.1306/5D25C98B-16C1-11D7-8645000102C1865D.

Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R., 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology 78, 269–282. doi :10.1016/0009-2541(89)90063-6.

Clennell, M.B., 1997. Tortuosity : a guide through the maze. Geological Society, London, Special Publications 122, 299–344. doi :10.1144/GSL.SP.1997.122.01.18.

Connor, N., 2019. What is Reynolds Number for Turbulent Flow - Definition. URL : https://www.thermal-engineering.org/what-is-reynolds-number-for-turbulent-flow-definition/.

Cornell, D., Katz, D.L., 1953. Flow of Gases through Consolidated Porous Media. Ind. Eng. Chem. 45, 2145–2152. doi :10.1021/ie50526a021.

Costa, A., 2006. Permeability-porosity relationship : A reexamination of the Kozeny-Carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption. Geophys. Res. Lett. 33, L02318. doi :10.1029/2005GL025134.

Daccord, G., 1987. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid. Phys. Rev. Lett. 58, 479–482. doi :10.1103/PhysRevLett.58.479.

Daccord, G., Lenormand, R., Liétard, O., 1993. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—I. Model for the “wormholing” phenomenon. Chemical Engineering Science 48, 169–178. doi :10.1016/0009-2509(93)80293-Y.

Darcy, H., 1856. Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application. Victor Dalmont.

Dausse, A., Leonardi, V., Jourde, H., 2019. Hydraulic characterization and identification of flow-bearing structures based on multi-scale investigations applied to the Lez karst aquifer. Journal of Hydrology : Regional Studies 26, 100627. doi :10.1016/j.ejrh.2019.100627.

De Waele, J., Plan, L., Audra, P., 2009. Recent developments in surface and subsurface karst geomorphology : An introduction. Geomorphology 106, 1–8. doi :10.1016/j.geomorph.2008.09.023.

Dreybrodt, W., 1998. Limestone dissolution rates in karst environments. Bulletin d'Hydrogéologie , 167–183.

Drogue, C., 1974. Structure de certains aquifères karstiques d'après les résultats de travaux de forage. CR Acad Sci Paris, série IIII 278, 2621–2624.

Dunham, R.J., 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture, in : Ham, W.E. (Ed.), Classification of Carbonate Rocks—A Symposium. American Association of Petroleum Geologists. volume 1, pp. 108–121.

Eberli, G.P., Baechle, G.T., Anselmetti, F.S., Incze, M.L., 2003. Factors controlling elastic properties in carbonate sediments and rocks. The Leading Edge 22, 654–660. doi :10.1190/1.1599691.

Elkhoury, J.E., Ameli, P., Detwiler, R.L., 2013. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO2-rich brine under reservoir conditions. International Journal of Greenhouse Gas Control 16, S203–S215. doi :10.1016/j.ijggc.2013.02.023.

Eraso, A., 1986. Método de Predicción de las Direciones Principales de Drenaja en el Karst. Kobie (Serie Ciencias Naturales) ; nXV , 15–165.

Espinoza, D.N., Santamarina, J.C., 2010. Water-CO2-mineral systems : Interfacial tension, contact angle, and diffusion - Implications to C02 geological storage. Water Resources Research 46. doi :10.1029/2009WR008634.

Fabricius, I.L., 2007. Chalk : composition, diagenesis and physical properties. bgsd 55, 97–128. doi :10.37570/bgsd-2007-55-08.

Fabricius, I.L., Baechle, G., Eberli, G.P., Weger, R., 2007. Estimating permeability of carbonate rocks from porosity and vp vs. GEOPHYSICS 72, E185–E191. doi :10.1190/1.2756081.

Fischer, C., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2012. How predictable are dissolution rates of crystalline material? Geochimica et Cosmochimica Acta 98, 177–185. doi :10.1016/j.gca.2012.09.011.

Ford, D., Williams, P., 2007. Karst Hydrogeology and Geomorphology : Ford/Karst Hydrogeology and Geomorphology. John Wiley & Sons Ltd,., West Sussex, England. doi :10.1002/9781118684986.

Ford, D.C., 2006. Karst geomorphology, caves and cave deposits : A review of North American contributions during the past half century, in : Perspectives on Karst Geomorphology, Hydrology, and Geochemistry - A Tribute Volume to Derek C. Ford and William B. White. Geological Society of America. doi :10.1130/2006.2404(01).

Fores, B., 2016. Gravimetry and ambient seismic noise monitoring for hydrological modeling : application to the Durzon karstic basin (Larzac, France). Ph.D. thesis. Université Montpellier. Issue : 2016MONTT128.

Fores, B., Champollion, C., Lesparre, N., Pasquet, S., Martin, A., Nguyen, F., 2021. Variability of the water stock dynamics in karst : insights from surface-to-tunnel geophysics. Hydrogeol J 29, 2077–2089. doi :10.1007/s10040-021-02365-5.

Fredd, C.N., Fogler, H.S., 1998. Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. AIChE J. 44, 1933–1949. doi :10.1002/aic.690440902.

Garcia-Rios, M., Luquot, L., Soler, J.M., Cama, J., 2015. Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO2-rich sulfate solutions through fractured limestone samples. Chemical Geology 414, 95–108. doi :10.1016/j.chemgeo.2015.09.005.

Garcia-Rios, M., Luquot, L., Soler, J.M., Cama, J., 2017. The role of mineral heterogeneity on the hydrogeochemical response of two fractured reservoir rocks in contact with dissolved CO2. Applied Geochemistry 84, 202–217. doi :10.1016/j.apgeochem.2017.06.008.

Garing, C., Gouze, P., Kassab, M., Riva, M., Guadagnini, A., 2015. Anti-correlated Porosity–Permeability Changes During the Dissolution of Carbonate Rocks : Experimental Evidences and Modeling. Transp Porous Med 107, 595–621. doi :10.1007/s11242-015-0456-2.

Garing, C., Luquot, L., Pezard, P., Gouze, P., 2013. Geochemical investigations of saltwater intrusion into the coastal carbonate aquifer of Mallorca, Spain. Applied Geochemistry 39, 1–10. doi :10.1016/j.apgeochem.2013.09.011.

Garing, C., Luquot, L., Pezard, P.A., Gouze, P., 2014. Electrical and flow properties of highly heterogeneous carbonate rocks. Bulletin 98, 49–66. doi :10.1306/05221312134.

Gassmann, F., 1951. Elastic waves through a packing of spheres. GEOPHYSICS 16, 673–685. doi :10.1190/1.1437718.

Gautelier, M., Oelkers, E.H., Schott, J., 1999. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C. Chemical Geology 157, 13–26. doi :10.1016/S0009-2541(98)00193-4.

Geyer, T., Birk, S., Reimann, T., Dörfliger, N., Sauter, M., 2013. Differentiated characterization of karst aquifers : some contributions. Carbonates Evaporites 28, 41–46. doi :10.1007/s13146-013-0150-9.

Ghanbarian, B., Hunt, A.G., Ewing, R.P., Sahimi, M., 2013. Tortuosity in Porous Media : A Critical Review. Soil Science Society of America Journal 77, 1461–1477. doi :10.2136/sssaj2012.0435.

Gharbi, O., Bijeljic, B., Boek, E., Blunt, M.J., 2013. Changes in Pore Structure and Connectivity Induced by CO2 Injection in Carbonates : A Combined Pore-Scale Approach. Energy Procedia 37, 5367–5378. doi :10.1016/j.egypro.2013.06.455.

Glover, P., 2009. What is the cementation exponent? A new interpretation. The Leading Edge 28, 82–85. doi :10.1190/1.3064150.

Golfier, F., Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., Quintard, M., 2002. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. Journal of Fluid Mechanics 457. doi :10.1017/S0022112002007735.

Gostick, J., Aghighi, M., Hinebaugh, J., Tranter, T., Hoeh, M.A., Day, H., Spellacy, B., Sharqawy, M.H., Bazylak, A., Burns, A., Lehnert, W., Putz, A., 2016. OpenPNM : A Pore Network Modeling Package. Comput. Sci. Eng. 18, 60–74. doi :10.1109/MCSE.2016.49.

Gostick, J.T., 2017. Versatile and efficient pore network extraction method using marker-based watershed segmentation. Phys. Rev. E 96, 023307. doi :10.1103/PhysRevE.96.023307.

Gouze, P., Luquot, L., 2011. X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution. Journal of Contaminant Hydrology 120-121, 45–55. doi :10.1016/j.jconhyd.2010.07.004.

Gouze, P., Melean, Y., Le Borgne, T., Dentz, M., Carrera, J., 2008. Non-Fickian dispersion in porous media explained by heterogeneous microscale matrix diffusion. Water Resour. Res. 44. doi :10.1029/2007WR006690.

Grillot, J., 1977. A propos de méthodologies d'analyses quantitatives, à l'échelle régionale, de champs de fractures : premiers résultats d'une application. Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique 19, 219–234.

Guarracino, L., Rötting, T., Carrera, J., 2014. A fractal model to describe the evolution of multiphase flow properties during mineral dissolution. Advances in Water Resources 67, 78–86. doi :10.1016/j.advwatres.2014.02.011.

Gueguen, Y., Dienes, J., 1989. Transport properties of rocks from statistics and percolation. Math Geol 21, 1–13. doi :10.1007/BF00897237.

Hebert, V., Garing, C., Luquot, L., Pezard, P.A., Gouze, P., 2015. Multi-scale X-ray tomography analysis of carbonate porosity. Geological Society, London, Special Publications 406, 61–79. doi :10.1144/SP406.12.

Hoefner, M.L., Fogler, H.S., 1988. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. AIChE J. 34, 45–54. doi :10.1002/aic.690340107.

Holzer, L., Wiedenmann, D., Münch, B., Keller, L., Prestat, M., Gasser, P., Robertson, I., Grobéty, B., 2013. The influence of constrictivity on the effective transport properties of porous layers in electrolysis and fuel cells. J Mater Sci 48, 2934–2952. doi :10.1007/s10853-012-6968-z.

Japsen, P., Bruun, A., Fabricius, I.L., Rasmussen, R., Vejbæk, O.V., Pedersen, J.M., Mavko, G., Mogensen, C., Høier, C., 2004. Influence of porosity and pore fluid on acoustic properties of chalk : AVO response from oil, South Arne Field, North Sea. Petroleum Geoscience 10, 319–330. doi :10.1144/1354-079303-586.

Katsube, T., 1981. Pore structure and pore parameters that control the radionuclide transport in crystalline rocks. Prof. Tech. Prog. Int. Powder and Bulk Solid Handling and Processing , 394–409.

Kirstein, J., Hellevang, H., Haile, B.G., Gleixner, G., Gaupp, R., 2016. Experimental determination of natural carbonate rock dissolution rates with a focus on temperature dependency. Geomorphology 261, 30–40. doi :10.1016/j.geomorph.2016.02.019.

Klimchuk, A.B., 2011. Hypogene speleogenesis : hydrogeological and morphogenetic perspective. National Cave and Karst Research Institute (U.S.). OCLC : 939555627.

Knapp, R.B., 1989. Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 1955–1964. doi :10.1016/0016-7037(89)90316-5.

Kozeny, J., 1927. Uber kapillare Leitung des Wassers im Boden. Sitzungberichte der Akadamie der Wissenschaftung in Wien Abteilung Ila , 271–301.

Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. J. Geophys. Res. 89, 4009–4025. doi :10.1029/JB089iB06p04009.

Le Ravalec, M., Darot, M., Reuschlé, T., Guéguen, Y., 1996. Transport properties and microstructural characteristics of a thermally cracked mylonite. PAGEOPH 146, 207–227. doi :10.1007/BF00876490.

Lebedev, M., Zhang, Y., Sarmadivaleh, M., Barifcani, A., Al-Khdheeawi, E., Iglauer, S., 2017. Carbon geosequestration in limestone : Pore-scale dissolution and geomechanical weakening. International Journal of Greenhouse Gas Control 66, 106–119. doi :10.1016/j.ijggc.2017.09.016.

Leger, M., Luquot, L., 2021. Importance of Microstructure in Carbonate Rocks : Laboratory and 3D-Imaging Petrophysical Characterization. Applied Sciences 11, 3784. doi :10.3390/app11093784.

Leger, M., Roubinet, D., Jamet, M., Luquot, L., 2022. Impact of hydro-chemical conditions on structural and hydro-mechanical properties of chalk samples during dissolution experiments. Chemical Geology 594, 120763. doi :10.1016/j.chemgeo.2022.120763.

Levenson, Y., Emmanuel, S., 2013. Pore-scale heterogeneous reaction rates on a dissolving limestone surface. Geochimica et Cosmochimica Acta 119, 188–197. doi :10.1016/j.gca.2013.05.024.

Levenson, Y., Schiller, M., Kreisserman, Y., Emmanuel, S., 2015. Calcite dissolution rates in texturally diverse calcareous rocks. Geological Society, London, Special Publications 406, 81–94. doi :10.1144/SP406.14.

Liu, Z., Yuan, D., Dreybrodt, W., 2005. Comparative study of dissolution rate-determining mechanisms of limestone and dolomite. Environ Geol 49, 274–279. doi :10.1007/s00254-005-0086-z.

Lønøy, A., 2006. Making sense of carbonate pore systems. Bulletin 90, 1381–1405. doi :10.1306/03130605104.

Lucia, F., 1983. Petrophysical Parameters Estimated From Visual Descriptions of Carbonate Rocks : A Field Classification of Carbonate Pore Space. Journal of Petroleum Technology 35, 629–637. doi :10.2118/10073-PA.

Lucia, F.J., 1995. Rock-Fabric petrophysical classification of carbonate pore-space for reservoir characterization. AAPG Bulletin-American Association of Petroleum Geologists 79, 1275–1300.

Lucia, F.J., 1999. Carbonate reservoir characterization. Springer, Berlin ; New York.

Lucia, F.J., 2007. Carbonate reservoir characterization : an integrated approach. 2nd ed ed., Springer, Berlin ; New York.

Luhmann, A.J., Kong, X.Z., Tutolo, B.M., Garapati, N., Bagley, B.C., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2014. Experimental dissolution of dolomite by CO2-charged brine at 100°C and 150bar : Evolution of porosity, permeability, and reactive surface area. Chemical Geology 380, 145–160. doi :10.1016/j.chemgeo.2014.05.001.

Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO2 percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty Hill Formation – Otway Basin–Australia). Chemical Geology 294-295, 75–88. doi :10.1016/j.chemgeo.2011.11.018.

Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO2 into carbonate rocks. Chemical Geology 265, 148–159. doi :10.1016/j.chemgeo.2009.03.028.

Luquot, L., Hebert, V., Rodriguez, O., 2016. Calculating structural and geometrical parameters by laboratory measurements and X-ray microtomography : a comparative study applied to a limestone sample before and after a dissolution experiment. Solid Earth 7, 441–456. doi :10.5194/se-7-441-2016.

Luquot, L., Rodriguez, O., Gouze, P., 2014a. Experimental Characterization of Porosity Structure and Transport Property Changes in Limestone Undergoing Different Dissolution Regimes. Transp Porous Med 101, 507–532. doi :10.1007/s11242-013-0257-4.

Luquot, L., Roetting, T.S., Carrera, J., 2014b. Characterization of flow parameters and evidence of pore clogging during limestone dissolution experiments. Water Resources Research 50, 6305–6321. doi :10.1002/2013WR015193.

Mangane, P.O., Gouze, P., Luquot, L., 2013. Permeability impairment of a limestone reservoir triggered by heterogeneous dissolution and particles migration during CO2-rich injection : dissolution-induced particle migration. Geophys. Res. Lett. 40, 4614–4619. doi :10.1002/grl.50595.

Mangin, A., 1974. Contribution a l'étude hydrodynamique des aquiféres karstiques. 2. Concepts méthodologiques adoptés : systèmes karstiques étudiés. Centre Nat. de la Recherche Scientifique.

Mangin, A., 1978. Le karst, entité physique, abordé par l'étude du système karstique, in : Colloque le karst : son originalité physique son importance économique, pp. 21–37.

Mangin, A., 1984. Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatoire et spectrale. Journal of Hydrology 67, 25–43. doi :10.1016/0022-1694(84)90230-0.

Marsaud, B., 1996. Structure et fonctionnement de la zone noyee des karsts a partir des resultats experimentaux. Ph.D. thesis. Univeristé de Paris-Saclay.

de Marsily, G., 1986. Quantitative hydrogeology; groundwater hydrology for engineers. Academic Press .

Martys, N.S., Torquato, S., Bentz, D.P., 1994. Universal scaling of fluid permeability for sphere packings. Phys. Rev. E 50, 403–408. doi :10.1103/PhysRevE.50.403. publisher : American Physical Society.

Matić, N., Maldini, K., Cuculić, V., Frančišković-Bilinski, S., 2012. Investigations of karstic springs of the Biokovo Mt from the Dinaric karst of Croatia. Geochemistry 72, 179–190. doi :10.1016/j.chemer.2011.08.001.

Matthews, M.C., Clayton, C.R.I., Rigby-Jones, J., 2000. Locating dissolution features in the Chalk. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology 33, 125–140. doi :10.1144/qjegh.33.2.125.

Mavko, G., Mukerji, T., Dvorkin, J., 2009. The rock physics handbook : tools for seismic analysis of porous media. 2nd ed ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK; New York. OCLC : ocn268793772.

Mavko, G., Mukerji, T., Dvorkin, J., 2020. The Rock Physics Handbook. 3 ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK; New York. doi :10.1017/9781108333016.

Menke, H., Andrew, M., Blunt, M., Bijeljic, B., 2016. Reservoir condition imaging of reactive transport in heterogeneous carbonates using fast synchrotron tomography — Effect of initial pore structure and flow conditions. Chemical Geology 428, 15–26. doi :10.1016/j.chemgeo.2016.02.030.

Menke, H., Bijeljic, B., Blunt, M., 2017. Dynamic reservoir-condition microtomography of reactive transport in complex carbonates : Effect of initial pore structure and initial brine pH. Geochimica et Cosmochimica Acta 204, 267–285. doi :10.1016/j.gca.2017.01.053.

Menke, H.P., Bijeljic, B., Andrew, M.G., Blunt, M.J., 2015. Dynamic Three-Dimensional Pore-Scale Imaging of Reaction in a Carbonate at Reservoir Conditions. Environ. Sci. Technol. 49, 4407–4414. doi :10.1021/es505789f.

Meus, P., Ek, C., 1999. Tracing technique as a contribution to karstology : past expériences, new directions. Contribution of the study of caves to geological knowledge , 425–440.

Mocochain, L., Audra, P., Clauzon, G., Bellier, O., Bigot, J.Y., Parize, O., Monteil, P., 2009. The effect of river dynamics induced by the Messinian Salinity Crisis on karst landscape and caves : Example of the Lower Ardèche river (mid Rhône valley). Geomorphology 106, 46–61. doi :10.1016/j.geomorph.2008.09.021.

Molina-Porras, A., Condomines, M., Seidel, J.L., 2017. Radium isotopes, radon and 210Pb in karstic waters : Example of the Lez system (South of France). Chemical Geology 466, 327–340. doi :10.1016/j.chemgeo.2017.06.022.

Molins, S., Trebotich, D., Yang, L., Ajo-Franklin, J.B., Ligocki, T.J., Shen, C., Steefel, C.I., 2014. Pore-Scale Controls on Calcite Dissolution Rates from Flow-through Laboratory and Numerical Experiments. Environmental Science & Technology 48, 7453–7460. doi :10.1021/es5013438.

Montanari, D., Minissale, A., Doveri, M., Gola, G., Trumpy, E., Santilano, A., Manzella, A., 2017. Geothermal resources within carbonate reservoirs in western Sicily (Italy) : A review. Earth-Science Reviews 169, 180–201. doi :10.1016/j.earscirev.2017.04.016.

Moore, C.H., Wade, W.J., 2013. Carbonate reservoirs : porosity and diagenesis in a sequence stratigraphic framework. Number 67 in Developments in sedimentology. second edition ed., Elsevier, Amsterdam.

Morse, J.W., Arvidson, R.S., 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Earth-Science Reviews 58, 51–84. doi :10.1016/S0012-8252(01)00083-6.

Noiriel, C., 2005. Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant l'évolution géochimique, structurale et hydrodynamique des roches fissurés carbonatées. Ph.D. thesis. Ecole des Mines de Paris. Paris.

Noiriel, C., Bernard, D., Gouze, P., Thibault, X., 2005. Hydraulic Properties and Microgeometry Evolution Accompanying Limestone Dissolution by Acidic Water. Oil & Gas Science and Technology 60, 177–192. doi :10.2516/ogst:2005011.

Noiriel, C., Daval, D., 2017. Pore-Scale Geochemical Reactivity Associated with CO2 Storage : New Frontiers at the Fluid–Solid Interface. Acc. Chem. Res. 50, 759–768. doi :10.1021/acs.accounts.7b00019.

Noiriel, C., Gouze, P., Bernard, D., 2004. Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. Geophysical Research Letters 31. doi :10.1029/2004GL021572.

Noiriel, C., Gouze, P., Madé, B., 2013. 3D analysis of geometry and flow changes in a limestone fracture during dissolution. Journal of Hydrology 486, 211–223. doi :10.1016/j.jhydrol.2013.01.035.

Noiriel, C., Luquot, L., Madé, B., Raimbault, L., Gouze, P., van der Lee, J., 2009. Changes in reactive surface area during limestone dissolution : An experimental and modelling study. Chemical Geology 265, 160–170. doi :10.1016/j.chemgeo.2009.01.032.

Pape, H., Clauser, C., Iffland, J., 1999. Permeability prediction based on fractal pore-space geometry. GEOPHYSICS 64, 1447–1460. doi :10.1190/1.1444649.

Paterson, M., 1983. The equivalent channel model for permeability and resistivity in fluid-saturated rock—A re-appraisal. Mechanics of Materials 2, 345–352. doi :10.1016/0167-6636(83)90025-X.

Petersen, E.E., 1958. Diffusion in a pore of varying cross section. AIChE J. 4, 343–345. doi :10.1002/aic.690040322.

Pickett, G., 1963. Acoustic Character Logs and Their Applications in Formation Evaluation. Journal of Petroleum Technology 15, 659–667. doi :10.2118/452-PA.

Pirson, S.J., 1983. Geologic well log analysis. 3rd ed ed., Gulf Pub. Co, Houston.

Plagnes, V., 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques : caractérisation par la géochimie des eaux. PhD Thesis. Université Montpellier.

Plummer, L., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1011–1040. doi :10.1016/0016-7037(82)90056-4.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO 2 -water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO 2. American Journal of Science 278, 179–216. doi :10.2475/ajs.278.2.179.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO2. Chemical Geology 217, 239–255. doi :10.1016/j.chemgeo.2004.12.012.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., Castillo, A., 2009. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO2 : New constraints on CO2 sequestration in sedimentary basins. Chemical Geology 265, 20–32. doi :10.1016/j.chemgeo.2009.01.013.

Poonoosamy, J., Klinkenberg, M., Deissmann, G., Brandt, F., Bosbach, D., Mäder, U., Kosakowski, G., 2020. Effects of solution supersaturation on barite precipitation in porous media and consequences on permeability : Experiments and modelling. Geochimica et Cosmochimica Acta 270, 43–60. doi :10.1016/j.gca.2019.11.018.

Porcelli, D., 2008. Chapter 4 Investigating Groundwater Processes Using U- and Th-Series Nuclides, in : Radioactivity in the Environment. Elsevier. volume 13, pp. 105–153. doi :10.1016/S1569-4860(07)00004-6.

Pérotin, L., de Montety, V., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Labasque, T., Vergnaud, V., Muller, R., Champollion, C., Tweed, S., Seidel, J.L., 2021. Transfer of dissolved gases through a thick karstic vadose zone – Implications for recharge characterisation and groundwater age dating in karstic aquifers. Journal of Hydrology 601, 126576. doi :10.1016/j.jhydrol.2021.126576.

Pulido-Leboeuf, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). Applied Geochemistry 19, 1517–1527. doi :10.1016/j.apgeochem.2004.02.004.

Purser, B.H., 1980. Sédimentation et diagenèse des carbonates néritiques récents : les éléments de la sédimentation et de la diagenèse. volume 1. Editions Technip.

Quinlan, J.F., Ewers, R.O., 1985. Ground water flow in lime-stone terranes : Strategy, rationale and procedure for reliable, efficient monitoring of ground water quality in Karst areas. Fifth National Symposium and Exposition on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring, Proc. : Fifth National, Dublin, Ohio , 197–234.

Ramakrishnan, T., Rabaute, A., Fordham, E., Ramamoorthy, R., Herron, M., Matteson, A., Raghuraman, B., Mahdi, A., Akbar, M., Kuchuk, F., 1998. A Petrophysical and Petrographic Study of Carbonate Cores from the Thamama Formation, in : All Days, SPE, Abu Dhabi, United Arab Emirates. pp. SPE–49502–MS. doi :10.2118/49502-MS.

Raymer, L., Hunt, E., Gardner, J.S., 1980. An Improved Sonic Transit Time-To-Porosity Transform. SPWLA-1980-P.

Razack, M., 1980. Approche quantitative de l'effet d'échelle sur le relevé de la fracturation par photo-interprétation dans l'étude de la géométrie des réservoirs fissurés. (Quantitative approach of the scaling effect on fracturation analysis by interpreting aerial graphs for the study of the geometry of fissured reservoirs). Mémoires hors série de la Société géologique de France 11, 81–90.

Reatto, A., Da Silva, E.M., Bruand, A., Souza Martins, E., Lima, J.E.F.W., 2008. Validity of the Centrifuge Method for Determining the Water Retention Properties of Tropical Soils. Soil Science Society of America Journal 72, 1547–1553. doi :10.2136/sssaj2007.0355N.

Rege, S.D., Fogler, H.S., 1989. Competition among flow, dissolution, and precipitation in porous media. AIChE J. 35, 1177–1185. doi :10.1002/aic.690350713.

Regnet, J., David, C., Robion, P., Menéndez, B., 2019. Microstructures and physical properties in carbonate rocks : A comprehensive review. Marine and Petroleum Geology 103, 366–376. doi :10.1016/j.marpetgeo.2019.02.022.

Regnet, J.B., Robion, P., David, C., Fortin, J., Brigaud, B., Yven, B., 2015. Acoustic and reservoir properties of microporous carbonate rocks : Implication of micrite particle size and morphology. J. Geophys. Res. Solid Earth 120, 790–811. doi :10.1002/2014JB011313.

Rembert, F., Jougnot, D., Guarracino, L., 2020. A fractal model for the electrical conductivity of water-saturated porous media during mineral precipitation-dissolution processes. Advances in Water Resources 145, 103742. doi :10.1016/j.advwatres.2020.103742.

Rohmer, J., Pluymakers, A., Renard, F., 2016. Mechano-chemical interactions in sedimentary rocks in the context of CO 2 storage : Weak acid, weak effects? Earth-Science Reviews 157, 86–110. doi :10.1016/j.earscirev.2016.03.009.

Roubinet, D., Irving, J., Pezard, P., 2018. Relating Topological and Electrical Properties of Fractured Porous Media : Insights into the Characterization of Rock Fracturing. Minerals 8, 14. doi :10.3390/min8010014.

Rötting, T.S., Luquot, L., Carrera, J., Casalinuovo, D.J., 2015. Changes in porosity, permeability, water retention curve and reactive surface area during carbonate rock dissolution. Chemical Geology 403, 86–98. doi :10.1016/j.chemgeo.2015.03.008.

Sabo, M.S., Beckingham, L.E., 2021. Porosity-Permeability Evolution During Simultaneous Mineral Dissolution and Precipitation. Water Res 57. doi :10.1029/2020WR029072.

Salem, H.S., Chilingarian, G.V., 1999. The cementation factor of Archie's equation for shaly sandstone reservoirs. Journal of Petroleum Science and Engineering 23, 83–93. doi :10.1016/S0920-4105(99)00009-1.

Scheidegger, A.E., 1961. General theory of dispersion in porous media. J. Geophys. Res. 66, 3273–3278. doi :10.1029/JZ066i010p03273.

Schön, J., 2015. Physical properties of rocks : fundamentals and principles of petrophysics. Number volume 65 in Developments in petroleum science. 2nd edition ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Singurindy, O., Berkowitz, B., 2003. Flow, dissolution, and precipitation in dolomite. Water Resour. Res. 39. doi :10.1029/2002WR001624.

Smith, M., Hao, Y., Carroll, S., 2017. Development and calibration of a reactive transport model for carbonate reservoir porosity and permeability changes based on CO2 core-flood experiments. International Journal of Greenhouse Gas Control 57, 73–88. doi :10.1016/j.ijggc.2016.12.004.

Smith, M.M., Sholokhova, Y., Hao, Y., Carroll, S.A., 2013. Evaporite Caprock Integrity : An Experimental Study of Reactive Mineralogy and Pore-Scale Heterogeneity during Brine-CO2 Exposure. Environmental Science & Technology 47, 262–268. doi :10.1021/es3012723.

Steefel, C.I., Beckingham, L.E., Landrot, G., 2015. Micro-Continuum Approaches for Modeling Pore-Scale Geochemical Processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 80, 217–246. doi :10.2138/rmg.2015.80.07.

Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., Grgic, D., 2009. Experimental ageing of oolitic limestones under CO2 storage conditions. Chemical Geology 265, 99–112. doi :10.1016/j.chemgeo.2009.04.011.

Szymczak, P., Ladd, A.J.C., 2009. Wormhole formation in dissolving fractures. J. Geophys. Res. 114, B06203. doi :10.1029/2008JB006122.

Tanikawa, W., Shimamoto, T., 2006. Klinkenberg effect for gas permeability and its comparison to water permeability for porous sedimentary rocks. preprint. doi :10.5194/hessd-3-1315-2006.

Thompson, A., Katz, A., Krohn, C., 1987. The microgeometry and transport properties of sedimentary rock. Advances in Physics 36, 625–694. doi :10.1080/00018738700101062.

Torquato, S., Lu, B., 1993. Chord-length distribution function for two-phase random media. Phys. Rev. E 47, 2950–2953. doi :10.1103/PhysRevE.47.2950.

Tutolo, B., Luhmann, A., Kong, X.Z., Bagley, B., Alba-Venero, D., Mitchell, N., Saar, M., Seyfried, Jr., W., 2020. Contributions of visible and invisible pores to reactive transport in dolomite. Geochem. Persp. Let. , 42–46doi :10.7185/geochemlet.2022.

Tutolo, B.M., Luhmann, A.J., Kong, X.Z., Saar, M.O., Seyfried, W.E., 2014. Experimental Observation of Permeability Changes In Dolomite at CO2 Sequestration Conditions. Environ. Sci. Technol. 48, 2445–2452. doi :10.1021/es4036946.

Verwer, K., Braaksma, H., Kenter, J.A., 2008. Acoustic properties of carbonates : Effects of rock texture and implications for fluid substitution. GEOPHYSICS 73, B51–B65. doi :10.1190/1.2831935.

Verwer, K., Eberli, G.P., Weger, R.J., 2011. Effect of pore structure on electrical resistivity in carbonates. AAPG Bulletin 95, 175–190. doi :10.1306/06301010047.

Vialle, S., Contraires, S., Zinzsner, B., Clavaud, J., Mahiouz, K., Zuddas, P., Zamora, M., 2014. Percolation of CO2 -rich fluids in a limestone sample : Evolution of hydraulic, electrical, chemical, and structural properties. J. Geophys. Res. Solid Earth 119, 2828–2847. doi :10.1002/2013JB010656.

Vialle, S., Dvorkin, J., Mavko, G., 2013. Implications of pore microgeometry heterogeneity for the movement and chemical reactivity of CO2 in carbonates. GEOPHYSICS 78, L69–L86. doi :10.1190/geo2012-0458.1.

Vialle, S., Vanorio, T., 2011. Laboratory measurements of elastic properties of carbonate rocks during injection of reactive CO2-saturated water : Effect of CO2-rich water in carbonates. Geophys. Res. Lett. 38, n/a–n/a. doi :10.1029/2010GL045606.

Walsh, J.B., Brace, W.F., 1984. The effect of pressure on porosity and the transport properties of rock. J. Geophys. Res. 89, 9425. doi :10.1029/JB089iB11p09425.

Wang, H., Alvarado, V., Bagdonas, D.A., McLaughlin, J.F., Kaszuba, J.P., Grana, D., Campbell, E., Ng, K., 2021. Effect of CO2-brine-rock reactions on pore architecture and permeability in dolostone : Implications for CO2 storage and EOR. International Journal of Greenhouse Gas Control 107, 103283. doi :10.1016/j.ijggc.2021.103283.

Waxman, M., Smits, L., 1968. Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands. Society of Petroleum Engineers Journal 8, 107–122. doi :10.2118/1863-A.

Weger, R.J., Eberli, G.P., Baechle, G.T., Massaferro, J.L., Sun, Y.F., 2009. Quantification of pore structure and its effect on sonic velocity and permeability in carbonates. Bulletin 93, 1297–1317. doi :10.1306/05270909001.

Williams, M., 2001. Arsenic in mine waters : an international study. Environmental Geology 40, 267–278. doi :10.1007/s002540000162.

Wyllie, M.R.J., Gregory, A.R., Gardner, L.W., 1956. Elastic wave veloticies in heterogeneous and porous media. GEOPHYSICS 21, 41–70. doi :10.1190/1.1438217.

Wyllie, M.R.J., Rose, W.D., 1950. Application of the Kozeny Equation to Consolidated Porous Media. Nature 165, 972–972. doi :10.1038/165972a0.

Yang, Y., Hakim, S.S., Bruns, S., Rogowska, M., Boehnert, S., Hammel, J.U., Stipp, S.L.S., Sørensen, H.O., 2018. Direct Observation of Coupled Geochemical and Geomechanical Impacts on Chalk Microstructure Evolution under Elevated CO2 Pressure. ACS Earth Space Chem. 2, 618–633. doi :10.1021/acsearthspacechem.8b00013.