



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Géochimie - Energie - Environnement*

Présentée et soutenue par *Anthony CREDOZ*
Le *23 octobre 2009*

Titre : *REACTIVITE DES COUVERTURES ARGILEUSES EN PRESENCE DE CO2 EN
CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND:
APPROCHE INTEGREE EXPERIMENTATION / MODELISATION*

JURY

Dr. Olivier BILDSTEIN, Ingénieur CEA, Cadarache (Encadrant CEA)
Dr. Etienne BROSSE, Ingénieur de Recherche IFP, Rueil-Malmaison
Dr. Michel JULLIEN, Ingénieur CEA, Cadarache (Encadrant CEA)
Dr. Eric KOHLER, Ingénieur de Recherche IFP, Rueil-Malmaison
Pr. François MARTIN, Professeur des Universités, UPS, Toulouse III (Président du Jury)
Dr. Jacques PIRONON, Directeur de Recherche, Université de Vandoeuvre-lès-Nancy

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*
Unité de recherche : *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG)*
Directeur(s) de Thèse : *Dr. Oleg POKROVSKY, Chargé de Recherche, UPS, Toulouse III*
Dr. Laurent TROTIGNON, Ingénieur CEA, Cadarache
Rapporteurs : *Dr. Daniel GARCIA, Maître de Recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne*
Dr. Javier HUERTAS, Directeur de Recherche, CSIC-EEZ, Granada (Espagne)

THESE
EN VUE DE L'OBTENTION DU
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

REACTIVITE DES COUVERTURES ARGILEUSES
EN PRESENCE DE CO₂
EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND :

APPROCHE INTEGREE EXPERIMENTATION / MODELISATION

ANTHONY CREDOZ

TRAVAUX MENES SOUS LA CO-DIRECTION DE :

OLEG POKROVSKY
LAURENT TROTIGNON

CADARACHE, 23 OCTOBRE 2009

RESUME

Le captage, le transport et le stockage géologique du CO₂ est une des solutions envisagées à court et moyen terme pour la réduction des émissions de CO₂ et d'autres gaz à effet de serre vers l'atmosphère, en stockant le CO₂ dans des réservoirs géologiques profonds, sur des périodes de 100 à 10 000 ans.

Les travaux de cette thèse permettent d'avoir une vision multi-échelle de la réactivité et de l'évolution de roches de couvertures argileuses complexes, formations de confinement et de scellement du CO₂ dans le réservoir. La stratégie mise en œuvre depuis l'échelle expérimentale sur phases argileuses purifiées jusqu'à la modélisation intégrative à grandes échelles de temps et d'espace nous a permis d'identifier les processus géochimiques prépondérants, de vérifier la cohérence entre expérience et modélisation et de souligner les impacts opérationnels sur l'intégrité des couvertures à long terme.

L'altération des ciments carbonatés est susceptible d'ouvrir la porosité de la roche et de créer d'éventuels chemins préférentiels pour l'écoulement du fluide réactif. Ce qui peut conduire à l'altération de la structure de la roche et de sa tenue mécanique.

L'altération des phases argileuses, notamment au travers du processus d'illitisation, réduit le volume d'occupation de la fraction argileuse mais limite considérablement l'ouverture de porosité dans les premiers centimètres de la roche. Le processus d'illitisation en milieu acide, déterminé expérimentalement et modélisé à petite et grande échelle, s'accompagne de précipitation de silice. L'évolution de porosité consécutive au processus d'illitisation résulte du bilan entre ces deux termes réactionnels.

Plus fondamentalement, ces travaux apportent de nouveaux paramètres cinétiques sur les minéraux argileux et mettent en évidence de nouvelles transformations structurales. Plus largement, cette étude contribue à l'acquisition de données qualitatives (chemins réactionnels d'évolution de roches de couverture à long terme, réactivité couplée carbonates/argiles) et quantitatives (distance de pénétration du CO₂ dans la couverture) répondant ainsi à une partie de l'évaluation générale de performance et de sûreté du stockage géologique de CO₂.

Mots-clés : CO₂, Stockage géologique, Couvertures, Argiles, Illitisation, Expériences, Modélisation.

ABSTRACT

CO₂ capture, transport and geological storage is one of the main solutions considered in the short and medium term to reduce CO₂ and others greenhouse gases emissions towards the atmosphere, by storing CO₂ in deep geological reservoirs during 100 to 10 000 years.

This study offers a multi-scale vision of complex clayey caprocks reactivity and evolution. These formations are identified for the CO₂ containment and sealing into the reservoir. From the experimental scale on purified clay minerals to integrative modeling at large space and time scales, the strategy developed allowed to identify the main geochemical processes, to check the good agreement between experiment and modeling, and to stress the operational impacts on long-term caprocks integrity.

Carbonated cement alteration is likely to open caprock porosity and to create preferential reactive pathway for reactive fluid flow. Besides, it can also alterate the caprock structure and the global geomechanic properties.

Clay minerals alteration, including the illitization process, reduces the clay fraction volume but considerably limits the porosity increase. The illitization process in acidic conditions determined experimentally and by modeling at small and large scale, is coupled with silica precipitation. The control of porosity change results in the balance of these two reactive processes.

On the fundamental side, new kinetic parameters were determined for clay minerals and highlights new structural transformations. On the operational side, this study contributes to the acquisition of qualitative data (long-term reactive pathways of clayey caprocks, coupled carbonates/clays reactivity) and quantitative data (CO₂ penetration distance into the caprock) to improve the performance and safety assessment of CO₂ capture and geological storage.

Key-words : CO₂, Geological storage, Caprocks, Clay minerals, Illitization, Experiments, Modeling.

REMERCIEMENTS

Merci à mes encadrants et collègues Olivier Bildstein et Michel Jullien du CEA/DTN pour avoir imaginé ce(s) sujet(s) de thèse et suivi mes travaux de recherche tout au long de ces trois années. Merci à mes Directeurs de thèse Oleg Pokrovsky, du Laboratoire des Mécanismes de Transferts en Géologie (LMTG) de Toulouse, et Laurent Trotignon du CEA de Cadarache pour leur aide et leur sympathie, pour m'avoir orienté vers des expériences et des modélisations originales et complexes, pour leur recul scientifique sur les chemins réactionnels et la détermination des vitesses de dissolution.

Je mesure aujourd'hui la chance que j'ai eue d'apprendre et d'évoluer aux côtés de chacun de vous quatre. Vos compétences pointues et vos points de vue respectifs parfois divergents sur le sujet de recherche et sur les changements climatiques se sont finalement sublimés dans une complémentarité scientifique riche d'enseignements. Je pense que le résultat est à la hauteur de nos espérances de 2006.

Les travaux expérimentaux et de modélisation ont été conceptualisés, testés, corrigés puis finalisés entre deux grands laboratoires de la Géochimie environnementale : le LMTE du CEA de Cadarache (mon employeur) et le LMTG de Toulouse (ma ville de coeur).

Un grand merci aux deux rapporteurs de ce travail qui ont corrigé le manuscrit en trois semaines et m'ont conseillé scientifiquement et amicalement pour mener à bien ce projet : Javier Huertas de la Estación Experimental del Zaidín EEZ/CSIS de Granada (Andalucía-España) et Daniel Garcia de l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

Merci aussi à Jacques Pironon du Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources naturelles et énergétiques (G2R) de l'Université Henri Poincaré (UHP) de Nancy et Etienne Brosse de l'Institut Français du Pétrole (IFP) et de Total, qui ont pris le temps d'examiner ce travail avec minutie et générosité et que j'ai pu cotoyer pendant trois ans au sein de la French Connection du stockage géologique de CO₂ : l'ANR Géocarbone.

Un remerciement tout particulier à Eric Kohler de l'IFP, « examinacteur » de cette étude, et un des dirigeants des FFI (Forces Françaises Illitissatrices).

Enfin, je remercie François Martin, Directeur du LMTG, pour avoir examiné ce manuscrit et présidé le jury de thèse. Il y a bientôt huit ans, F. Martin était un de mes professeurs en Géosciences et DRX à Toulouse. A l'époque, le monde des argiles ne m'avait guère « adsorbé » et, pour être franc, seule la kaolinite, du fait de son nom exotique, ne m'avait pas « gonflé ». Bien qu'ayant échangé quelques « n'ions » avec les smectites en pédologie avec Jean Claude Revel puis en géochimie avec Jean-Luc Probst (ENSAT – Toulouse), ce n'est que très récemment que ces demoiselles « enfeuillées » ont finalement retenu mon attention pour définitivement déstabiliser les préjugés endurcis sur ces matériaux extraordinaires que sont les argiles.

Merci à l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et aux contribuables français d'avoir permis de réaliser la plupart des expériences de laboratoire en finançant l'achat d'équipement de pointe et la conception de prototype pour Géocarbone-Intégrité (2006-2009) et aux équipes du Programme Géocarbone en général pour m'avoir permis de comprendre la complexité du stockage géologique du CO₂.

Trois années au sein du LMTE, sa culture nucléaire, ses débats passionnels à la salle café, ses pots d'arrivée, ses réunions de labo, ses pots de départ, sa « dream-team CO₂ » ne s'oublent pas. Merci à Marie (la co-responsable de ma venue au CEA), à Odile (la maman des thésards), au groupe atmosphère-impact : Franck (cyclo-cascadeur et blagueur tout terrain), Yves (collégien refoulé), Pierre (dévoreur de la Sardine du Vieux Port), Laure-Line

(« Miss RJH »). Au groupe biogéochimie-microbiologie, Loïc Besos (no comment... on t'attend pour ta rédaction) et Régine.

A Manu (sous perfusion de CO₂), Thierry (le M. Météo de Maceió), à Jocelyne (Mme Sûreté) et à Pascal (merci pour le job en Californie). Merci également à Christophe pour ne pas être passé à l'état supercritique quelques jours avant la soutenance. Merci au SAV des Thèses Ingmar et Véro, à Benoit, Béné ainsi qu'à Valérie, coloc de bureau au bel accent andalou.

Merci à Amandine et Sabine. J'espère qu'on se reverra sur une plage de Nouméa à siroter du « jibolin ».

A Elodie, Olivier et Emilie, stagiaires pionniers puis apprentis du CO₂ au LMTE et au CEA pour leur volonté et leur ouverture d'esprit face aux problématiques nouvelles de stockage géologique de CO₂ et de sûreté.

Merci à tous les collègues de l'« équipe des argileux » pour la formation expérimentale au cœur du passionnel « atelier poterie » du CEA de Cadarache et pour les délires de fond de labo : Jean-Claude (mon pote de réacteurs et de virages...Allez l'OM !), Joe (le caractérisator), Cloclo (et son fils spirituel Anselme), Michel-Pierre (entre étalons et solutions), Guy (parti rejoindre sa Louise un peu tôt) et Michel J. (le Géologue) . Sur 100 m² étaient alors concentrés de chics experts en caractérisation maîtrisant des équipements de chocs (ICP, absorption atomique, Infra-rouge, MEB, DRX, ATD, MET) et disposant d'une collection de matériaux argileux « uniques au monde ».

A Toulouse, Merci à Alain Castillo et Jean-Claude Harrichourry et Oleg pour repousser les limites de l'expérimental en pression et température. Merci également à Giuseppe, Teresa, Thérèse, Caco, Colette, Laurent et Laure.

A Marseille et à la Provence, au Panier, à la Bonne-Mère, aux calanques, à la Sainte Victoire, à l'OM, à Survie 13, à l'Auberge Espagnole, à l'équipe des Mercenaires, à Hassad, compagnon du matin et Boubakar compagnon du soir, aux « collègues » franco-africano-latino-corso-marseillais et à mon vieil ami Jo, l'amoureux de Pagnol : « Eh Jo, les cigales, ma parole qu'on les entendait chanter en mai, il y a au moins vingt ans, (...) les changements climatiques, ça a bouleversé notre Provence ! ».

No Brasil, em Porto Alegre, aos meus amigos João Marcelo Ketzer e Sandra Einloft, ao time do CEPAC, da PUCRS e a Vivi (pionnière du Far East brésilien vers la Provence). Em Curitiba, ao time do Ecoclima. Em Maceió, aos companheiros do futuro projeto Biocombustível-CCGS. No Rio de Janeiro, aos times da Petrobras, da PUC-Rio, da UFRJ, da Tamboro, aos amigos do samba e da bossa nova, do Mengo, do Vidigal e da capoeira e ao meu Mano Paulo Cesar.

« Big-Up » à OB1, mon maître jedi, qui n'aura jamais renoncé face à la fougue du jeune Padawan. A bientôt dans la « Géobulle » ?

A tous mes amis de la Ville Rose, à mes quatre vieux collègues de la coloc' Bertrand de Born Fab, Toto, Bishop et Brunito, aux révoltés du zinc de Chez Tonton et de la France libre, aux aventureux thésards, aux furieux de l'Ovalie et des Férias.

A Granado, mi amigo de la calle Perú y del "Botequim da Elis". Muchas gracias !

A mon frère, à ma maman, à mon papa. A ma famille des quatre coins de France et d'España. Paradoxalement, la distance rapproche.

A ma femme, à mon fils.

Axé !

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS A CONGRES

- Credo A., Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Trotignon L., Pokrovsky O., Castillo A. 2009. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprock and CO₂ on geological storage conditions. Energy Procedia 1, 3445-3452 (voir Annexe 7, p. 194).
- Bildstein O., Jullien M., Credo A., Garnier J. 2009. Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long-term safety assessment. Energy Procedia 1, 3237-3244 (voir Annexe 7, p. 202).
- Credo A. , Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Trotignon L., Castillo A., Pokrovsky O. 2010. Experimental and modeling study of smectite and silicate reactivity in CO₂-bearing solution: implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage. Applied geochemistry. Soumis (voir Partie 2 – chapitre 1, p. 66)
- Credo A. , Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Trotignon L., Pokrovsky O. 2010. Mixed-layer illite-smectite reactivity in acidified solution. Implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage. Applied Clay Science. Accepté (voir Partie 2 – chapitre 2, p. 95).
- Bildstein O., Kervévan C., Lagneau V., Delaplace P., Crédoz A., Audigane P. , Perfetti E. , Jullien M., Fleury M., 2010. Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. Oil and Gas Science and Technology – Rev IFP, **65**(3), 485-502 (voir Annexe 7, p. 209.)
- Credo A., Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Petronin J-C., Lillo M., Trotignon L., Pokrovsky O. 2007. Experimental and modeling study of CO₂ geological storage conditions. Poster. International Conference on Radioactive Waste Confinement. ANDRA Lille. Sept. 2007.
- Credo A., Jullien M., Bildstein O., Raynal J., Petronin J-C., Lillo M., Pozo C., Geniaut G. 2007. Seal integrity in CO₂ storage projects. Oral Presentation. International Seminar for Near-Term CCS Deployment and Capacity Building for Emerging Economies. Porto Alegre. Oct. 2007
- Bildstein O., Credo A., Pironon J., Hubert G., Kohler E., Parra T., Vidal o., Lions J., Kervevan C., Lagneau V., 2007. Approche expérimentale et numérique de l'intégrité chimique d'une couverture argilo-carbonatée en présence de CO₂: Cas du Callovo-Oxfordien du Bassin de Paris. Oral presentation. National Congress on CO₂ Capture and Geological Storage. Pau. Dec. 2007
- Credo A., Jullien M., Bildstein O., Garnier J., Cunha P. 2008. Análise de riscos no seqüestro geológico de CO₂: Estudo da reatividade do selo. Oral presentation. Brazilian Congress on CO₂ storage and Climate Change. Maceió. March 2008.

- Credo A., Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Petronin J-C., Lillo M., Pozo C., Geniaut G., Trotignon L., Pokrovsky O., De Lima V., Einloft S., Ketzer J-M. 2008. Experimental study on clayey caprock in CO₂ geological storage conditions: Insight from Colorado, Paris Basin and Paraná case studies. 2nd Petrobras International Seminar on CO₂ Capture and Geological Storage. Salvador. Sept. 2008.
- Lopes H., Vargas E., Gatass M., Fontoura S., Sebastião M., Zaverucha D., Credo A., Sartori Santarosa C., Cunha P. 2008. Numerical Simulation for High-Performance CCGS throughout its Life Cycle and Risk Analysis Research Center: CESAR. Oral presentation. 2nd Petrobras International Seminar on CO₂ Capture and Geological Storage. Salvador. Sept. 2008.
- Jullien M., Bildstein O., Credo A., Einloft S. 2008. Methodology Guideline for CCS Performance and Safety Assessment: Cap-Rocks and Well-bore Sealing Integrity, Experiment and Modeling. Oral presentation. 2nd Petrobras International Seminar on CO₂ Capture and Geological Storage. Salvador. Sept. 2008.
- Credo A. , Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Trotignon L., Pokrovsky O., Castillo A. 2008. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprock and CO₂ on geological storage conditions. Oral presentation. 9th International meeting of IEA GHGT - MIT. Washington (EUA). Nov. 2008.
- Bildstein O., Jullien M., Credo A., Garnier J. 2008. Integrated modeling and experimental approach for cap-rock integrity, risk analysis and long-term safety assessment. 2008. Poster. 9th International meeting of IEA GHGT - MIT. Washington (EUA). Nov. 2008.
- Credo A. , Bildstein O., Jullien M., Raynal J., Trotignon L., Castillo A., Pokrovsky O. 2009. Reactivity of smectite and mixed-layer illite-smectite in CO₂ storage conditions. Oral Presentation. XIV International Clay Conference. Castellaneta. June 2009.
- De Lima V., Jullien M., Bildstein O., Credo A., Petronin J-C., Einloft S., Ketzer J-M., Sbrissa G., Cunha P. 2009. Geochemical reactivity of caprock in the Paraná Basin (Southern Brazil) in the presence of CO₂. Poster. XIV International Clay Conference. Castellaneta. June 2009.
- Credo A., Bildstein O., Trotignon L., Jullien M. 2010. Modeling the reactive transport of CO₂-enriched fluids in clayey caprock formation in conditions of CO₂ geological storage. XIII Water-Rock Interaction Congress; Proceedings. Guanajuato (Mexico). August 2010. Submitted (Voir Annexe 7, p. 236).

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------|----|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 13 |
|----------------------------|----|

| | |
|--|-----------|
| PARTIE I : REACTIVITE DE ROCHES DE COUVERTURES ARGILEUSES EN CONDITIONS DE SGC : ETUDE EXPERIMENTALE..... | 39 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE 1 : Réactivité d'une roche argilo-gréseuse..... | 43 |
|---|-----------|

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE 2 : Réactivité d'une roche marneuse | 55 |
|---|-----------|

| | |
|---|-----------|
| PARTIE II : REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX EN CONDITIONS DE SGC : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION..... | 63 |
|---|-----------|

| | |
|--|-----------|
| CHAPITRE 3 : Réactivité d'une smectite..... | 67 |
|--|-----------|

| | |
|---|-----------|
| CHAPITRE 4 : Réactivité d'un interstratifié illite/smectite..... | 97 |
|---|-----------|

| | |
|--|------------|
| PARTIE III : TRANSPORT REACTIF D'UN FLUIDE ENRICHI EN CO₂ DANS DES ROCHES DE COUVERTURES ARGILEUSES EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE PROFOND : MODELISATION INTEGREE A ECHELLE METRIQUE SUR 10 000 ANS | 119 |
|--|------------|

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE 5 : Modèle de réactivité d'une roche de couverture argilo-gréseuse « Couverture-Si »..... | 125 |
|---|------------|

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE 6 : Modèle de réactivité d'une roche de couverture marneuse « Couverture-CC »..... | 155 |
|--|------------|

| | |
|--------------------------|-----|
| CONCLUSION GENERALE..... | 167 |
|--------------------------|-----|

| | |
|--------------------|-----|
| BIBLIOGRAPHIE..... | 175 |
|--------------------|-----|

| | |
|--------------|-----|
| ANNEXES..... | 191 |
|--------------|-----|

| | |
|-------------------------|-----|
| TABLE DES MATIERES..... | 251 |
|-------------------------|-----|

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Cycle global du carbone, stocks et flux nets (en gigatonne de C / an) modifié d'après BRGM, Berner et Berner 1996 et IPCC, 2005 (SGC 10Mt). (1Gt de C = 3,66 Gt de CO ₂) | 15 |
| Figure 2: Evolution des températures moyennes au cours des 150 dernières années (GIEC, 2007) ; courbe moyenne en noir, écart-type en bleu | 16 |
| Figure 3: Evolution de la pression partielle de CO ₂ atmosphérique mesurée depuis mars 1958 par l'Observatoire de Mauna Loa à Hawaii, NOAA/ESRL ; courbe moyenne en noir et valeurs mesurées en rouge (Tans, 2008). | 16 |
| Figure 4: Le stockage géologique de CO ₂ (SGC), les réservoirs potentiels et leurs capacités théoriques (modifiée d'après IPCC, 2005 et Bradshaw, 2007) | 18 |
| Figure 5 : Schéma du système géochimique de stockage géologique de CO ₂ (SGC) | 20 |
| Figure 6: Schéma général des étapes d'une évaluation de performance et de sûreté (Bildstein et al., 2009) | 22 |
| Figure 7: Diagramme de phases du CO ₂ | 26 |
| Figure 8: Variation de la densité de CO ₂ en fonction de la profondeur, de la pression hydrostatique et du gradient géothermique de 25°C / km à partir de 15°C en surface (IPCC, 2005) | 26 |
| Figure 9 : Diagrammes de prédominance des espèces carbonatées dans l'eau à 25°C (Pironin 2004) | 28 |
| Figure 10 : Représentation 3 D d'une smectite (référence V.A. Drits) et précision sur la composition d'un feuillet TOT | 32 |
| Figure 11 : Démarche scientifique de la thèse dans l'évaluation générale de performance et de sûreté du stockage géologique de CO ₂ | 38 |
| Figure 12 : Echantillon de couverture (Chinle) du Bassin du Colorado (Etats-Unis) Blanchet (2008) | 43 |
| Figure 13 : Evolution des minéraux carbonatés (calcite, calcite-Mg, dolomite) de la roche brute de Chinle avant et après réactions en DRX (préparation désorientée) | 47 |
| Figure 14 : Observation par MEB de la calcite avant réaction (a) et après réaction sous NaCl 0,1 M CO _{2(SC)} à 80°C, 150 bars pendant 30 jours (b) | 48 |
| Figure 15 : Observation par MEB de la dolomite avant réaction (a) et après réaction sous NaCl 0,1 M CO _{2(SC)} à 80°C, 150 bars pendant 30 jours (b) | 48 |
| Figure 16 : Evolution de la fraction argileuse (I/S) de la roche de Chinle avant et après réaction en DRX (préparation en lames orientées séchées à l'air) | 49 |
| Figure 17 : Evolution des silicates (quartz, feldspath-K) de la roche de Chinle avant et après réaction en DRX (préparation désorientée) | 50 |
| Figure 18 : Evolution de la roche brute de Chinle avant et après réactions (avec V2 et NaCl 0,1 M à 30 jours) en DRX (préparation désorientée) | 53 |
| Figure 19: Echantillon de la roche de Charmotte du Bassin de Paris : Vue d'ensemble (à gauche) et observation par microscopie optique de lame mince (à droite) | 56 |
| Figure 20. Evolution de la fraction carbonatée de la roche de Charmotte avant et après réaction en DRX (préparation désorientée) | 57 |
| Figure 21. Observation au MEB de la dolomite dans la roche initiale (à gauche) et après expérience avec CO _{2(SC)} à 80°C pendant 3 mois (à droite) avec A : cristal de dolomite-Fe et B : calcite sous-jacente. | 58 |
| Figure 22. Analyse des évolutions minéralogiques de la fraction carbonatée de Charmotte avant et après réaction à 30 jours par TG-ATD-AGE | 58 |
| Figure 23. Analyse des évolutions minéralogiques de la fraction carbonatée de Charmotte avant et après réaction à 90 jours par TG-ATD-AGE | 59 |
| Figure 24 : Evolution de la roche brute de Charmotte avant et après réactions par DRX (préparation désorientée) | 59 |
| Figure 25 : Démarche scientifique entre la partie 1 (réactivité de la smectite et de l'I/S) et la partie 2 (réactivité des couvertures argileuses et des minéraux accessoires) | 62 |
| Figure 26 : Echantillon MX80p initiale par diffraction au rayons X (DRX) : diffractogramme noir (MX80p séché à l'air-ad) ; diffractogramme gris : MX80p l'éthylène-glycol (EG). | 68 |
| Figure 27: Observations au MET de la montmorillonite et du feldspath-K dans l'échantillon MX80p initial. | 69 |
| Figure 28 : Echantillon Cp initiale en diffraction au rayons X (DRX) ; diffractogramme noir : Cp séché à l'air (08421jr-ad) ; diffractogramme gris : Cp à l'éthylène-glycol (08243jr-eg) | 98 |
| Figure 29: Observations MET d'un cristal d'interstratifié illite/smectite (à gauche) et détail de l'organisation des feuillets (à droite) dans l'échantillon Cp initial. | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figure 30: Scénarios d'évolution des interactions des fluides enrichis en CO ₂ à l'interface réservoir/couverture | 121 |
| Figure 31 : Schéma du transport réactif par diffusion de la solution de réservoir enrichie en CO ₂ dans la roche de couverture pendant 10 000 ans | 129 |
| Figure 32 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : identification des zones Z1, Z2 et Z3..... | 132 |
| Figure 33 : Evolution de la porosité pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : identification des zones Z1-a et Z1-b..... | 133 |
| Figure 34 : Evolution de la calcite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 134 |
| Figure 35 : Evolution de la dolomite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 134 |
| Figure 36 : Evolution de la sidérite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 135 |
| Figure 37 : Evolution de l'illite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »..... | 136 |
| Figure 38 : Evolution de la montmorillonite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 137 |
| Figure 39 : Evolution des beidellites (beidellite-Ca à gauche et beidellite-Mg à droite) pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »..... | 137 |
| Figure 40 : Evolution de la kaolinite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 138 |
| Figure 41 : Evolution de la fraction argileuse et de la porosité à 10 000 ans | 139 |
| Figure 42 : Evolution du quartz pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 140 |
| Figure 43 : Evolution du microcline pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 141 |
| Figure 44 : Evolution de la goethite, de la pyrite et de l'anhydrite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » | 142 |
| Figure 45 : Schéma-bilan de l'évolution géochimique de la roche de couverture « Couverture-Si - I80S20 » en scénario de sûreté sur 10 000 ans..... | 143 |
| Figure 46 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : cas de la solution de réservoir tamponnée..... | 144 |
| Figure 47 : Evolution de la porosité pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : cas de la solution de réservoir tamponnée | 145 |
| Figure 48 : Evolution de la fraction argileuse et de la porosité à 10 000 ans | 146 |
| Figure 49 : Evolution de la illite et de la montmorillonite-Na pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I20-S80 » | 147 |
| Figure 50 : Evolution du pH avec échange d'ions..... | 150 |
| Figure 51 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : cas de diminution des surfaces spécifiques..... | 151 |
| Figure 52 : Evolution de la porosité pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : diminution des surfaces spécifiques..... | 152 |
| Figure 53 : Evolution de l'illite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : diminution des surfaces spécifiques..... | 153 |
| Figure 54 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-CC – I80-S20 » : identification des zones Z1, Z2 et Z3..... | 156 |
| Figure 55 : Evolution de la porosité dans le cas « Couverture-CC – I80S20 »..... | 157 |
| Figure 56 : Evolution du pH dans le cas « Couverture-CC – I80S20 » avec une solution de réservoir tamponnée | 158 |
| Figure 57 : Evolution de la porosité dans le cas « Couverture-CC – I80S20 » avec une solution de réservoir tamponnée | 159 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 1: Réservoirs et couvertures de 3 sites pilotes de stockage de CO ₂ (IPCC, 2005; Friedmann, 2007) | 24 |
| Tableau 2 : CEC et constantes de sélectivité (K) de quatre sites d'échange d'une fraction argileuse pour H ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ et Mg ²⁺ (Motellier et al. 2003)..... | 34 |
| Tableau 3 : Compositions minéralogiques des deux roches argileuses étudiées (Credoz et al., 2009), la Chinle (chapitre 1) et la zone de transition de Charmotte (chapitre 2) comparées à des modèles de roches de la littérature..... | 44 |
| Tableau 4 : Expériences menées sur la roche argilo-gréseuse de Chinle..... | 45 |
| Tableau 5 : Composition chimique de la solution GCLI (en mg.L ⁻¹ et en mmol.L ⁻¹)..... | 52 |
| Tableau 6 : Liste des expériences menées sur la roche de Charmotte..... | 56 |
| Tableau 7 : Composition minéralogique (% volumique) du modèle de couverture étudié en contexte argilo-gréseux | 126 |
| Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions interstitielles de la couverture argilo-gréseuse suivant la composition en I/S | 127 |
| Tableau 9 : Composition des deux solutions après injection de CO ₂ pour le transport réactif par diffusion aqueuse dans la roche argilo-gréseuse | 130 |
| Tableau 10 : Concentrations totales des sites d'échange (d'après Motellier et al., 2003)..... | 149 |
| Tableau 11 : Composition minéralogique (% volumique) du modèle de roche de couverture marneuse étudiés en fonction de la proportion smectite/illite de son I/S..... | 154 |
| Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions interstitielles du modèle de roche marneuse | 155 |
| Tableau 13 : Composition des solutions après injection de CO ₂ pour le transport réactif par diffusion aqueuse dans la roche marneuse | 155 |
| Tableau 14 : Etude comparative entre les modélisations de transport réactif de CO ₂ dans des couvertures argileuses de la littérature et celles de nos travaux..... | 162 |

GLOSSAIRE

ANDRA : Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs fondée suite à la Loi Bataille de 1991 et, entre autres, auteur de Dossiers d'évaluation de performance et de sûreté de stockage souterrain.

CCGS : Captage et Stockage géologique du CO₂ (CO₂ Capture and Geological Storage).

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique.

Couverture : formation rocheuse jouant le rôle de barrière physique et chimique pour le confinement et le scellement recouvrant une formation de réservoir.

DRX : Diffractomètre des Rayons X, équipement d'identification de phases cristallines présentes dans un échantillon complexe.

EOR/EGR : Récupération assistée de pétrole/gaz par injection de fluide (CO₂, eau).

Evaluation de performance du SGC : Détermination des quantités de CO₂ (en tonnes) pouvant être stockées dans un scénario nominal de fonctionnement de part les caractéristiques géologiques du réservoir et de la couverture.

Evaluation de sûreté du SGC : Identification des différents compartiments du stockage (réservoir, couverture, puits), description des chaînes de scénarios dégradés liés à des dysfonctionnements des compartiments et quantification des fuites et des risques pour l'installation, les personnes et l'environnement.

GES : Gaz à Effet de Serre

GIEC (pour IPCC, Intergouvernemental Panel on Climate Change) : Groupe Intergouvernemental d'experts pour l'Etude du Climat créé en 1988 et donc un Groupe de Travail est auteur du Rapport sur le SGC en 2005 (IPCC, 2005).

I/S ou I-S : Interstratifié illite/smectite. Minéral argileux ou solution solide composé par l'accumulation de feuillets illitiques (I) et smectitiques (S) de façon plus ou moins bien ordonnée.

Réservoir : Roche-hôte pour le CO₂ injecté. Plutôt poreuse, elle est soit à dominance carbonatée, soit gréseuse suivant les contextes géologiques considérés.

SGC : Stockage géologique de CO₂

INTRODUCTION GENERALE

LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO₂ (SGC) FACE AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES

CHANGEMENTS CLIMATIQUES ET CONTRIBUTION DE L'ACTIVITE HUMAINE

Depuis plus de 4,5 milliards d'années au sein de l'Univers, la Planète Terre a crû et évolué depuis l'amas de poussière et de gaz qui est à son origine, jusqu'à sa complexité actuelle. Soumise à des bouleversements climatiques majeurs, elle est toujours passée d'états déséquilibrés à des états plus stables au gré des perturbations internes et externes.

Au cours des temps géologiques, des périodes de forte activité volcanique ont été à l'origine d'émissions massives de CO₂. Le CO₂ représente la formes gazeuse du carbone, qui contribua, avec le diazote, à la création de l'atmosphère primitive, mais également des premiers composés organiques terrestres (Miller, 1955).

Le CO₂ gazeux dégagé fut en effet piégé sous forme de carbone organique dans la matière végétale par processus de photosynthèse (à l'origine du carbone fossile: pétrole, charbon, bitume). Il fut aussi piégé sous forme de carbone inorganique suite à la formation de roches sédimentaires et de minéraux carbonatés sur les continents et dans les océans (Berner et al., 1992 ; Perrin et al., 2008).

Constitués au cours des temps géologiques, les réservoirs potentiels de carbone hors atmosphère se situent majoritairement dans les océans (39040 Gt de C dissous, planctoniques et de sédiments/an), mais surtout sous forme de roches carbonatées issues de la fossilisation et sédimentation (7000000 et 30000000 Gt de C respectivement), au fond des océans et sur les continents. Le carbone est présent en moindre quantité dans les matières organiques fossiles (4200 Gt de C), la végétation (650 Gt de C) et la matière carbonatée organique et inorganique des sols (1500 Gt de C) (Figure 1).

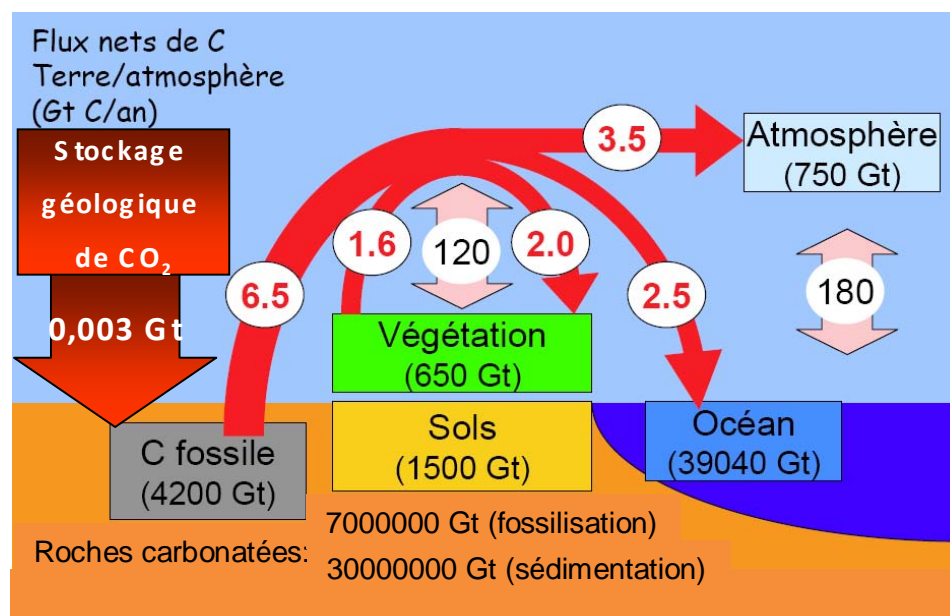


Figure 1 : Cycle global du carbone, stocks et flux nets (en gigatonne de C / an) modifié d'après BRGM, Berner et Berner 1996 et IPCC, 2005 (SGC 10Mt). (1Gt de C = 3,66 Gt de CO₂)

Le carbone est enfin présent dans l'atmosphère sous forme gazeuse et participe au phénomène de l'effet de serre. Phénomène positif pour la Vie depuis plusieurs millions d'années, l'effet de serre a permis en effet de maintenir des températures adaptées au développement des formes de vie humaine, animale et végétale en concentrant des gaz comme le CO₂, le méthane, la vapeur d'eau dans les hautes couches de l'atmosphère évitant la fuite du rayonnement infra-rouge vers l'Espace en le redirigeant vers la surface de la Planète.

Depuis bientôt deux siècles, l'augmentation du CO₂ atmosphérique est croissante. Suite aux deux Révolutions Industrielles successives du XIX^{ème} siècle, les activités humaines sont basées sur une production d'énergie intensive par combustion de matières fossiles. Le charbon puis le pétrole sont devenus les carburants de l'industrie mondiale (6,5 Gt C émis par an). La déforestation s'est également intensifiée (soit au total, 8,1 Gt de C émis par an ou 29,7 Gt de CO₂ émise par an (Figure 1)). Suite à la forte croissance de ces activités au cours des deux derniers siècles, les émissions de CO₂ et d'autres gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique comme le méthane se sont, elles aussi, intensifiées. La Figure 3 de l'Observatoire de Mauna Loa à Hawaï montre les évolutions de la pression partielle de CO₂ atmosphérique depuis 1960.

D'autre part, le constat de l'intensification des déséquilibres thermiques et des épisodes météorologiques dévastateurs sur l'ensemble de la surface du globe appelle à l'analyse scientifique des causes et corrélations possibles avec l'augmentation des émissions de CO₂ anthropiques vers l'atmosphère. La Figure 2 issue des travaux du Groupe Intergouvernemental pour l'Etude du Climat (GIEC) montre les évolutions de température depuis 160 ans, c'est-à-dire depuis les Révolutions Industrielles, jusqu'à aujourd'hui. Les experts du GIEC ainsi que la majorité de la communauté scientifique s'accordent à dire que l'augmentation des émissions de CO₂ et d'autres gaz à effet de serre anthropiques sont directement corrélés à l'augmentation moyenne des températures depuis 1950 sur l'ensemble de la surface terrestre. Ces augmentations de température impliqueraient, par conséquent, l'intensification des épisodes météorologiques (fortes précipitations, ouragans), la fonte des glaces aux pôles et l'augmentation du niveau des océans, la perturbation des saisons et le dérèglement des courants marins et atmosphériques (IPCC, 2007).

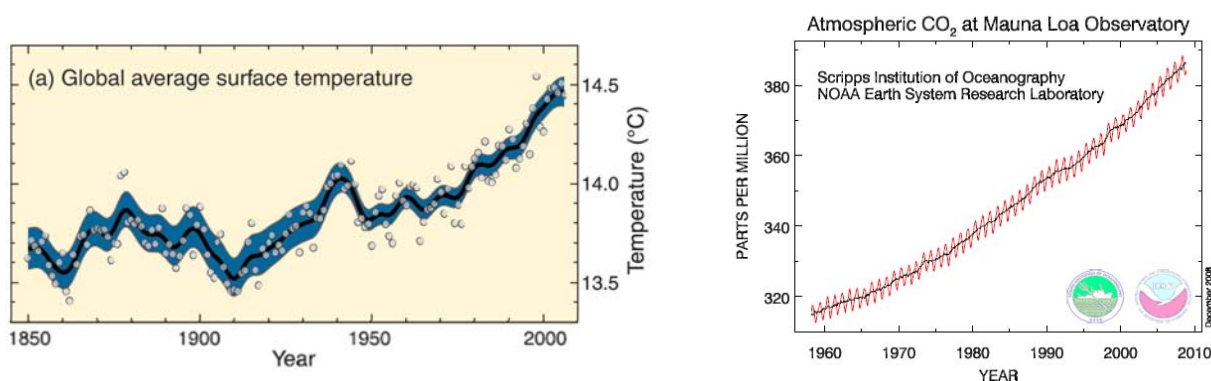


Figure 2: Evolution des températures moyennes au cours des 150 dernières années (GIEC, 2007) ; courbe moyenne en noir, écart-type en bleu

Figure 3: Evolution de la pression partielle de CO₂ atmosphérique mesurée depuis mars 1958 par l'Observatoire de Mauna Loa à Hawaii, NOAA/ESRL ; courbe moyenne en noir et valeurs mesurées en rouge (Tans, 2008).

A la remise en cause statistique de la courbe des températures sur six cents ans, dite « en crosse de hockey » de Mann et al. (1998), qui omettait le réchauffement planétaire à l'ère médiévale, succèdent surtout depuis quelques années, la mise en doute par la communauté scientifique, de l'effet de serre et des émissions anthropiques de CO₂ comme origines du réchauffement climatique global. Oleg Sorokhtin, scientifique et expert en climat à l'Académie des Sciences russe, prévoit même un refroidissement climatique (Sorokhtin, 2008), dû à la diminution de l'activité solaire principalement. La diminution du CO₂ atmosphérique aurait comme seule influence majeure la réduction de l'intensité des tempêtes, ouragans et tornades formés dans les hautes couches de l'atmosphère.

Cependant, les mesures prises par les Etats aux niveaux national (Grenelle de l'Environnement en France) européen (Programme Européen sur le Changement Climatique – PECC) et international (Création du GIEC, Protocole de Kyoto 2005-2012 et Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques - CCNUCC, Conférence de Copenhague 2009) suivent jusqu'à maintenant l'hypothèse d'un réchauffement climatique accentué par les émissions anthropiques de GES. Les concentrations enregistrées en CO₂ atmosphérique dépassent les scénarios les plus pénalisants du GIEC. Elles atteignent 0,0386% (386 ppm) en 2009 (Tans, 2008) au lieu de 0,0280% (280 ppm) à l'aire préindustrielle, soit près de 40% d'augmentation (IPCC, 2007).

Dans les prochaines décennies, le monde devra faire face au développement de pays émergents à forte pression démographique. Ces Etats seront d'importants demandeurs d'énergie et de technologies industrielles produites essentiellement à partir de combustion de matières carbonées fossiles peu coûteuses comme le charbon.

Les deux voies naturelles de séquestration de CO₂ sous forme de carbone organique issu de la photosynthèse et sous forme de carbone inorganique issu du piégeage physico-chimique en formations géologiques profondes représentent les deux solutions majeures à portée humaine et envisagées à l'échelle internationale pour un piégeage stable et à long terme du carbone potentiellement émis.

LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO₂ (SGC) : UNE SOLUTION ENVIRONNEMENTALE ET ECONOMIQUE ?

Le captage, le transport et le stockage géologique du CO₂ (**CCGS** pour **CO₂ Capture and Geological Storage**) est une des solutions à court et moyen terme permettant de réduire les émissions industrielles de CO₂ et d'autres GES vers l'atmosphère en les stockant sur des périodes de 100 à 10000 ans. Cette technique s'ajoute à un ensemble de solutions envisagées pour éviter un réchauffement climatique supérieur à 2°C comme l'efficacité énergétique, l'augmentation énergies renouvelables et la remise en cause du mode de consommation.

Déployé à l'échelle industrielle en s'appliquant à proximité des sites industriels sources d'émissions (centrales thermiques à charbon et hydrocarbures, raffineries d'hydrocarbures, cimenteries, sidérurgies), le CCGS ne réduit pas la concentration en GES déjà présents dans l'atmosphère, mais permet cependant d'éviter de nouvelles émissions importantes venant des activités industrielles intensives.

Cette technique se décompose en trois étapes: la séparation et le captage du CO₂ au niveau de l'industrie émettrice, le transport sous forme supercritique et son injection dans différentes formations géologiques de réservoirs susceptibles de stocker plusieurs millions de tonnes de CO₂ sur le long terme (10000 ans).

Les aquifères salins (Figure 4; n°3-a et 3-b), les réservoirs d'hydrocarbures (pétrole et gaz) épuisés (Figure 4; n° 1) et producteurs (Figure 4; n° 2) et les veines de charbon (Figure 4; n°4) représentent les quatre grands types de réservoirs géologiques possibles de CO₂. Le

stockage dans des formations de basalte est aussi à l'étude. Ces stockages sont donc, soient continentaux (on-shore), soient océaniques (off-shore).

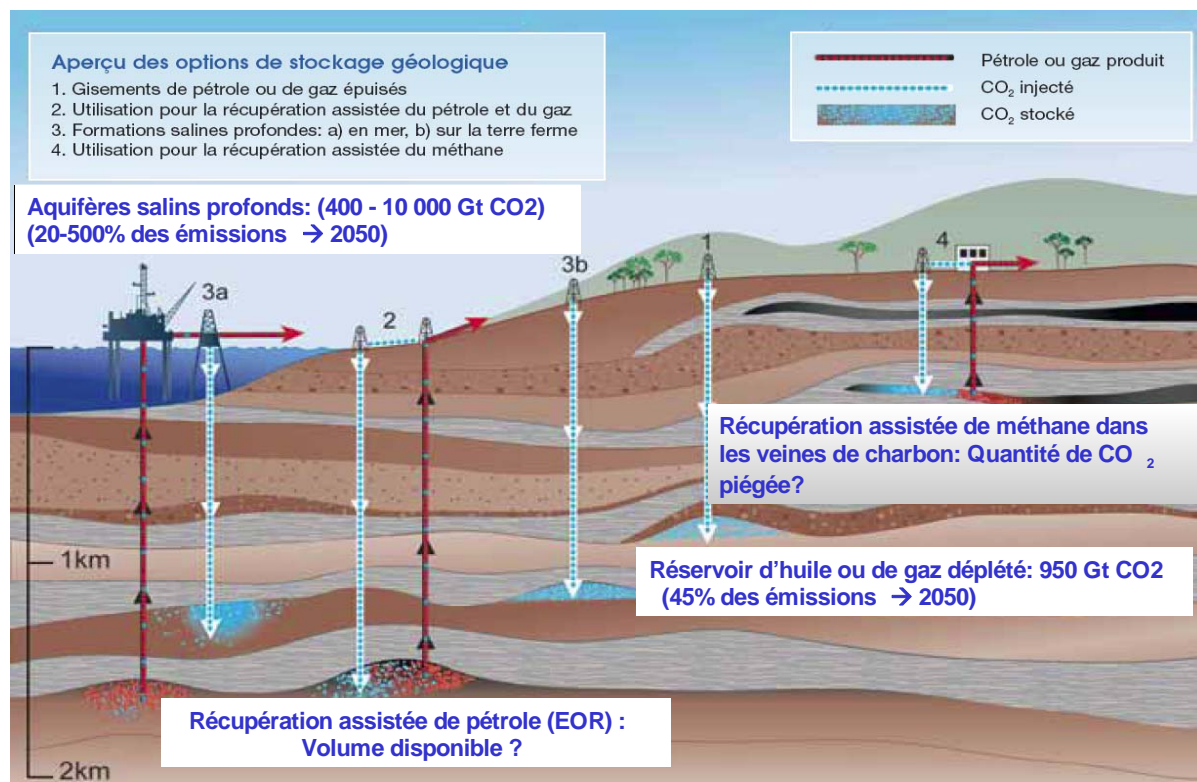


Figure 4: Le stockage géologique de CO₂ (SGC), les réservoirs potentiels et leurs capacités théoriques (modifiée d'après IPCC, 2005 et Bradshaw, 2007)

Ces réservoirs ont des capacités théoriques de stockage de CO₂ gigantesques qui représentent plusieurs fois les émissions anthropiques actuelles (29,7 Gt de CO₂/an) jusqu'à 2050. Cependant, ces capacités demeurent théoriques en ne considérant pas la performance (volume disponible) et surtout la sûreté réelle de tels réservoirs (risques liés aux formations de couvertures et aux puits existants).

Au-delà de l'aspect purement écologique, le captage et le stockage géologique du CO₂ est une aubaine économique pour les firmes pétrolières et gazières souhaitant le mettre en place et l'exploiter. L'atout majeur du stockage géologique en réservoirs profonds d'hydrocarbures (pétrole et gaz) est la récupération assistée de pétrole et de gaz (EOR et EGR respectivement) lors de l'injection par effet piston (GIEC, 2005 ; Figure 4; n°2). Des réservoirs peu productifs redeviennent intéressants économiquement grâce à l'injection de CO₂ et la production consécutive d'hydrocarbures.

Autre valorisation de ce concept, le système d'échange de quotas d'émission (SCEQE). Des pays peu émetteurs peuvent vendre leurs crédits d'émissions à d'autres Etats plus pollueurs. A terme, des industries émettrices de CO₂ pourront par exemple acheter les crédits voire les « droits d'émissions » d'entreprises gérant un site de stockage de CO₂.

Cependant, le stockage dans des aquifères salins ou des réservoirs épuisés demeure encore peu rentable pour les exploitants. Le prix actuel du processus complet de CCGS atteint 40€/par tonne de CO₂ stockée, le coût de l'étape de captage étant le plus lourd.

Depuis sa réunion de juillet 2008 au Japon, le G8+20 envisage donc le soutien à la sélection de 20 sites pilotes mondiaux de stockage géologique de CO₂ faisant preuve à la fois de performances de stockage jamais encore atteintes mais aussi de sûreté face aux risques de fuites potentielles. L'Agence Internationale de l'Energie estime que 20 milliards de dollars sont nécessaires pour l'essor du CCGS à l'échelle mondiale.

L'ensemble des sites pilotes de stockage en réservoirs d'hydrocarbures (Weyburn, Bahia), en aquifères salins (Sleipner, In Salah) ne permettent d'atteindre qu'une dizaine de millions de tonnes de CO₂ stockées. Le challenge sera alors de multiplier ce résultat par un facteur 100 dans la prochaine décennie pour arriver à des sites de stockage approuvés par les experts (future Agence Internationale du SGC) de quelques centaines de millions de tonnes de CO₂ et avoir enfin un impact significatif de diminution de l'empreinte anthropique actuelle sur le cycle du carbone et les équilibres terrestres (Figure 1).

Le défi est donc double pour les acteurs du stockage géologique de CO₂ :

- Optimiser la performance du stockage pour atteindre des volumes de CO₂ injectés et piégés en réservoirs de l'ordre de la centaine de millions de tonnes.
- Garantir la sûreté du piégeage du CO₂ dans le réservoir pendant plusieurs milliers d'années.

LES COMPOSANTES GEOLOGIQUES ET TECHNOLOGIQUES DU DISPOSITIF DE SGC

Les trois étapes du SGC, captage, transport, stockage, constituent trois grands domaines distincts de R&D pour le monde scientifique et industriel. Si les plus grands défis technologiques résident dans la conceptualisation de dispositifs de captage rentables à l'échelle industrielle, c'est dans l'étape de stockage que demeurent assurément les plus grands défis scientifiques, notamment dans la modélisation et le couplage des processus biogéochimiques et géomécaniques. A plus de 800 mètres de profondeur, des interactions multiphasiques ont lieu entre roches, solutions de fond et CO₂ supercritique. Des hydrocarbures (gaz et huile) ainsi que des impuretés d'injection (O₂, H₂S, NO₂, SO₂...) peuvent également entrer dans le jeu géochimique, hydrogéologique et géomécanique du système perturbé. Ces interactions s'opèrent dans trois compartiments majeurs (Figure 5) :

- **Le réservoir**, formation géologique poreuse dans laquelle le CO₂ est directement injecté, passe sous forme supercritique en formant une bulle pour ensuite migrer latéralement et verticalement ;
- **Les puits** d'injection, de production et abandonnés, formés de couches d'acier et de ciment ;
- **La couverture**, formation géologique très peu perméable où la migration verticale de CO₂ est limitée voire stoppée naturellement.

Au cours de l'injection, puis du stockage à long terme de CO₂ supercritique dans la formation de réservoir, des piégeages physiques et géochimiques du fluide s'opèrent (IPCC, 2005):

- **Le piégeage structural**, par rétention du CO₂ supercritique dans l'espace poral par les forces capillaires et à l'interface de niveaux géologiques hétérogènes.
- **Le piégeage géochimique par dissolution** du CO₂ supercritique dans la solution de réservoir, l'augmentation de la densité de la solution acidifiée et sa migration vers les niveaux les plus profonds du réservoir.
- **Le piégeage minéral** par précipitation de minéraux carbonatés suite à la formation d'ions carbonates et bicarbonates, issus de la dissolution du CO₂, et à la présence de cations.

Les puits présentent également une réactivité particulière liée à la présence de ciment et matériaux riches en fer en interaction avec la solution acidifiée.

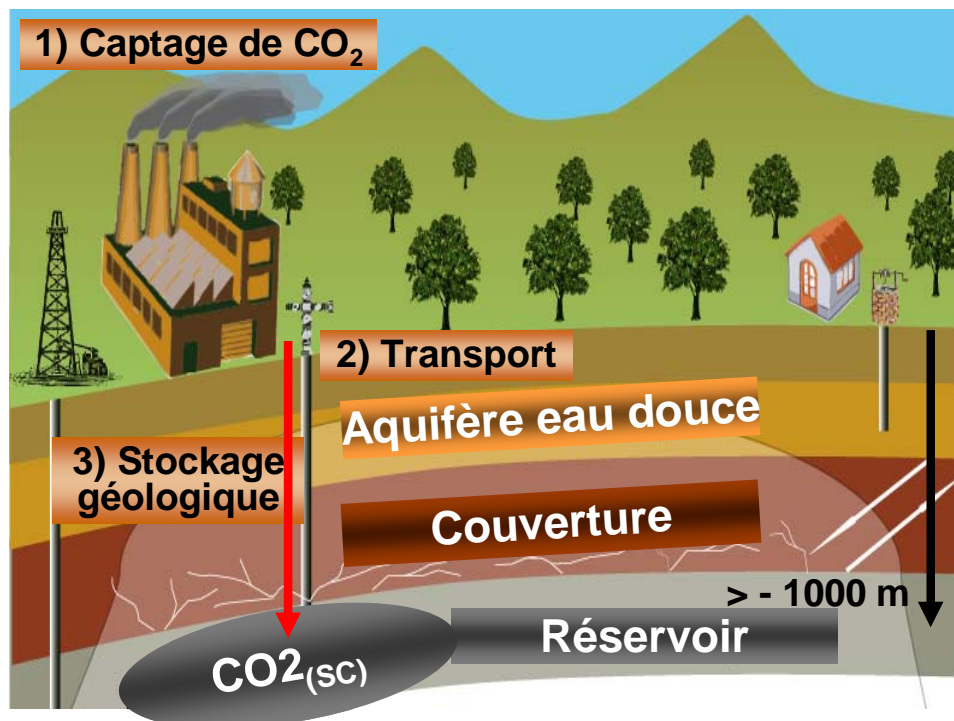


Figure 5 : Schéma du système géochimique de stockage géologique de CO₂ (SGC)

Dans cette thèse, les travaux portent sur les couvertures en conditions de SGC. Ces formations offrent également une importante capacité de piégeage structural et chimique de par leurs propriétés et leur composition. Elles présentent une réactivité particulière lors de l'intrication avec le CO₂ supercritique et la solution acidifiée.

Des expériences et des modélisations sont réalisées en tenant compte de leur complexité minéralogique et du rôle particulier joué par la fraction argileuse. D'autre part, les travaux présentés ici s'inscrivent dans une démarche globale d'évaluation de performance et de sûreté du SGC en se concentrant sur le compartiment « Couverture ».

LES ROCHES DE COUVERTURES ARGILEUSES

Un niveau géologique est qualifié de formation de « couverture géologique » dès qu'il joue le rôle de barrière physique, voire chimique, face à la migration de fluides (gaz, liquides, fluides supercritiques, radionucléides) vers des niveaux géologiques supérieurs. Cette thèse se focalise sur la réactivité des couvertures argileuses en conditions de SGC. Tout comme le réservoir et le puits, la couverture présente des fonctions de confinement et de scellement reposant sur ses propriétés intrinsèques.

DEFINITION

La couverture géologique d'un système de stockage est classiquement une roche enrichie en matériaux argileux ou évaporitiques (halite ou anhydrite) sus-jacente au réservoir qui y emprisonne le fluide réactif. Dans le cas du stockage géologique de CO₂, la couverture assure le piégeage physique, voire chimique du CO₂ en bloquant sa remontée (IPCC, 2005).

FONCTIONS DES COUVERTURES POUR LE SGC

L'exposé des fonctions de ces formations géologiques est une étape importante de l'évaluation de performance et de sûreté de l'ensemble d'un site de SGC.

Chaque compartiment (réservoir, couverture, puits, formations sus-jacentes à la couverture, formations sous-jacentes au réservoir) du système doit être décrit, le plus exhaustivement possible, comme cela a pu être fait pour l'étude du stockage géologique des déchets radioactifs. Cette description s'appuie notamment sur des caractérisations géologiques de terrain, des caractérisations sismiques (étude de l'homogénéité, de l'épaisseur, des réseaux de fractures et de failles des formations), des caractérisations géochimiques, géomécaniques, géophysiques en laboratoire suite aux prélèvements de carottes de forage (Figure 6). Des études de vieillissement de chacune de ces formations en conditions de SGC (ex : 80°C ; pCO_{2(SC)} = 150 bars comme cela est réalisé dans le chapitre 1) sont complémentaires de ces caractérisations des formations rocheuses initiales mais s'insèrent également dans l'évaluation globale de performance et de sûreté (Figure 6, partie bleue).

Pour le GIEC, (IPCC, 2005), une couverture est une couche géologique riche en argiles (mudstone) peu perméable qui scelle le stockage en complément du rôle de piégeage du réservoir. Pour Chiquet et al. (2007), la couverture empêche ou au moins retarde sur plusieurs milliers d'années la fuite de CO₂.

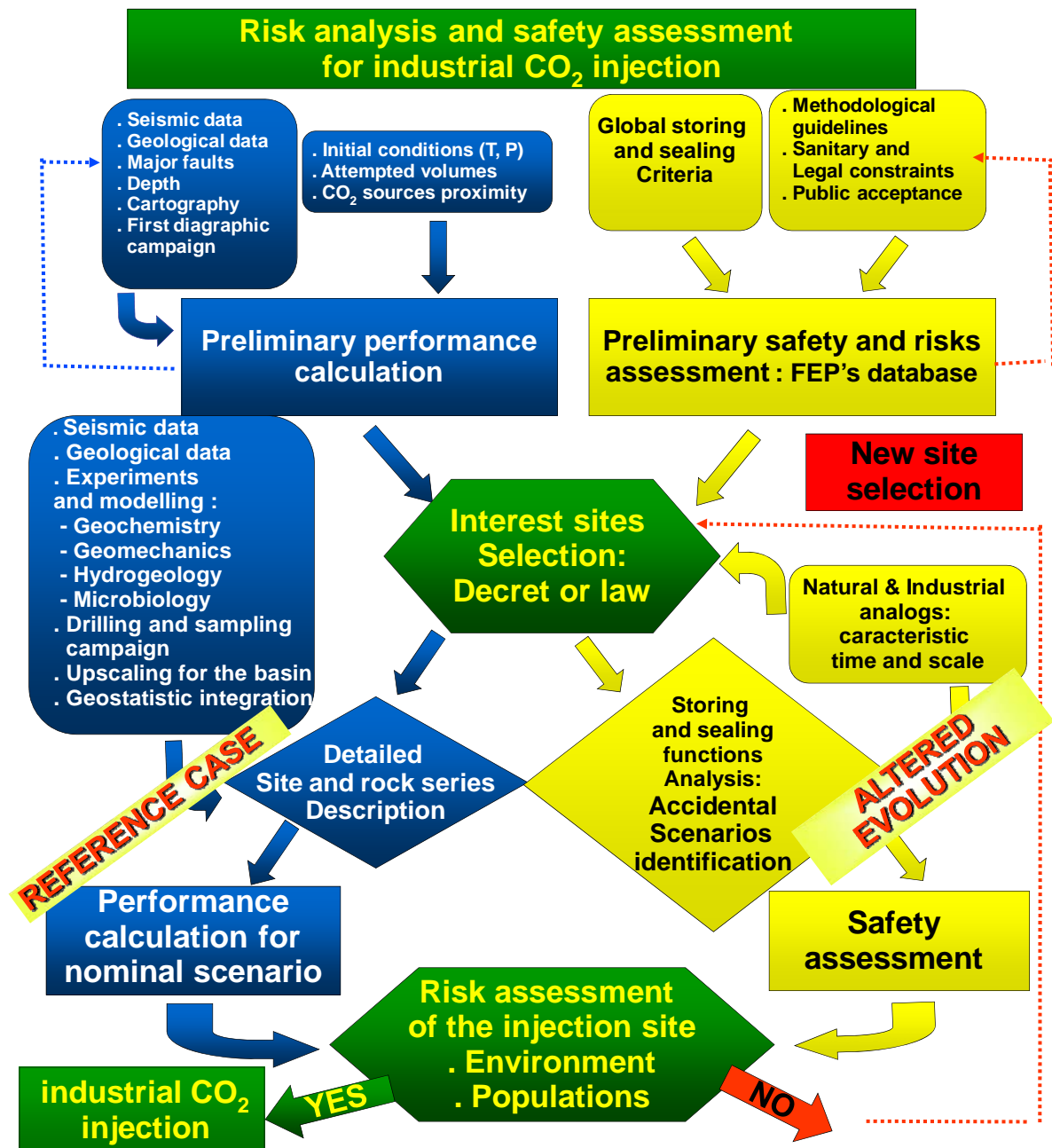


Figure 6: Schéma général des étapes d'une évaluation de performance et de sûreté (Bildstein et al., 2009)

La démarche d'évaluation de performance et de sûreté du SGC, proposée par Bildstein et al. (2009) exposée à la figure 6, attribue aux couvertures argileuses de site de SGC la fonction de confinement du CO₂ dans le réservoir de par leur faible perméabilité. Cette démarche leur attribue aussi la fonction de scellement du stockage à long terme, soit une intégrité géomécanique, géophysique mais aussi géochimique face à la migration et aux interactions potentielles du CO₂ avec les couvertures (figure 6, partie jaune).

La couverture possède alors la fonction de barrière physique (hydrogéologie, géomécanique) et la fonction de barrière chimique (géochimie).

PROPRIETES DES COUVERTURES

Les propriétés des couvertures argileuses sont étroitement liées à celles de leur constituant principal que sont les argiles. Les fonctions de confinement et de scellement et donc de barrière physique et chimique reposent sur ces propriétés.

Continuité

Les propriétés géométriques de la formation argileuse de couverture sont décisives pour le choix de site de stockage. La continuité de la formation est un point important pour l'intégrité du stockage à long terme, évitant la connectivité entre la formation de réservoir et des formations sus-jacentes à la couverture (autres réservoirs, aquifères d'eau douce).

Epaisseur

L'épaisseur (de la dizaine à la centaine de mètres) de la formation est aussi un point important pour s'affranchir de la possibilité de la migration du fluide réactif par diffusion verticale hors de la formation de confinement à long terme.

Homogénéité

L'homogénéité de composition de la formation est aussi un point critique à évaluer pour garantir une composition minimale en minéraux argileux et la faible réactivité du système directement liée à sa faible perméabilité initiale et à une ouverture de porosité réduite consécutive au transport réactif du CO₂.

Plasticité

Les réseaux de fissures et fractures initialement présents dans les formations géologiques représentent des chemins préférentiels d'écoulement d'huile, de gaz et potentiellement, de CO₂. Cependant, la composition majoritairement argileuse des couvertures limite l'abondance de ces chemins préférentiels d'écoulement de fluides. En effet, ces minéraux leur confèrent des propriétés plastiques importantes comme une bonne élasticité et une bonne capacité de dilatation particulièrement recherchées pour la limitation des effets des contraintes géomécaniques liées à l'injection de CO₂ (création ou réouverture de fissures et fractures). Cette propriété géomécanique de dilatation des formations argileuses est aussi appelée « self-sealing ».

Faible perméabilité

Dans le stockage géologique des déchets radioactifs, l'Agence Nationale de Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) a fait le choix de placer son laboratoire souterrain de Bure (Meuse-Haute Marne) au sein du niveau argileux du Callovo-Oxfordien du Bassin de Paris (ANDRA, 2005).

L'ANDRA souhaite ainsi réaliser l'étude de faisabilité du stockage géologique des déchets de haute activité à vie longue (HAVL).

Ce site a été choisi pour les propriétés inhérentes aux formations argileuses comme leur faible perméabilité. Un fluide enrichi en radionucléides (voie principal de fuite de la radioactivité) ne pourrait alors migrer à court terme dans la formation argileuse puis hors de

cette formation pour ensuite contaminer les niveaux supérieurs jusqu'à la surface (ANDRA, 2005).

Dans le milieu pétrolier ou gazier, la présence d'une couverture argileuse au dessus du réservoir d'huile ou de gaz implique un bon confinement de l'hydrocarbure recherché. Cette couverture peut être composée de montmorillonites (smectite) et se caractérise par une faible perméabilité (Djevanshir, 1987).

Lors de la récupération assistée de pétrole (EOR) par de l'eau ou du CO₂, la couverture limite la migration verticale du fluide pour une meilleure efficacité du processus de pompage (Sarkisyan, 1972).

Rétention d'éléments chimiques

Les couvertures possèdent aussi des propriétés géochimiques intrinsèques qui favorisent la rétention de polluants et leur stabilité à long terme. Dans le cadre des études menées sur le stockage géologique des déchets radioactifs, les couvertures argileuses ont aussi été choisies comme formation hôte de par leurs propriétés de rétention et de sorption des radionucléides (césium) et des produits de corrosion (fer) des conteneurs de déchets. Dans certains concepts de stockage géologique, une couche intermédiaire en bentonite, appelée barrière ouvragée, entre les colis et la formation hôte (argilite) complétera et assurera l'intégrité géochimique du système et donc sa faible réactivité à long terme (Jullien et al., 2005).

Pression d'entrée capillaire élevée

Les travaux de Chiquet et al. (2007) montrent que les couvertures présentent une forte pression d'entrée par mesure de la tension interfaciale (IFT) du mélange CO₂/Eau en contact avec la formation argileuse. Cette forte pression d'entrée capillaire implique donc une limitation physique forte face à la migration du fluide acide vers les horizons supérieurs.

CONTEXTES GEOLOGIQUES

Il est important de distinguer les contextes géologiques gréseux des contextes géologiques carbonatés pour différencier les systèmes réservoirs/couvertures, leur réactivité propre et les phénoménologies impliquées. Dans le cadre de projets internationaux d'injection de CO₂, ces deux contextes sont envisagés et étudiés (Tableau 1). Les sites pilotes de Sleipner (Mer du Nord – Norvège), In Salah (Sahara – Algérie) et Weyburn (Regina – Canada) présentent des couvertures riches en argiles confirmant l'intérêt majoritaire des exploitants industriels pour ce type de formations de scellement du stockage de CO₂.

Tableau 1: Réservoirs et couvertures de 3 sites pilotes de stockage de CO₂ (IPCC, 2005; Friedmann, 2007)

| Site | Type de stockage | Roche de couverture | Roche de réservoir | Caractéristiques du réservoir |
|----------|-------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Sleipner | Aquifère | Shale | Grès | très poreux et perméable |
| In Salah | Réservoir déplété | Mudstone | Grès | peu poreux et perméable, fracturé |
| Weyburn | EOR | Shale + Anhydrite | Carbonates | riche en pétrole, fracturé |

La composition minéralogique des couvertures varie suivant les contextes géologiques considérés (gréseux ou carbonatés). Elles peuvent être exclusivement salines. Dans le cas des grands sites de SGC en activité ou en projet, elles sont formées majoritairement d'argiles et le plus souvent de quartz, carbonates et autres minéraux accessoires (oxydes de fer, feldspaths, gypse, pyrite). Suivant leur enrichissement en carbonates et de leur degré de diagenèse, on parle de marnes (plus carbonatées) ou d'argilites (plus argileuses).

Dans ce travail de thèse, des échantillons de roches de ces deux contextes géologiques ont été étudiés (Partie 1 – Chapitres 1 et 2), permettant ainsi de juger de l'importance des phases carbonatées dans la réactivité relative du système. A terme, un seuil minimum de minéraux carbonatés et argileux dans la couverture pourraient être déterminé quelque soit le contexte géologique et permettraient d'assurer les fonctions de barrière physique et chimique face au CO₂.

LES FLUIDES DU SYSTEME EAU / CO₂

Les roches de réservoir et de couverture sont naturellement parcourues par des solutions interstitielles caractéristiques qui sont, la plupart du temps, équilibrées avec la composition minéralogique de la roche hôte et avec la physico-chimie du système (température, pression, pH, redox, force ionique). Lors de l'injection, diverses phases enrichies en CO₂ se forment et interagissent avec le système initial Roche/Eau. Chronologiquement, les premières perturbations ont lieu dans le réservoir. Cependant, suivant la géométrie du système, la pression d'injection, la nature du réservoir et la durée considérée, certaines de ces phases riches en CO₂ peuvent atteindre la couverture, provoquant des réactions géochimiques et géophysiques diverses.

LE CO₂ SUPERCRITIQUE

Lors de son injection à plus de 1000 mètres de profondeur, le CO₂ atteint le réservoir sous un état supercritique. Par définition, un fluide supercritique a dépassé son point critique (Figure 7 : 37°C ; 73 bars pour le CO₂) et n'est ni liquide, ni gazeux. A l'état supercritique, la densité du CO₂ ne représente alors que 50 à 80 % de celle de la solution saline initialement présente dans le réservoir (IPCC, 2005). Le volume occupé diminue considérablement par rapport à son état en surface. La densité s'accroît donc avec la profondeur (Figure 8). Il possède également une diffusivité dans le milieu poreux de réservoir proche de celle de sa phase gazeuse ainsi qu'une faible viscosité inférieure à celle des liquides mais une densité proche de celle des liquides (IPCC, 2005).

Pour optimiser l'injectivité du CO₂ dans la formation de réservoir et la capacité globale de stockage, les exploitants de sites de stockage géologique de CO₂ recherchent donc à dépasser le point critique lors de l'injection de CO₂ et atteindre la phase supercritique. Ils déterminent alors la profondeur minimum à laquelle le gradient thermique et la pression de fond sont assez élevés pour dépasser 37°C et 73 bars respectivement.

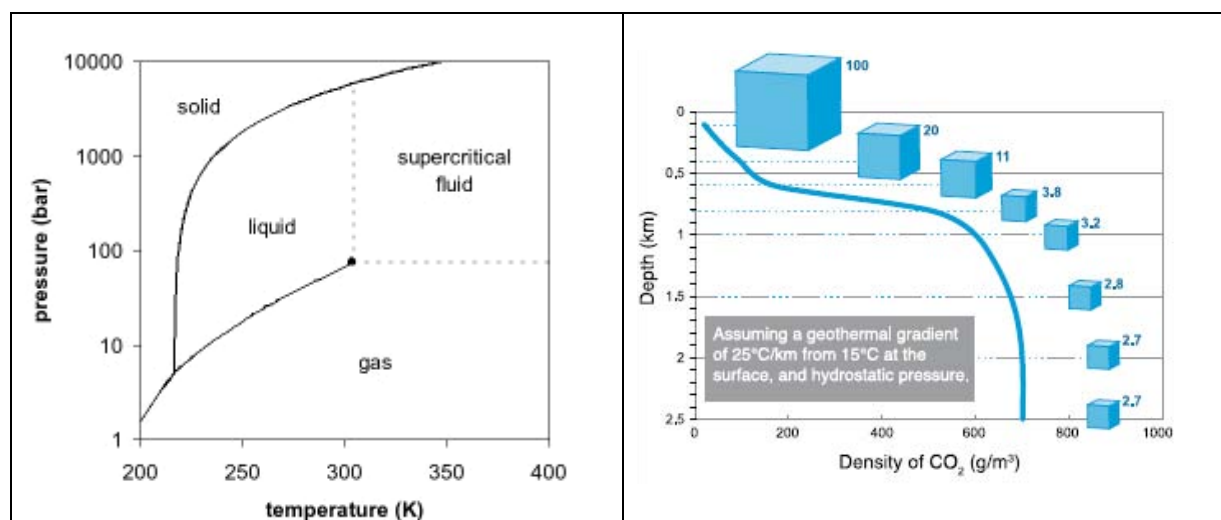


Figure 7: Diagramme de phases du CO₂

Figure 8: Variation de la densité de CO₂ en fonction de la profondeur, de la pression hydrostatique et du gradient géothermique de 25°C / km à partir de 15°C en surface (IPCC, 2005)

Bien connu du milieu hospitalier et industriel, le CO₂ supercritique est un très bon solvant de l'eau. Il a donc un effet desséchant sur les systèmes hydratés. Il est utilisé dans les activités de désinfection car il détruit rapidement les corps aqueux cellulaires de microorganismes. Injecté dans le réservoir, le CO_{2(SC)} dissout l'eau interstitielle proche du puits. Ce qui est à l'origine de la précipitation de minéraux évaporitiques comme l'halite et l'anhydrite dans la zone dite « proche-puits ». Ceci provoque des fermetures de porosité du réservoir et donc des réductions de l'injectivité (André et al. 2007, Muller et al., 2009). Cette propriété de solvant joue également un rôle non négligeable sur l'altération de la matière organique présente (Okamoto et al., 2005), sur la structure des hydrocarbures et aussi dans des transformations structurales de minéraux hydratés comme le gypse (transformation en anhydrite) ou les argiles.

Lors de l'injection, la bulle de CO₂ formée, migre latéralement puis vers le toit du réservoir sous l'effet de la Poussée d'Archimède et des différences de densité (Figure 5). D'autres auteurs parlent de « forces flottantes » (buoyancy forces), dues à la différence de densité entre le CO₂ plus léger et la solution saline interstitielle plus lourde (Bromhal et al., 2006; André et al., 2007).

Une fois injecté, la distribution du CO_{2(SC)} dans le réservoir dépend de nombreux paramètres comme le débit d'injection, la perméabilité et de l'épaisseur de la roche réservoir hétérogène ainsi que des gradients hydrauliques (IPCC, 2005). Il est partiellement piégé par les forces capillaires appliquées par la roche de réservoir, ce qui représente la première voie de piégeage.

DISSOLUTION DU CO₂ ET ACIDIFICATION DU SYSTEME

Une fois injecté, le CO₂ migre dans le réservoir sous forme supercritique. Puis, il se dissout dans la solution interstitielle de réservoir, sous la forme hydratée CO_{2(aq)}, puis réagit avec l'eau pour former l'acide carbonique H₂CO₃. C'est la deuxième voie de piégeage du fluide supercritique. Cet acide se dissocie en protons H⁺ et ion bicarbonate HCO₃⁻ (Équation 2), suite à l'interaction avec la solution de réservoir (pH initial > 6,00).

Équation 1: $\text{CO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ pKa1 = 3,58 et pKa2 = 6,37 (à 25°C)

Équation 2: $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$ pKa3 = 10,3 (à 25°C)

Suivant l'acidité et l'alcalinité initiales du système (Figure 9), l'espèce prédominante dans le réservoir varie. Cependant l'acide carbonique (pH < 6,37 ;Équation 1) demeure l'espèce dominante avec l'ion bicarbonate (6,37 < pH < 10,30 ;Équation 1 et Équation 2).

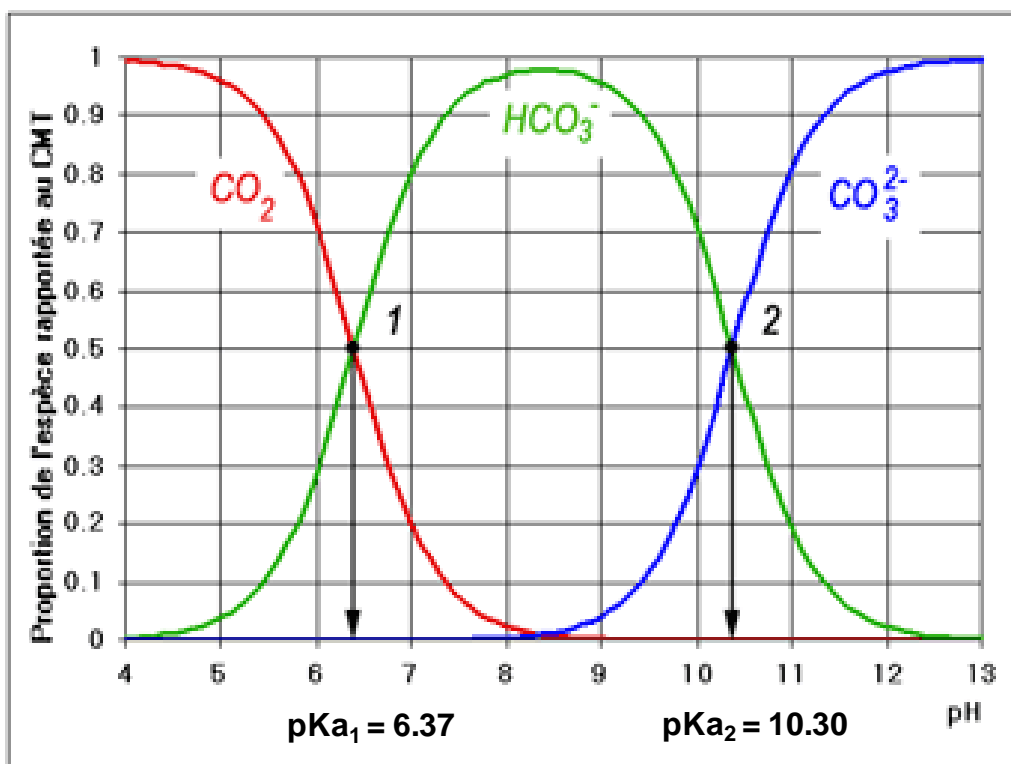


Figure 9 : Diagrammes de prédominance des espèces carbonatées dans l'eau à 25°C

Dans les aquifères salins, la grande quantité de solution saline assure une dissolution efficace de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$. Le CO_2 dissous est alors véhiculé au gré des écoulements des fluides initialement présents. Cette migration dépend également du pendage des formations (André et al., 2007). Dans les réservoirs naturels de pétrole et de gaz, il se dissout aussi dans la solution interstitielle.

A l'échelle de bassin de stockage, les premières simulations montrent que la totalité du CO_2 injecté ne sera dissoute qu'au bout de plusieurs siècles (Mcpherson & Cole, 2000; Ennis-King & Paterson, 2007). Les modélisations de Doughty et al. (2001; 2003) montrent que plus de 30% du CO_2 injecté se dissout au bout d'une dizaine d'années dans le réservoir.

Les travaux de Duan et al., 2003; Duan & Sun, 2003; Duan et al., 2006a; Duan et al., 2006b; Duan & Zhang, 2006 donnent la solubilité du CO_2 en fonction de la température, de la pression et de la salinité de la solution. Cette solubilité diminue lors d'une augmentation de la température ou de la salinité. Dans les conditions de notre étude à 80°C, 150 bars de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ et une salinité de 0,56 mol de NaCl /kg de solution (cas de la solution complexe V2 ; partie 2) la solubilité du CO_2 est de 0,9847 mol/kg de solution.

Suite à la dissolution du CO_2 , la solution gagne en densité et replonge vers les niveaux inférieurs de la formation de réservoir (Lindeberg et Wessel-Berg, 1997).

Issu du transport réactif au sein du réservoir, un fluide acide, enrichi en éléments constitutifs de la minéralogie du réservoir et en carbonates dissous, entre en interaction avec la formation de couverture.

Lors de la dissolution du CO₂ dans les réservoirs carbonatés et silicatés (riches à plus de 50% en minéraux carbonatés), la libération de protons H⁺ en solution acidifie la solution interstitielle jusqu'à pH 3 d'après les modélisations de Armitage et al. (2007) et pH 3,6 pour André et al. (2007). Les travaux de modélisation intégrée présentés dans la Partie 3 de cette thèse prédisent un pH de 3,38. Les premières réactions de dissolution s'opèrent les premiers jours pour les minéraux carbonatés (fortes cinétiques de dissolution) avec notamment des dissolutions de calcite (Équation 3), dolomite/ankérite (Équation 4), sidérite (Équation 5) qui sont des minéraux riches en Ca, Mg, Fe (Emberley et al., 2004; IPCC, 2005 ;Armitage et al., 2007) :

Équation 3 (calcite) : $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

Équation 4 (dolomite) : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$

Équation 5 (sidérite) : $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

A plus long terme, l'acidification de la solution de réservoir provoque la dissolution des minéraux silicatés libérant des cations monovalents (Na⁺, K⁺), bivalents (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺) ou multivalents (Al³⁺, Si⁴⁺). Ces dissolutions complètes peuvent prendre plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'années (IPCC, 2005).

Les minéraux carbonatés sont donc les premières phases solides à être dissoutes dans la solution saline de réservoir. Leur rôle de tampon d'acidité des systèmes géochimiques de réservoir puis de couverture à court terme est complémentaire du rôle potentiel joué par les minéraux argileux à plus long terme.

Cependant, les travaux de modélisations de la réactivité du réservoir et de la couverture à long terme montrent que ce sont surtout les précipitations de minéraux carbonatés qui jouent le rôle essentiel de piégeage minéral pour une séquestration géologique du CO₂ à long terme (10 000 ans).

Ces travaux de thèse présentés se concentrent sur la réactivité des minéraux argileux et discutent le piégeage minéral lié à la précipitation de minéraux carbonatés dans la couverture.

LES MINERAUX ARGILEUX: DEFINITIONS ET PROPRIETES

DEFINITIONS DES ARGILES

Jamais un matériau naturel tant étudié, utilisé, modifié, transformé par l'Homme depuis des milliers d'années n'est resté aussi mystérieux, surprenant et même mystique que le sont les argiles. De l'Origine de la Vie sur Terre aux premières poteries (- 35 000 ans), des premiers supports de l'écriture cunéiforme en Mésopotamie (- 3 300 ans) à la Cité iranienne de Bam (- 2 900 ans), de la vinification chez les Romains aux polymères nanométriques (Serhatkulu et al., 2006), les argiles composent nos maisons et leurs peintures, nos aliments et médicaments, nos supports d'écriture et de lecture comme ce manuscrit (kaolins pour la blancheur et la douceur). Compactées, elles permettent l'enfouissement de nos déchets quotidiens. Associées à d'autres minéraux, elles se présentent comme des barrières géologiques naturelles face à la migration du CO₂ ou de radionucléides stockés en couches profondes.

Les argiles peuvent être définies de trois manières différentes (Cases, 2007) :

- la fraction minérale inférieure à 2 µm du point de vue granulométrique ;
- les silicates en feuillets riches en Al, Fe et Mg du point de vue géochimique ;
- une matière pâteuse avec 20% d'eau utilisée pour le génie civil et la poterie.

Dans notre étude, seules les fractions fines inférieures à 2 µm de deux matériaux de référence, considérées comme les fractions argileuses, ont été étudiées (définition 1).

Dans le cycle géochimique global, les argiles sont issues de l'hydrolyse des silicates et de leur dissolution par les eaux superficielles acidifiées enrichies en CO₂. Les travaux de Lagache (1965) relevaient d'ailleurs que la pCO₂ ainsi que la température (100-200°C) et la pression (0-20 bars) avaient un impact significatif sur la dissolution des minéraux silicatés. Les espèces dissoutes pouvant alors précipiter sous forme d'argiles à la surface des minéraux altérés. Argiles et CO₂ sont donc fortement liés dans les cycles géochimiques globaux depuis des millions d'années.

Finalement, Dextreit (1957) donne cette vision poétique de l'Argile : « l'Argile est une substance vivante, pourvue de cette intelligence de la Nature. Elle agit avec discernement. Plus elle a été exposée au soleil, à l'air, à l'eau, plus elle est active. C'est une leçon de l'expérimentation. C'est aussi ce qui permet de prêter à l'argile la propriété d'absorber et d'emmagasiner une notable partie de l'énergie des autres éléments, ses particules infiniment petites constituant autant de condensateurs capables de libérer l'énergie retenue à l'appel d'un pôle contraire ».

CRISTALLOCHIMIE GENERALE DES ARGILES

Depuis les formations de couverture en couches géologiques profondes pour le stockage du CO₂ ou des déchets radioactifs jusque dans les sols, les minéraux argileux présentent une structure en feuillets et sont riches en silicium et oxygène. Ils font donc partie de la famille des phyllosilicates (grec « phullon » : feuille ; latin « silis » : silex).

Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de couches tétraédriques (T) principalement siliceuses, de couches octaédriques (O) principalement alumineuses et d'un espace interfoliaire (EI), interface entre deux feuillets (Figure 10).

La couche tétraédrique est formée par deux plans d'atomes d'oxygène et contient un atome de silicium en coordinence IV. Dans le tétraèdre, chaque atome de silicium est entouré par 4 oxygènes. Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène. Ceux-ci sont appelés oxygènes basaux ou de la surface basale. L'arrangement de ces oxygènes basaux conduit à la formation de cavités hexagonales. A l'opposé de la surface basale, on trouve les oxygènes apicaux. Ceux-ci sont partagés entre le silicium tétraédrique et un cation en position octaédrique. Ils établissent une liaison forte entre les octaèdres et les tétraèdres.

Une substitution du silicium par un atome d'aluminium (Al³⁺) et plus rarement de fer (Fe³⁺) crée un déficit de charge et un déséquilibre électrique au niveau de la couche tétraédrique (T), compensé au plus près par un cation interfoliaire.

La couche octaédrique est quant à elle formée par deux plans d'atomes d'oxygène et de groupes hydroxyle entre lesquels l'aluminium ou le fer ou le magnésium sont liés en coordination VI. Dans cette couche, les cations sont coordonnés avec six oxygènes ou groupements hydroxyle et sont liés entre eux par le partage d'oxygènes dans une structure à 2 dimensions. Dans la couche octaédrique, 3 sites sont disponibles par cavité hexagonale. Selon le taux de remplissage de ces sites on distingue les feuillets trioctaédriques où 3 sites sur 3 sont occupés par des ions divalents (Mg²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺) et les feuillets dioctaédriques où 2 sites (cis) sont occupés par des ions trivalents (Al³⁺, Fe³⁺). Les formes intermédiaires ditrioctaédriques sont telles que par exemple 6 Mg²⁺ sont remplacés par 3 Mg²⁺ + 2 Al³⁺ où seulement 5 sites sur 6 seront occupés par un cation.

L'espace interfoliaire contient les cations monovalents (K, Na) ou divalents (Ca, Mg) permettant d'équilibrer le déficit général des structures tétraèdre/octaèdre/tétraèdre (TOT ou 2:1) ou tétraèdre/octaèdre/tétraèdre/octaèdre (TOTO ou 2:1:1). Sa taille varie suivant le type de cations intégrés ainsi que la quantité de molécule d'eau présente.

La taille des feuillets est variable suivant le type de structure (TO, TOT, TOTO). Cependant, les distances caractéristiques sont respectivement de 7, 10 et 12 Å en prenant en compte l'espace interfoliaire. Une variation de l'épaisseur du feuillet est principalement due à la variation de la taille de l'espace interfoliaire.

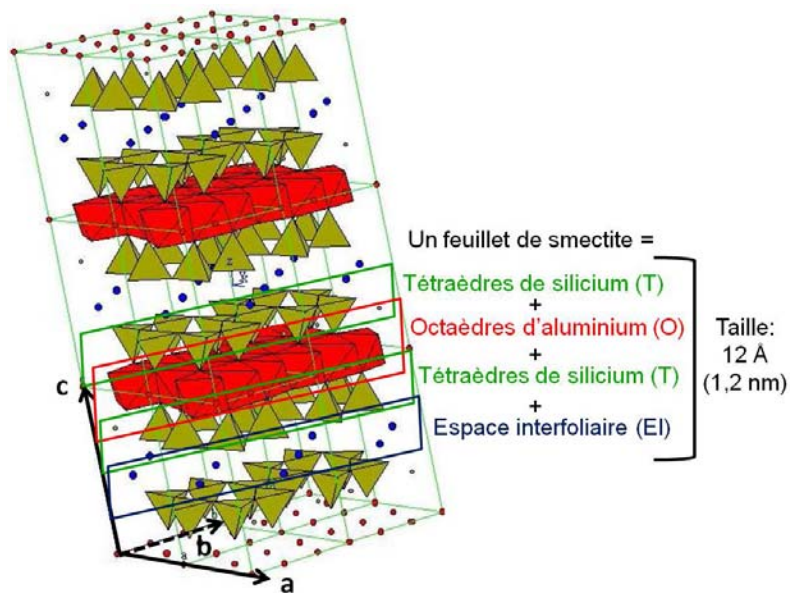


Figure 10 : Représentation 3 D d'une smectite (Grim, 1968) et précision sur la composition d'un feuillet TOT

PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX

Dans les évaluations de performance et de sûreté du stockage géologique de CO₂ et du stockage géologique des déchets radioactifs, des fonctions de confinement et de scellement sont attribuées aux formations argileuses (Jullien et al., 2005, Bildstein et al., 2009). La roche argileuse est, soit la couverture surplombant le réservoir-hôte du CO₂, soit la roche-hôte pour l'entreposage profond des colis de déchets.

Dans les deux cas de figure, les fonctions de confinement et de scellement reposent sur les propriétés caractéristiques de ces roches inhérentes à leur richesse en minéraux argileux.

Faible perméabilité et forte porosité

Les deux propriétés hydrogéologiques principales des matériaux sont une faible perméabilité et, paradoxalement, une bonne porosité, selon la composition et la diagenèse. Jullien et al. (2005) montrent que la tortuosité élevée et la microporosité des argiles impliquent cette faible perméabilité.

D'autre part, le réseau de pores est certes important mais fermé. Ce qui empêche la migration de fluide au travers du matériau argileux et la faible perméabilité. Il faut tenir compte des trois échelles de tailles de pores : la macroporosité (0,1-10 µm), la mésoporosité (10-100 nm) et la microporosité (0,5-10 nm) (Salles, 2006). Les données moyennes de perméabilité relevées dans les études sont alors faibles, de l'ordre de 10⁻¹² à 10⁻¹⁴ m.s⁻¹.

Dans les travaux de Karacan et Mitchell (2003) et Karacan (2007) sur l'injection de CO₂ dans les veines de charbon, les auteurs montrent que la structure et les propriétés particulières de faible perméabilité et de bonne porosité des argiles présentes (kaolinite, kaolinite/illite) offrent une bonne capacité de piégeage de CO_{2(g)}.

Gonflement et rétention d'eau

Pour compenser les défauts de charge existants, les smectites intègrent des cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. En fonction de la taille et de l'énergie d'hydratation du cation dans l'interfoliaire, la dimension de cet espace varie ainsi que la taille générale du feuillet. C'est la capacité de gonflement des smectites. Le cation K^+ présente de faibles énergies d'hydratation et ne fera que peu évoluer la dimension de l'espace interfoliaire (cas de l'illite). Les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ présentent de plus fortes énergies d'hydratation. Ils s'entourent alors d'un plus grand nombre de molécules d'eau, impliquant le gonflement important des smectites lors de leur entrée dans l'espace interfoliaire.

Dans les travaux de modélisations réalisés sur Toughreact, Xu et al. (2006) prennent en compte le gonflement des argiles dans leur étude de la variation de porosité lors du stockage de CO_2 . Ils introduisent un facteur de réduction de densité ($f_{max} = 5\%$) pour la simulation du gonflement. Ensuite, ils calculent la densité des argiles suivant deux cas de figures : le cas d'une eau minérale à faible force ionique et le cas d'une eau à force ionique élevée.

Cependant, les auteurs se cantonnent à l'étude de l'efficacité de l'injection de CO_2 dans le réservoir. On peut alors imaginer que, dans la couverture riche en argiles gonflantes, ce phénomène de gonflement des argiles s'opère et soit impliqué dans la conservation de l'intégrité de la roche en bouchant la porosité perturbée par le transport réactif du CO_2 et en diminuant ainsi sa migration.

Echange d'ions

L'échange d'ions est le phénomène d'entrée et de sortie de cations monovalents et bivalents plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire des argiles. Il est directement lié aux déficits de charge existants au sein des feuillets et la compensation induite par les cations interfoliaires. Il représente donc une source de piégeage de cations en solution. L'échange d'ions repose sur : la valence du cation (monovalent, divalent), la taille du cation et la concentration du cation en solution. Le cation Na^+ possède un rayon ionique plus faible que K^+ . Na^+ entre et sort plus facilement de l'espace interfoliaire. Une montmorillonite potassique est alors plus difficilement déstabilisée par l'échange d'ions qu'une montmorillonite sodique du fait de la faible mobilité du K interfoliaire. Plus largement, une illite (espace interfoliaire majoritairement riche en K^+) est donc moins échangeuse d'ion qu'une montmorillonite face à l'enrichissement d'une solution en cations et en protons.

Il existe différents modèles considérant un ou plusieurs sites d'échange sur l'illite (Tournassat et al. 2007), sur un mélange illite/smectite (Beaucaire 2008) ou sur la fraction argileuse (Motellier et al. 2003). Dans ce dernier modèle, Motellier et al. (2003) assimilent d'ailleurs le piégeage ou le relargage de protons par la fraction argileuse à de l'échange d'ions uniquement (Tableau 2).

Tableau 2 : CEC et constantes de sélectivité (K) de quatre sites d'échange d'une fraction argileuse pour H⁺, Na⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ (Motellier et al. 2003)

| Estimate (σ) | CEC _i (Eq/kg ⁻¹) | $K_{H/Na}^I$ | $K_{H/K}^I$ | $K_{2H/Ca}^I$ | $K_{2H/Mg}^I$ Option (I) | $K_{2H/Mg}^I$ Option (II) |
|--------------|---|--------------|---------------|---------------|--|--|
| Site 1 | 0.051 (0.006) | 28.7 (5.4) | 0.443 (0.063) | 159.8 (46.5) | 3.50 10 ⁻² (3.98 10 ⁻²) | 6.17 10 ⁻² (8.43 10 ⁻²) |
| Site 2 | 0.023 (0.005) | 28.7 (5.4) | 35.3 (7.9) | 87330 (43630) | 5082 (3035) | 3.50 (3.58) |
| Site 3 | 0.073 (0.003) | | 6040 (398) | 1.185 (0.38) | 97.0 (21.0) | 716.6 (176.7) |
| Site 3 (Na) | 0.058 (0.002) | 20486 (3973) | | | | |
| Total | 0.147 (0.003) | | | | | |

^a Compilation of exchange capacities and selectivity coefficients. I ≈ 6 10⁻³ M.

Surfaces des argiles et sorption

Présentes sous formes de flocons, de lattes ou plus rarement d'aiguillettes (Velde, 1995 ; Hubert, 2009), les argiles sont des minéraux de petites tailles (< 2 μm) qui présentent une surface spécifique importante (de la dizaine à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de minéral).

Les minéraux argileux présentent deux types de surfaces : les surfaces latérales plus sensibles à la dissolution (effet de bords) et les surfaces basales Nagy, (1995), Kohler et al., (2003); Perronnet et al., (2007). Plus largement, cette spécificité surfacique caractérise tous les phyllosilicates et donc les micas. En conditions acides, Turpault et Trotignon, (1994) démontraient que les surfaces latérales d'un phyllosilicate (biotite) se dissolvaient beaucoup plus rapidement que les surfaces basales. Kohler et al. (2003) ont aussi conclu sur cette différence de réactivité entre ces deux types de surface lors de l'observation sur la dissolution de l'illite.

La surface spécifique importante des argiles et leur charge surfacique impliquent alors une capacité de sorption importante des cations extérieurs à la surface du minéral (Jullien et al., 2005; Pironon et al., 2007). Ces défauts de charge impliquent également, en interne, une capacité élevée d'échange de ces cations extérieurs (CEC) avec ceux de l'espace interfoliaire.

D'autre part, le phénomène de sorption de gaz tel que le CO_{2(g)} à la surface des argiles demeure encore mal connu (Karacan & Mitchell, 2003; Karacan, 2007)

Protonation et capacité de tampon

La protonation est un mécanisme de sorption des protons à la surface des argiles. Plus la surface spécifique est importante, plus cette capacité de sorption des H⁺ est élevée. Ce phénomène est réversible et la libération de protons est appelée déprotonation. Expérimentalement, il est difficile de caractériser la part de protonation et la part d'échange d'ions qui sont respectivement des piégeages externes et internes de H⁺. Les données existantes de Tertre et al. (2006) de protonation/déprotonation à 25°C et à 60°C pour les montmorillonites reposent sur un modèle de complexation sur les sites aluminols (≡AlO⁻) et silanols (≡SiO⁻) du minéral argileux (Équation 6, Équation 7, Équation 8) :



Les propriétés de protonation et déprotonation de surface sont très importantes notamment vis-à-vis des perturbations de pH que peut subir la roche argileuse suite à l'injection de CO₂.

Récemment, des expérimentations et modélisations ont été réalisées pour déterminer la composition chimique de la solution interstitielle d'une roche argileuse compactée (bentonite) et son pH (Bradbury et Baeyens, 2009). Les auteurs montrent que ce sont les sites hydroxylés ($\equiv\text{SOH}$) et amphotères des surfaces latérales de la montmorillonite qui déterminent le pH initial de la solution. Ces sites ont alors une capacité de tampon d'acidité très élevée, fixant le pH initial de la solution de fond à ≈ 8 .

OBJECTIFS ET DEMARCHE DE L'ETUDE

POURQUOI LES COUVERTURES SONT-ELLES UN COMPARTIMENT IMPORTANT DU SGC ?

La couverture argileuse est un des remparts les plus efficaces face à la migration de CO₂ hors du réservoir. L'étude exhaustive de cette formation apparaît alors comme un point dur dans la démarche générale d'évaluation de performance et de sûreté du stockage géologique du CO₂. L'évolution de la couverture doit être étudiée d'un point de vue hydrogéologique, géomécanique mais également géochimique. En effet, une forte réactivité de cette roche face au fluide acidifié par la dissolution du CO₂ pourrait impliquer la défaillance du système et la fuite potentielle de CO₂ vers les niveaux géologiques supérieurs et la surface. La capacité de piégeage structural direct, liée aux seules faible perméabilité et forte pression d'entrée capillaire, n'est donc plus suffisante pour garantir l'intégrité du stockage. **L'objectif final de la thèse** est de montrer que les couvertures argileuses possèdent également la fonction de **barrière chimique**, et que cette fonction est liée à leur composition en minéraux argileux.

QUELLES SONT LES ACQUIS ET LES INTERROGATIONS SUR LA REACTIVITE GEOCHIMIQUE DES COUVERTURES ARGILEUSES EN CONDITIONS DE SGC ?

Les couvertures argileuses sont étudiées depuis plusieurs dizaines d'années pour le stockage géologique des déchets radioactifs, mais demeurent mal connues géochimiquement dans le monde pétrolier. Elles sont pour partie constituées de minéraux carbonatés et sulfatés qui réagissent très rapidement à court terme, et par des minéraux silicatés et argileux qui réagissent plus lentement.

Les premières études expérimentales et de modélisation sur la réactivité des matériaux argileux en conditions de SGC n'ont été publiées que depuis cinq ans, contrairement à celles réalisées sur la réactivité du réservoir.

Dans les premières études expérimentales, la fraction argileuse n'était pas identifiée comme un élément prioritaire dans la réactivité générale de la roche de couverture (Kaszuba et al. 2003 ; Kaszuba et al. 2005). Les grands chemins réactionnels décrits concernent les fractions minérales les plus réactives (carbonates, sulfates), décrites comme un élément important de l'intégrité des couvertures en conditions de SGC (pouvoir tampon). Cependant, peu de travaux décrivent la réactivité des fractions minérales à cinétique réactionnelle plus faible, comme les fractions argileuse et silicatée (Kohler et al., 2007 ; Pironon et al., 2007 ; Hubert, 2009 ; Credo et al., 2009).

Dans les travaux de modélisation, des simplifications sont réalisées pour intégrer la fraction argileuse ainsi que ses paramètres thermodynamiques et cinétiques (Johnson et al., 2005, Xu et al., 2005 ; Gaus et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007). Mais, peu d'études intègrent à l'heure actuelle les chemins réactionnels expérimentaux caractérisés, notamment sur les fractions minérales à cinétique faible au sein de modélisation de réactivité géochimique d'une couverture à grande échelle de temps et d'espace (Bildstein et al. 2009).

Enfin, jusqu'à aujourd'hui encore, aucune étude publiée ne propose de modélisation du transport réactif de CO₂ sur 10 000 ans au sein d'une couverture argileuse, intégrant les chemins réactionnels spécifiques de la fraction argileuse en conditions de SGC issus de l'expérimentation, ainsi que des paramètres thermodynamiques et cinétiques représentatifs des espèces considérées.

Pour connaître la réactivité à long terme des couvertures argileuses, il est nécessaire d'identifier expérimentalement les grands chemins réactionnels de ces couvertures en conditions de SGC, en se concentrant sur les fractions minérales les moins réactives (silicates et argiles). Le **premier objectif de la thèse** est d'identifier les grands chemins réactionnels des **fractions argileuses** et silicatées et de quantifier leur cinétique réactionnelle.

Il ne s'agit pas dans cette thèse de déterminer les cinétiques de réaction des minéraux argileux purs, pour lesquelles il existe déjà de nombreuses études expérimentales en conditions acides ou en contact avec du CO₂ dissous (Lagache, 1965 ; Komadel et al., 1990, Nagy, 1995 ; Kohler et al., 2003 ; Metz et al., 2005 ; Amram et Ganor, 2005 ; Golubev et al., 2006 ; Rozalen et al., 2008 ; Rozalen et al., 2009). Il ne s'agit pas non plus de déterminer celles de minéraux silicatés (quartz, feldspath-K). L'objectif est d'identifier et de quantifier les principaux couplages réactionnels de ces deux grandes fractions minérales

Par conséquent, nous avons décidé d'étudier la réactivité d'échantillons naturels de roches de couvertures argileuses en conditions de SGC, pour identifier les grands phénomènes réactionnels. Puis, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la réactivité des échantillons de roches de couvertures naturelles purifiées afin de s'affranchir de la réactivité des minéraux carbonatés et sulfatés.

Les paramètres réactionnels identifiés et quantifiés expérimentalement sont utilisés *in fine* dans une **modélisation intégrative** aux grandes échelles de temps (10 000 ans) et d'espace (formation géologique de plusieurs mètres), qui constitue le **second objectif opérationnel de la thèse**.

QUELLE EST LA DEMARCHE SCIENTIFIQUE SUIVIE DANS CETTE THESE ?

La **partie 1** consiste à étudier la réactivité de deux roches argileuses naturelles. Les deux contextes géologiques principaux sont représentés : le contexte argilo-gréseux (chapitre 1) et le contexte argilo-carbonaté (chapitre 2). Ce travail expérimental insiste plus particulièrement sur l'impact des minéraux carbonatés et leurs effets sur le système physico-chimique et sur l'évolution des minéraux argileux. Une solution de réservoir synthétisée a également été utilisée pour s'approcher des conditions géochimiques de fond. Cette partie permet *in fine* de hiérarchiser les chemins réactionnels observés sur les fractions minérales les plus réactives (carbonates, sulfates) et d'orienter l'étude des fractions minérales aux cinétiques plus lentes (argiles, silicates).

Pour décrire la réactivité spécifique des argiles couplée à celle de silicates minoritaires dans les conditions de SGC, la **partie 2** présente les résultats des travaux expérimentaux menés sur deux phases purifiées issues d'échantillons naturels de roche : une smectite, issue de la bentonite MX80 (chapitre 3) et un interstratifié illite/smectite, issu de la roche argilo-gréseuse étudiée (chapitre 4). Les minéraux silicatés (quartz, feldspath-K) présents initialement dans les échantillons naturels sont également conservés après purification dans chaque phase purifiée. Les couplages réactionnels identifiés ont été modélisés afin d'en extraire les données cinétiques spécifiques.

Puis, dans la **partie 3**, le transport réactif par diffusion aqueuse de CO₂ est simulé dans deux modèles de couvertures homogènes : un modèle argilo-gréseux (chapitre 5) et un modèle argilo-carbonaté (chapitre 6). Les modèles de roche argileuse de couverture sont construits et calibrés sur la base des chemins réactionnels identifiés sur roches brutes et phases purifiées. Les paramètres cinétiques déterminés sont intégrés dans la base de données du code de calcul.

Deux scénarios de transport réactif sont étudiés : un scénario pénalisant (cas de sûreté) et un scénario nominal (cas de référence). Des études de sensibilité sont également conduites pour juger de la robustesse du modèle général de réactivité à grandes échelles spatio-temporelles.

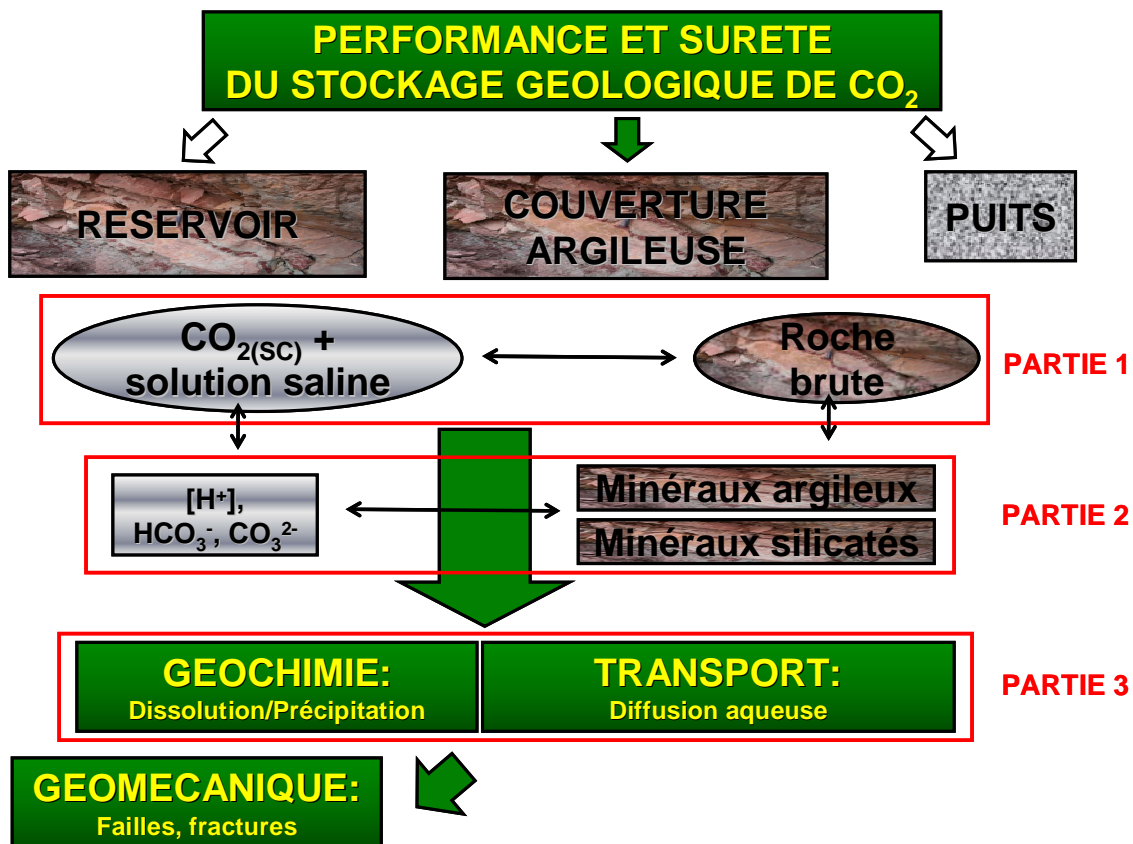


Figure 11 : Démarche scientifique de la thèse dans l'évaluation générale de performance et de sûreté du stockage géologique de CO₂

PARTIE 1 :

**REACTIVITE DE COUVERTURES
ARGILEUSES EN CONDITIONS DE
STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO₂ :**

ETUDE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Dans la première partie de cette thèse, nous exposons les résultats de l'étude expérimentale sur la réactivité géochimique de roches argileuses en conditions de SGC.

Dans un site de stockage géologique, la roche de couverture possède des fonctions de confinement et de scellement du CO₂ dans le réservoir, de par ses propriétés de faible perméabilité et forte pression capillaire (barrière physique), mais aussi de bonne stabilité géochimique (barrière chimique) (Bildstein et al., 2009). Elles possèdent également des propriétés géomécaniques qui ne sont pas traitées dans ces travaux de thèse.

Lors de l'injection industrielle de CO₂, l'un des scénarios potentiel est l'interaction directe entre la roche de couverture, sa solution interstitielle, la solution de réservoir et le CO₂. Le piégeage structural du CO₂ est le premier phénomène se déroulant à l'interface couverture/réservoir. Ce piégeage induit la migration latérale du CO₂ le long de la couverture, sa dissolution progressive dans l'eau porale et son reflux vers le bas du réservoir (Lindeberg et Wessel-Berg, 1997).

En réalité, une injection de CO₂ soutenue implique également des interactions géochimiques par transport réactif (diffusion, advection) de l'eau porale et du CO₂ dans la couverture. Il est important de connaître ces phénomènes pour juger de l'intégrité géochimique de la formation géologique confinante à long terme qui est directement liée à sa stabilité géomécanique générale.

Présents à hauteur de 40-60 %, les minéraux argileux sont les principaux composants des couvertures argileuses. Puis, les minéraux carbonatés sont plus ou moins présents dans le cortège minéral initial, suivant le contexte géologique du site, argilo-gréseux ou argilo-carbonaté. Ils constituent bien souvent le ciment de la roche. La réactivité des carbonates est bien connue dans les conditions acides et leurs cinétiques bien documentées. Le quartz et les silicates ainsi les minéraux sulfatés et sulfurés sont des minéraux accessoires à considérer indubitablement pour une étude exhaustive de la réactivité d'une formation argileuse en contexte de SGC, notamment du fait de leur implication immédiate dans la réactivité (pH, redox).

Pourtant, à l'heure actuelle, peu de données expérimentales sont disponibles sur la réactivité géochimique de roches de couverture en conditions de stockage géologique de CO₂ (Kaszuba et al., 2003; Kaszuba et al., 2005; Kohler et al., 2006 ; Pironon et al., 2007 ; Hubert, 2009 ; Credo et al., 2009).

Dans cette partie de la thèse, deux systèmes géologiques ont été étudiés en réalisant des expérimentations sur une roche argilo-gréseuse de la formation de Chinle du Plateau du Colorado, et une roche marneuse, la zone de transition Comblanchien/Marnes de Massingy du Bassin de Paris. Il s'agit ainsi d'étudier plus particulièrement la réactivité couplée entre fraction argileuse et la fraction carbonatée d'une roche scellante.

Sur le Plateau du Colorado (Utah, EUA), la formation de Chinle du Trias appartient à un analogue naturel du SGC (Haszeldine et al., 2005 ; Blanchet et al., 2008). Elle a été confrontée au cours des temps géologiques à des paléocirculations régionales de CO₂. et a été décrite comme roche de couverture, suite au confinement du CO₂ dans les formations sous-jacentes.

Dans un système géologique différent, les Marnes de Massingy du Callovo-Oxfordien (COx) du Bassin de Paris ont permis la conservation d'hydrocarbures dans les formations de réservoirs sous-jacentes (site de Saint-Martin-De-Bossenay, France). Cette formation a été définie par la suite comme une roche scellante d'un site pilote de stockage géologique de CO₂ (Grataloup et al., 2009).

Les expériences ont été menées sur 1 mois et 3 mois, avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ (à 80°C et 150 bars) injecté dans un réacteur fermé rempli d'une solution simplifiée NaCl 0,1 M, ou d'une solution synthétisée de réservoir plus complexe appelée V2.

Lors des expérimentations, nous cherchons à observer des transformations mesurables du solide. La surface réactive est augmentée par broyage fin et le rapport solide/solution est diminué. Les cinétiques réactionnelles sont elles accélérées par élévation de la température.

L'objectif final d'une étude réaliste et opérationnelle de la réactivité des couvertures (Partie 3) nous amène donc dans cette première partie à identifier les grands chemins réactionnels où les minéraux à réactivité rapide (carbonates, sulfates) interagissent géochimiquement sur le système (tampon de pH) et sur la réactivité des fractions argileuses et silicatées, à réactivité plus lente.

1. REACTIVITE D'UNE ROCHE ARGILO-GRESEUSE

1.1. LA ROCHE ARGILO-GRESEUSE DE CHINLE (PLATEAU DU COLORADO)

L'échantillon de couverture de Moab (Utah – Etats-Unis d'Amérique) dans le Bassin du Colorado (Figure 12), provient de la formation argileuse triassique Chinle (245 à 200 millions d'années).

La couleur rougeâtre dominante de cette formation est liée à l'abondance des oxydes de fer présents. Les quelques fissures et fractures qu'elle présente sont colmatées par des carbonates recristallisés (calcite) qui sont vraisemblablement liées à une paléocirculation continue ou discontinue de CO_2 d'origine profonde (mantellique et crustale) (Haszeldine et al., 2005). La White Rim, paléoréservoir sous-jacent, est une formation de la fin du Permien (255 millions d'années environ), gréseuse perméable et donc très riche en quartz et feldspaths. Le site de Moab a été qualifié d'analogues naturels du stockage géologique de CO_2 (Blanchet et al., 2008), dû aux caractéristiques géologiques et minéralogiques observées et aux processus de transport réactif et de confinement de CO_2 décrits. Lors de ces paléocirculations, la Chinle et la Moenkopi, toutes deux roches argileuses, auraient alors joué le rôle de couverture en limitant la migration de CO_2 vers les horizons supérieurs.

L'échantillon référencé 010-D3, a été prélevé lors d'une campagne d'échantillonnage réalisée en avril 2006.

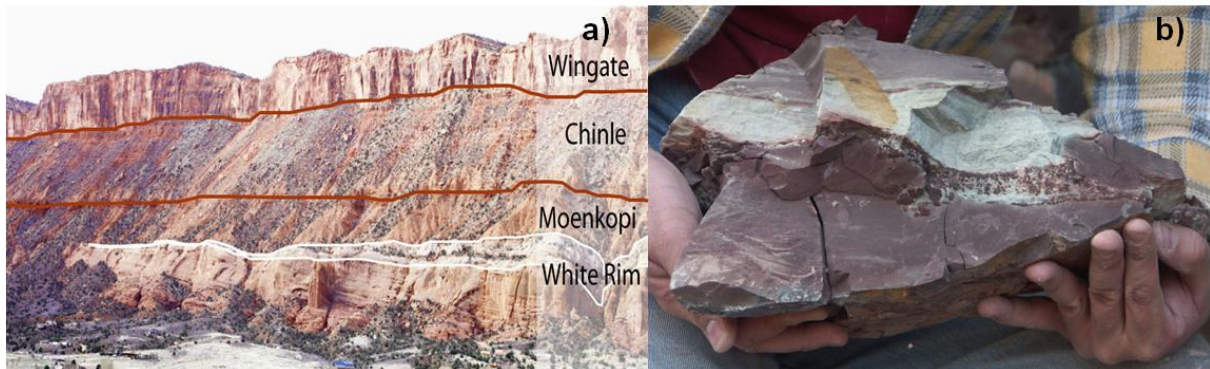


Figure 12 : Echantillon de couverture (Chinle) du Bassin du Colorado (Etats-Unis) Blanchet (2008)

La fraction sélectionnée pour les expériences ne présente pas de variations géochimiques et microstructurales majeures dues aux paléocirculations ou aux altérations de l'effleurement considéré. Une estimation de la composition de la roche du Colorado a été réalisée (Tableau 3) en croisant les analyses de DRX et les analyses chimiques (Blanchet et al., 2008 ; Credo et al., 2009).

Tableau 3 : Compositions minéralogiques des deux roches argileuses étudiées (Credoz et al., 2009), la Chinle (chapitre 1) et la zone de transition de Charmotte (chapitre 2) comparées à des modèles de roches de la littérature

| Modèles de couverture | Nordland Shale | Shale | Callovo-Oxfordien | Chinle | Zone de transition |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| Site d'étude | Sleipner (Norvège) | (Italie) | Bure (Bassin de Paris) | Moab (Utah-EUA) | Charmotte (Bassin de Paris) |
| Illite (I) ⁽¹⁾ | 24,7 | 2 | 35 | 0 | 2 |
| Smectite (S) ⁽¹⁾ | 8,8 | 15 | 15 | 0 | 0 |
| Interstratifié I/S ⁽¹⁾ | 0 | 0 | 0 | 40 | 25 |
| Kaolinite | 18 | 5 | 0,5 | 0 | 3 |
| Chlorite | 4,1 | 6 | 0 | 0 | 0 |
| Muscovite | 0 | 19 | 0 | 0 | 0 |
| Quartz | 21,5 | 20 | 25 | 35 | 10 |
| K-Feldspath | 2,1 | 0 | 2 | 5 | 0 |
| Albite | 12,4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Calcite et calcite-Mg | 1 | 29 | 17 | 10 | 50 |
| Dolomite, ankérite ⁽²⁾ | 0 | 4 | 3 | 3 | 5 |
| Sidérite | 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pyrite | 2,8 | 0 | 1 | 0 | 2 |
| Gypsum/Anhydrite | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| Oxydes de fer | 0 | 0 | 0,5 | 7 | 0 |
| Source: | Gaus et al. (2005) | Gherardi et al. (2007) | Trotignon et Bildstein (2005) | Credoz et al. (2009) | Credoz et al. (2009) |

⁽¹⁾ Les modèles de roche ne permettent pas d'intégrer les I/S, assimilés à des montmorillonites ou des illites

⁽²⁾ La dolomite peut être ferrière et proche de l'ankérite

Dans la roche de Chinle, la fraction argileuse est majoritairement composée par un interstratifié illite/smectite à 80-90% illitique décrit dans la partie 2 (chapitre 2). Au niveau de la fraction carbonatée, cette roche est composée de calcite pure, de dolomite et d'une calcite magnésienne (substitution de Ca par Mg). La Chinle contient également du quartz et du feldspath-K et des oxydes de fer.

1.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences d'interaction Roche/Eau/Solution sont répertoriées dans le Tableau 4. Elles ont été menées au sein d'une cellule de Teflon® placée dans un autoclave non agité PARR® en acier inox 316 de 100 mL (système batch). Cet équipement permet le contrôle externe de la température et de la pression, avec une pression maximale de fonctionnement de 180 bars et une température maximale de 250°C.

Tableau 4 : Expériences menées sur la roche argilo-gréseuse de Chinle

| Référence des expériences | Roche | Temp. (°C) | pCO ₂ | p(Argon) | Composition solution | Durée (jours) |
|---------------------------|--------|------------|------------------|----------|----------------------|---------------|
| "CNaCl0,1MCO2SC80C150b30" | Chinle | 80 | 150 | 0 | NaCl 0,1 M | 30 |
| "CNaCl0,1MCO2SC80C150b90" | Chinle | 80 | 150 | 0 | NaCl 0,1 M | 90 |
| "CNaCl0,1MAr80C110b30" | Chinle | 80 | 0 | 110 | NaCl 0,1 M | 30 |
| "CCO2SC80C150b30" | Chinle | 80 | 150 | 0 | Anhydre | 30 |
| "CV2CO2SC80C150b30" | Chinle | 80 | 150 | 0 | V2 | 30 |
| "CV2CO2SC80C150b90" | Chinle | 80 | 150 | 0 | V2 | 90 |

La roche est broyée et 1,25 g de la fraction inférieure à 500 µm est placé dans la cellule en Teflon® contenant 25 mL de solution NaCl à 0,1 M.

L'injection de CO₂ est réalisé à partir d'une bouteille de CO₂ liquéfié pressurisé à l'hélium à 125 bars sous pression (72 bars à 20°C) dans le réacteur contenant la solution et le solide, pour l'obtention d'une phase supercritique lors de la montée en température du système (150 bars à 80°C) (voir annexe 2). Dans ces conditions, le CO₂ supercritique est partiellement soluble dans la solution saline (Takenouchi and Kennedy, 1964; Kaszuba et al., 2003; 2005). Pour l'expérience témoin, l'injection de gaz est réalisée avec de l'argon (gaz inerte), avec une pression de 110 bars à 80°C.

Les conditions de pression sont proches de celles rencontrées dans le contexte géologique profond (1500-2000 m). La température atteint classiquement 40 à 65 °C suivant les gradients géothermiques des sites considérés. Une température de 80°C permet d'augmenter les cinétiques de dissolution et de précipitation

Ces conditions opératoires sont tirées des travaux réalisés dans le cadre du Programme ANR Géocarbonate-Intégrité (2006-2009) qui fixait notamment des températures et pression de 80°C et 150 bars respectivement (Credoz et al., 2009 ; Hubert 2009).

Le CO₂ possédant la propriété d'être un bon solvant de l'eau, une troisième expérience a donc été menée en conditions anhydres sur un mois avec seulement la roche et le CO_{2(SC)}, pour juger de l'impact du fluide supercritique sur la roche argilo-gréseuse.

Dans un système de stockage géologique, les couvertures sont en conditions réductrices de l'ordre de -200 à -150 mV. (Gaucher et al., 2006). Dans la majeure partie des travaux expérimentaux réalisés à l'air ambiant (Eh = +400 mV) sur les réservoirs et les couvertures, la réactivité du système est malheureusement soumise aux conditions oxydantes de l'étude expérimentale. Des phénomènes d'oxydation sont susceptibles d'être observés après réaction (Montes-Hernandez et al., 2003).

Suite aux études de sensibilité réalisées sur le système Solution/Roche/CO₂ en fonction des conditions redox du milieu, un protocole a été réalisé pour s'affranchir au maximum de l'activité du dioxygène atmosphérique sur le système avant l'injection de CO₂. Les circulations consécutives d'argon et de CO₂-H₂ au sein du réacteur permettent d'atteindre des potentiels redox proches de 0 mV. Dans les travaux de De Lima et al. (2009), l'augmentation de la durée de ces circulations permet même de se placer en conditions réductrices (~ -100 mV).

Les expériences sont menées sur un mois et trois mois qui sont les durées nécessaires pour l'observation de changements significatifs sur les minéraux argileux et carbonatés.

A la fin de chaque expérience, les réacteurs sont mis à refroidir à température ambiante pendant 24 h et le CO₂ gazeux est ensuite purgé pendant 6 h. Le solide est séparé de la solution par centrifugation à 7000 rpm pendant 10 min. La solution est acidifiée (avec HNO₃ suprapur) et placée au froid (4°C) avant analyse.

L'acidité et la salinité de la solution à 80°C pouvant corroder l'enceinte du réacteur, les concentrations en Fe, Ni, Cr sont contrôlées.

La méthode de caractérisation du solide et de la solution avant et après réaction est explicitée dans l'Annexe « Méthode de caractérisation utilisée ».

1.3. RESULTATS

Deux expériences similaires ont été menées avec la roche de Chinle, la solution saline NaCl 0,1M et le $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ à 80°C et 150 bars, l'une à un mois, l'autre à 3 mois. En parallèle, une expérience avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ anhydre et une expérience avec argon ont été réalisées.

Une première caractérisation a été réalisée par DRX (Figure 13) pour discerner les grandes évolutions des minéraux carbonatés d'une part (cinétiques réactionnelles plus importantes), puis les minéraux argileux et silicatés d'autre part (cinétiques réactionnelles plus faibles). Les observations et analyses MEB permettent de confirmer les résultats obtenus par DRX et de caractériser l'évolution cristalline des minéraux (voir Annexes, méthodes de caractérisation).

1.3.1. Evolution des minéraux carbonatés :

Après DRX sur préparation désorientée, l'évolution la plus marquante est la dissolution totale de la calcite pure initiale (à 3,02 Å) après réaction de 30 et 90 jours (Figure 13 ; spectres bleu et rouge respectivement), alors que la calcite substituée par Mg (2,99 Å) ne semble pas altérée. Une calcite-Mg secondaire aurait pu également reprécipiter.

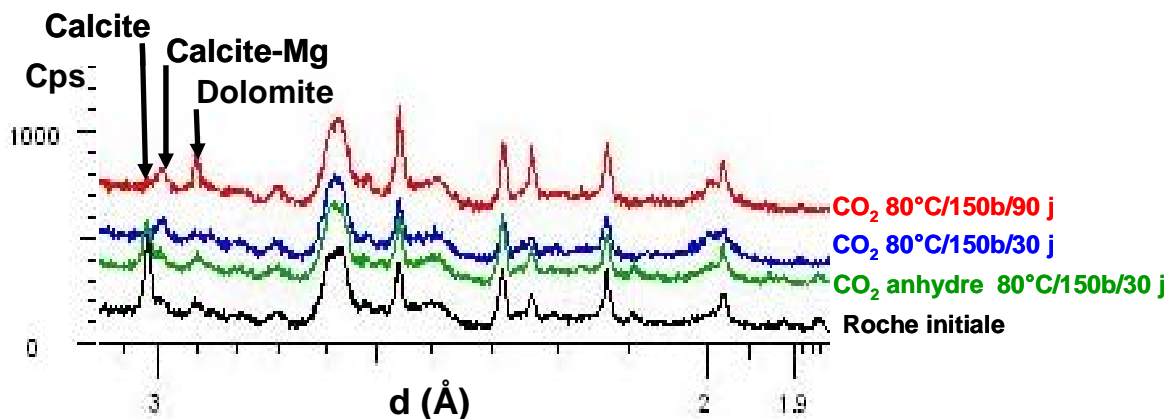


Figure 13 : Evolution des minéraux carbonatés (calcite, calcite-Mg, dolomite) de la roche brute de Chinle avant et après réactions en DRX (préparation désorientée)

L'expérience avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ anhydre à 30 jours permet de juger du seul effet du fluide supercritique sans solution et donc sans acidification du système. Au final, la calcite pure initiale n'est pas altérée par la présence de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ sans solution saline pendant 30 jours (Figure 13 ; spectre vert). La dissolution de la calcite pure est donc exclusivement liée à l'acidification du système lors de la dissolution du $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ dans la solution saline.

Les évolutions minéralogiques (dissolutions/précipitations) caractérisés aux DRX permettent de guider les observations complémentaires à réaliser au microscope électronique à balayage (MEB), pour ainsi déterminer les zones d'attaque préférentielle du minéral et les mécanismes de précipitation cristalline. La calcite exposée au $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ et à la solution saline pendant 30 jours, si elle n'est pas totalement dissoute, présente des altérations très prononcées des surfaces et des arêtes, et la perte générale d'une cohérence cristalline (Figure 14).

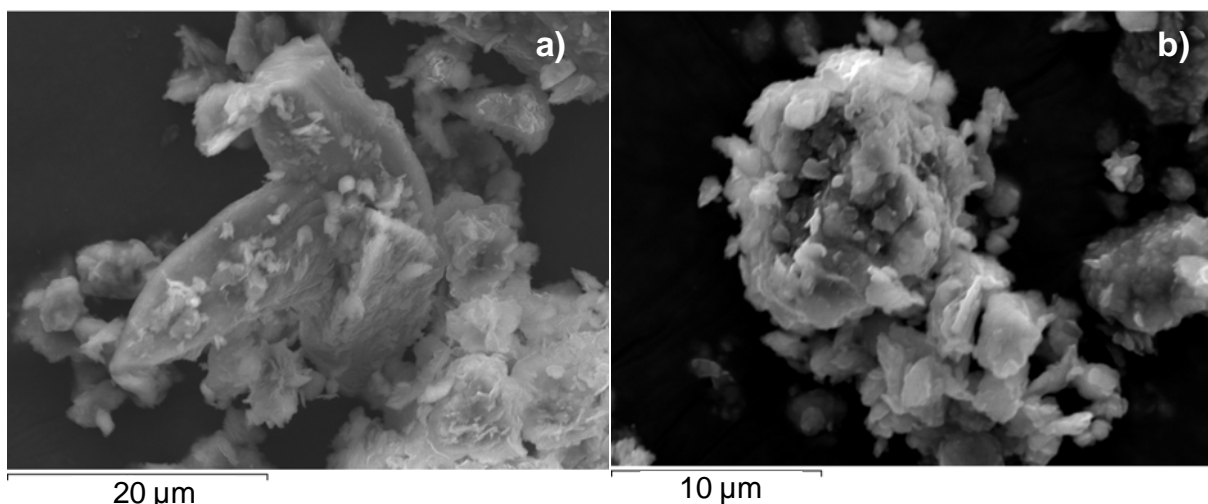


Figure 14 : Observation par MEB de la calcite avant réaction (a) et après réaction sous NaCl 0,1 M CO_{2(SC)} à 80°C, 150 bars pendant 30 jours (b)

Après DRX, la dolomite initiale (2,88 Å) ne semble pas dissoute par le CO_{2(SC)} avec solution saline NaCl 0,1 M, ni à 30 jours, ni à 90 jours par DRX. Cependant, le pic est plus intense après 90 jours d'expérience. Ceci traduirait en fait la précipitation de dolomite secondaire. Cependant, la dolomite initiale a pu aussi être altérée. C'est ce que confirme la caractérisation au MEB. Après 30 jours, elle présente en effet des figures d'altération très marquées sur les surfaces et les arêtes (Figure 15). La précipitation d'une dolomite secondaire est d'autant plus vraie que la dolomite initiale est très altérée dès 30 jours d'expérience.

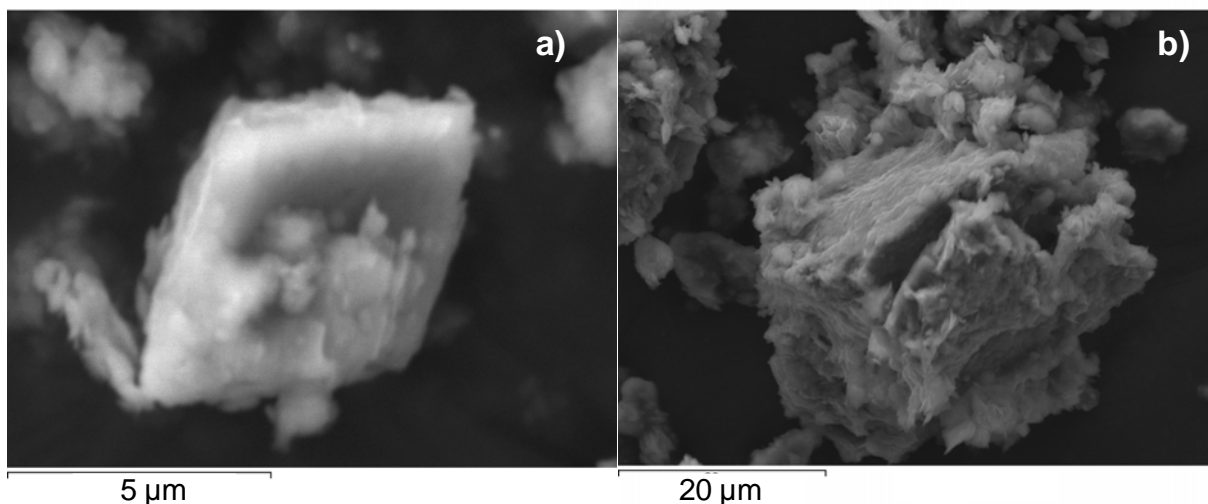


Figure 15 : Observation par MEB de la dolomite avant réaction (a) et après réaction sous NaCl 0,1 M CO_{2(SC)} à 80°C, 150 bars pendant 30 jours (b)

Le principal effet du CO_{2(SC)} est donc lié à sa dissolution dans la solution saline NaCl 0,1M et à l'acidification du système. La calcite pure est presque totalement dissoute alors que la dolomite ne l'est que partiellement à partir de 30 jours d'expérience. Après 90 jours d'expérience, la dolomite reprécipite, ainsi qu'une potentielle calcite-Mg.

Les carbonates magnésiens semblent donc, d'une part, plus résistants à l'attaque géochimique acide et d'autre part, les seules phases carbonatées secondaires, plus susceptibles de reprécipiter.

1.3.2. Evolution des minéraux argileux :

Après réaction de 30 et 90 jours, l'évolution de l'I/S de la Chinle n'est pas significative en préparation désorientée (Figure 13). Une préparation en lame orientée séchée à l'air permet une meilleure caractérisation de la fraction argileuse (Figure 16).

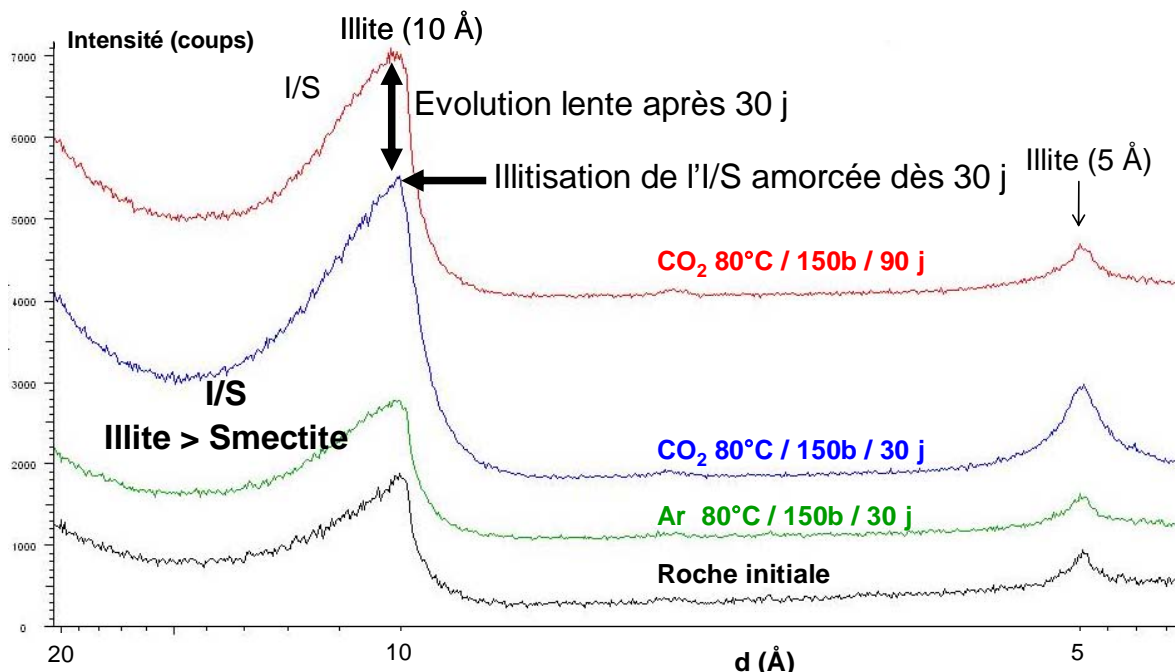


Figure 16 : Evolution de la fraction argileuse (I/S) de la roche de Chinle avant et après réaction en DRX (préparation en lames orientées séchées à l'air)

La fraction argileuse de la roche de Chinle est très majoritairement composée par un interstratifié illite/smectite (I/S). Majoritairement illitique (80-90 %), cet I/S réagit moins intensément que les minéraux carbonatés à l'agression géochimique du CO_{2(SC)} en présence de solution saline. Cependant, la forme du pic à 10 Å révèle la modification de l'I/S de départ et l'initialisation de son illitisation après 30 jours de réaction. Après 90 jours, cette évolution est moins nette au niveau du pic à 10 Å, malgré la disymétrie du pic à 5 Å (harmonique), caractéristique de la présence d'illite.

L'expérience témoin réalisée avec de l'argon a permis de distinguer les effets de la température et de la pression avec un gaz inerte, du réel effet du CO_{2(SC)} (Figure 16). Aucune évolution particulière n'est observée.

Cependant, l'étude de réactivité de cet I/S purifié en milieu acide, réalisée dans la Partie 2 de cette thèse, a montré une illitisation caractéristique activée en milieu acidifié seulement après 90 jours. Il a été proposé une illitisation en deux phases.

Lors des expériences avec roches argileuses, l'I/S est bien dilué dans le cortège minéral. Sa réactivité est moins évidente à décrire sur les durées expérimentales considérées (maximum 3 mois). De plus, les minéraux carbonatés et les autres minéraux accessoires exercent des contrôles sur les conditions physico-chimiques du système et peuvent également interagir

directement avec l'I/S. Le processus d'illitisation est donc seulement amorcé après 3 mois de vieillissement de la Chinle en conditions de SGC.

L'étude spécifique de l'évolution de cet I/S, issu de la purification de la Chinle, en conditions de SGC présentée dans la partie suivante de la thèse (chapitre 4) permet d'affiner la caractérisation et d'identifier plus finement le processus d'illitisation. L'observation et l'analyse au MEB ne permet pas de caractériser finement l'évolution des argiles. L'observation et l'analyse des minéraux argileux au MET est le moyen de caractérisation le plus adapté pour identifier l'illitisation potentielle et l'analyser. Cet exercice a pu être réalisé sur la fraction purifiée et présentée dans la Partie 2 (chapitre 4). Pour la roche brute, aucune observation n'a encore permis d'identifier la fraction argileuse et son évolution significative.

1.3.3. Evolution des minéraux accessoires :

Les autres phases minérales silicatées (quartz, feldspath-K) ne présentent aucune évolution significative en DRX (Figure 17).

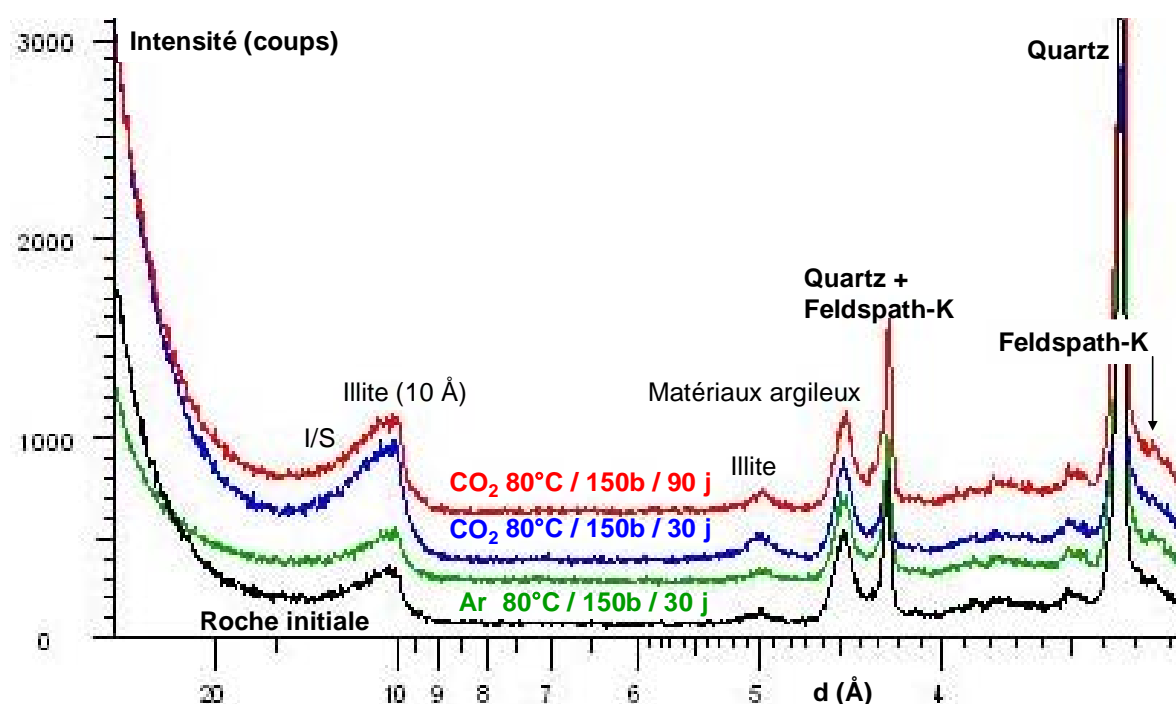


Figure 17 : Evolution des silicates (quartz, feldspath-K) de la roche de Chinle avant et après réaction en DRX (préparation désorientée).

Au MEB, seul le quartz présente quelques figures d'altération superficielles, alors que les oxydes de fer ne présentent aucune altération significative ni en DRX, ni au MEB.

Au final, la dissolution à plus court terme de la calcite, voire de la dolomite, est un agent de remontée du pH (pouvoir tampon des minéraux carbonatés). Une mesure de pH in-situ a été réalisée par une électrode de mesure solide commerciale de contact Li-Sn en alloy couplée à une électrode de référence Ag/AgCl, dispositif nécessaire face aux conditions de pression et de température importante. Après injection du CO₂ dans l'autoclave, le pH de la solution NaCl 0,1 M passe de 6,00 à 3,20, au bout de quelques minutes d'agitation du système.

La procédure de mesure et sa calibration sont décrites en Annexes (méthodes de caractérisation) et dans les travaux de Pokrovsky et al. (2005 ; 2009). Cependant, aucune mesure satisfaisante de pH in-situ n'a pu être réalisée sur plusieurs semaines pour évaluer l'évolution de l'acidité au sein du système avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ au gré des dissolutions et des précipitations minérales.

1.4.EFFET D'UNE SOLUTION COMPLEXE : EXPERIENCE AVEC UNE SOLUTION SYNTHETISEE DE RESERVOIR (V2)

Pour s'approcher au mieux des conditions réelles de fond, la solution simplifiée NaCl 0,1 M utilisée jusqu'alors a été remplacée par une solution de réservoir plus complexe et synthétisée en laboratoire. Cette solution n'est pas à l'équilibre avec la roche de Chinle de départ. En effet, cette solution a été utilisée précédemment dans le cadre du Programme ANR Géocarbonate-Intégrité (étude de la formation du Callovo-Oxfordien de Charmotte (voir chapitre 2) et Saint-Martin-De-Bossenay comme couverture potentielle). Elle fut synthétisée pour s'approcher au mieux de la composition de la solution de la formation du Dogger, réservoir sous-jacent au COx.

Dans cette thèse, le souhait de réaliser une étude comparative de l'évolution de ces deux roches (Chinle et Charmotte) a conduit à mener une expérimentation avec la même solution synthétisée de réservoir.

1.4.1. Conditions expérimentales :

Les expériences sont menées dans les autoclaves PARR® décrits précédemment. Les conditions d'injection de CO₂ et de réaction sont les mêmes qu'avec la solution simplifiée.

La composition chimique de la solution saline utilisée dans cette expérience est basée sur les analyses de solution de réservoirs de Rojas et al, (1989) et repris par Azaroual et al. (1997). Ils rapportent des compositions d'eau d'aquifères du Bassin Parisien dans des conditions proches de celles du stockage (150 bar, 70°C, solutions peu salées à 19 g/l). Le choix s'est porté sur l'échantillon GCLI de l'aquifère du Dogger (Azaroual et al., 1997). La composition finale de la solution synthétisée est reportée dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Composition chimique de la solution GCLI (en mg.L⁻¹ et en mmol.L⁻¹)

| pH | P(bar) | T(°C) | Na | K | Mg | Ca | SiO ₂ | SO ₄ | Cl | |
|------|--------|-------|--------|------|-------|-------|------------------|-----------------|---------|--------|
| 6.34 | 183.5 | 70.8 | 6146.0 | 93.0 | 221.0 | 808.0 | 32.8 | 736.0 | 10789.0 | mg/l |
| | | | 267.33 | 2.38 | 9.09 | 20.16 | 0.55 | 7.66 | 304.34 | mmol/l |

Cette solution a été synthétisée en laboratoire par dissolution de sels, puis ajustée en pH par ajout de HCl (la solution finale est référencée « V2 »). La composition finale obtenue est proche de la solution théorique. Cependant, elle est 300 fois plus salée que la solution simplifiée NaCl 0,1 M utilisée auparavant. La richesse initiale de V2 en cations est susceptible de favoriser la précipitation de minéraux secondaires, indépendamment de la réactivité avec le CO₂.

1.4.2. Evolution des minéraux :

Après réaction avec la solution V2 pendant 30 jours à 80°C et 150 bars de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$, des évolutions minéralogiques similaires au résultat de l'expérience avec NaCl 0,1 M sont observées. Elles portent essentiellement sur la fraction carbonatée (Figure 18).

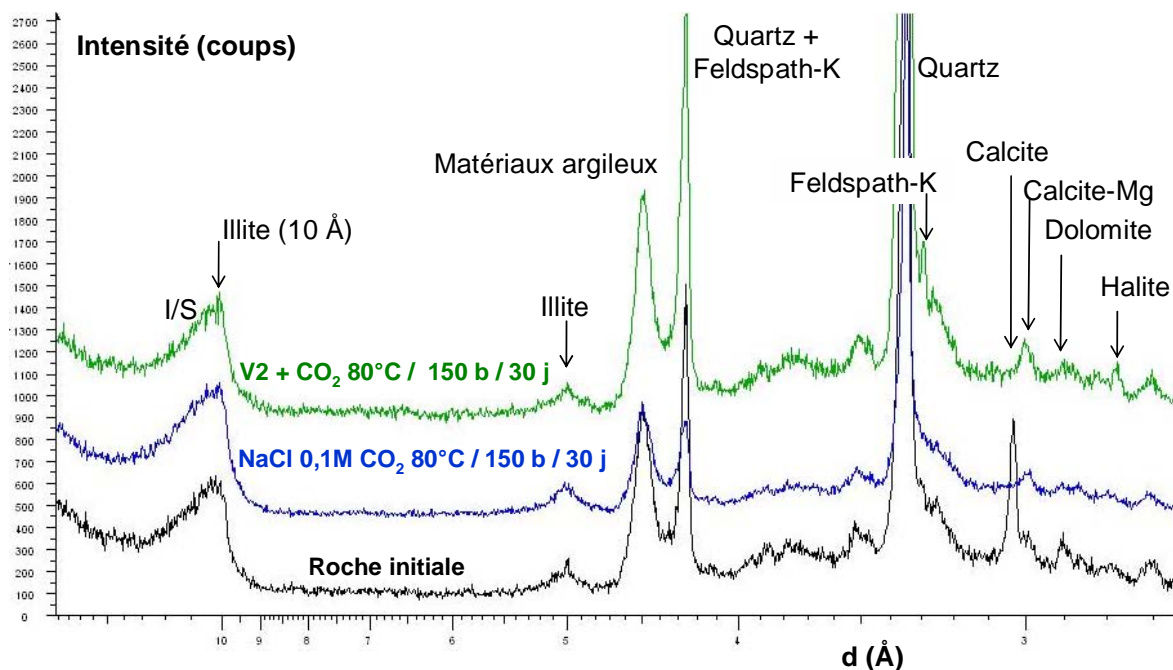


Figure 18 : Evolution de la roche brute de Chinle avant et après réactions (avec V2 et NaCl 0,1 M à 30 jours) en DRX (préparation désorientée)

La calcite pure initiale (3,02 Å) est complètement dissoute, alors que la calcite-Mg ne semble pas altérée. Une calcite-Mg secondaire a pu également se former, comme cela a été mentionné lors de l'expérience avec NaCl 0,1 M. La dolomite initiale semble partiellement dissoute. La dolomite pourrait donc avoir été dissoute à court terme, puis reprécipiter à plus long terme (90 jours), comme cela a été observé avec NaCl 0,1 M.

Le quartz et le feldspath-K initiaux ne semblent pas altérés en DRX. La formation d'illite (10 et 5 Å) est difficilement détectable en préparation désorientée. La précipitation d'halite (2,81 Å) représente un artefact expérimental lié au séchage de l'échantillon avec des résidus de solution V2 très concentrée en sels.

1.5. CONCLUSIONS

Lors de ces expériences menées prioritairement avec une solution simplifiée NaCl 0,1 M puis avec une solution de réservoir synthétisée (« V2 »), le CO₂ injecté est sous forme supercritique à 80°C et 150 bars. Sa dissolution partielle dans la solution provoque la chute du pH de 6,00 à 3,20.

Le principal effet du CO_{2(SC)} demeure son pouvoir acidifiant lors de sa dissolution dans la solution saline de réservoir. Aucun effet du CO_{2(SC)} anhydre n'a pu être identifié dans les conditions expérimentales considérées (seulement 30 jours), notamment sur les argiles.

Dans un premier temps (30 jours), les minéraux carbonatés sont les phases les plus réactives. La calcite est totalement dissoute alors que la calcite-Mg et la dolomite ne sont dissoutes que partiellement. Des minéraux carbonatés magnésiens secondaires peuvent précipiter (calcite-Mg, dolomite).

Parallèlement, l'I/S est déstabilisé par l'acidification du système. Le quartz et le feldspath-K ne sont pas dissous mais leur altération superficielle libère en faible quantité du silicium, du potassium et de l'aluminium en solution.

Dans un second temps (90 jours), le pH remonte. La dolomite secondaire précipite. L'illitisation est susceptible d'être amorcée, du fait de la déstabilisation partielle de l'I/S et de la disponibilité en aluminium et potassium.

Sur les durées d'expérience considérées, la solution de réservoir V2 n'a pas d'effet majeur sur le système géochimique par rapport à une solution simplifiée NaCl 0,1 M. La présence initiale de potassium peut cependant favoriser la phase d'illitisation.

2. REACTIVITE D'UNE ROCHE MARNEUSE

Les travaux présentés dans ce chapitre sont issus de l'étude de réactivité d'une roche marneuse du Bassin de Paris en conditions de SGC, menée dans le cadre du Programme ANR Géocarbonate-Intégrité. Partie intégrante de la thèse, ces travaux permettent de comparer la réactivité de deux roches possédant des fractions argileuses similaires (I/S à 80-90 % illitique) mais des proportions en minéraux carbonatés différentes : 13 % pour la Chinle (10 % calcite pure et calcite-Mg, 3 % dolomite) et 55 % pour la zone de transition Comblanchien/Marnes de Massingy de Charmotte (50 % de calcite pure et 5 % de dolomite-Fe). De par leurs propriétés, les Marnes de Massingy présentent un potentiel intéressant de couverture ; le réservoir associé étant la formation du Dogger.

2.1. LA ROCHE MARNEUSE DE CHARMOTTE (BASSIN DE PARIS)

Les roches de couverture du Bassin Parisien sont soit, des marnes (Callovien), soit des argilites (Rhétien) (Kohler, 2006). Sous-jacents à la couverture marneuse du Callovien (riche en carbonate de calcium à 50%), on retrouve des réservoirs carbonatés du Dogger, dénommés par endroit Comblanchien ou Dalle Nacrée.

Les échantillons de Charmotte (Est de Paris) utilisés dans la thèse proviennent de la zone de transition entre réservoir du Dogger et Marnes du Callovo-Oxfordien (Figure 19). Ce matériau provient d'une zone de transition intercalée entre le réservoir du Dogger (Comblanchien) et la roche de couverture argileuse (Marnes de Massingy).

La composition minéralogique de la roche du Callovo-Oxfordien (COx) de Charmotte s'approche de celle du COx de Saint Martin de Bossenay (SMB), situé à quelques dizaines de kilomètres de Charmotte (Hubert, 2009 ; Bachaud et al., 2009).

La mise à disposition des échantillons de Charmotte pour cette thèse permet de contribuer aux études de Géocarbonate-Intégrité en comparant les résultats sur la roche argileuse de Charmotte avec ceux de SMB (Kohler et al., 2006) et de Bure (Hubert, 2009).

Le site de SMB est un site expérimental d'étude du SGC, exploité antérieurement pour la production pétrolière. Le site de SMB a été étudié au sein du Programme ANR Géocarbonate-Picoref (2006-2008) en tant que site potentiel d'injection de CO₂. Les conditions de fond sont : 63°C et 143 bars.

Elles sont toutes deux également proches de la composition de la roche du COx de Bure, dans laquelle se trouve le laboratoire souterrain de Bure (Meuse-Haute Marne) de l'Agence National de gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), dont il constitue la couche-hôte cible pour un éventuel stockage de déchets nucléaires de haute activité à vie longue (ANDRA, 2005).

En tant que zone de transition, l'échantillon étudié de roche de Charmotte est particulièrement riches en carbonates (Tableau 3) : calcite (50%) et dolomite ferrique (5%). Les minéraux argileux (interstratifiés illite/smectite, illite libre et kaolinite) représentent 25% de la roche totale. On retrouve ensuite des minéraux accessoires comme le quartz (10%), la pyrite (2 %), le gypse (3 %), ainsi que l'anatase et la matière organique.

Cette composition a été déterminée par caractérisation couplée de thermogravimétrie, analyse thermique différentielle et analyse de gaz émis (TG-ATD-AGE) avec une incertitude de $\pm 10\%$ (Bildstein et al., 2007 ; Credoz et al., 2009).

Grâce à une coupe de carotte de roche de couverture de Charmotte et une préparation en lame mince, on remarque la grande hétérogénéité du matériau initial d'étude (Figure 19).

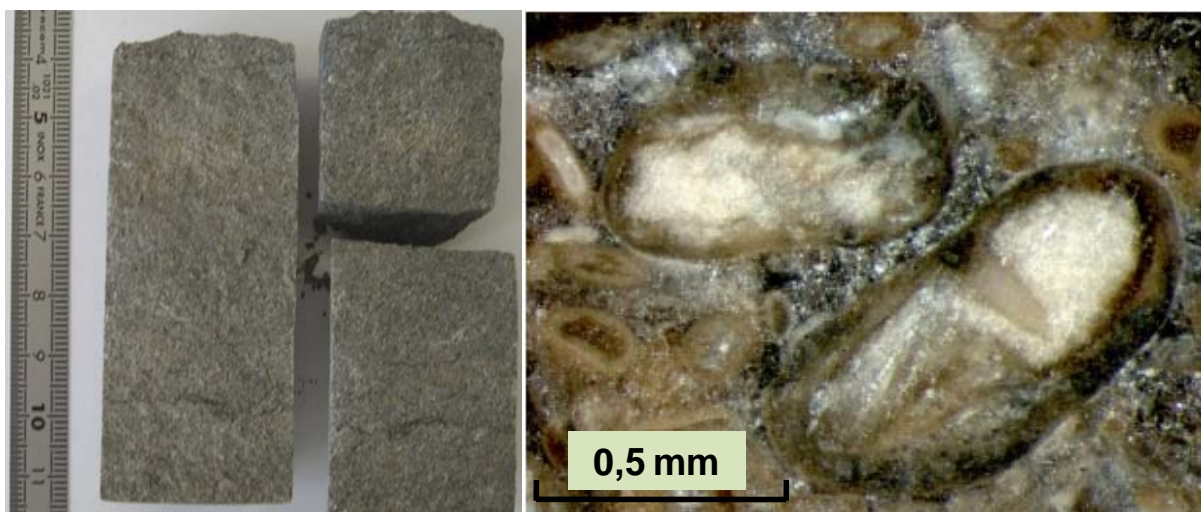


Figure 19: Echantillon de la roche de Charmotte du Bassin de Paris : Vue d'ensemble (à gauche) et observation par microscopie optique de lame mince (à droite)

De nombreux nodules, des éléments biogéniques (fossiles de tests calcaires de mollusques), des cristaux de quartz bien visibles, des minéraux argileux, en faible proportion (~25 %) et de la matière organique composent l'échantillon, le tout cimenté par des composés carbonatés mal cristallisés et assez hétérogènes.

2.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les deux expériences présentées sont menées dans les autoclaves PARR® décrits précédemment. Les conditions d'injection de CO₂ et de réaction sont les mêmes que celles décrites avec la solution V2 (voir 1.4). Les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Figure 24.

Tableau 6 : Liste des expériences menées sur la roche de Charmotte

| Référence des expériences | Roche | Temp. (°C) | pCO ₂ | Composition solution | Durée (jours) |
|---------------------------|-----------|------------|------------------|----------------------|---------------|
| "SCO2SC80C150b30" | Charmotte | 80 | 150 | Anhydre | 30 |
| "SV2CO2SC80C150b30" | Charmotte | 80 | 150 | V2 | 30 |
| "SV2CO2SC80C150b90" | Charmotte | 80 | 150 | V2 | 90 |

2.3. RESULTATS

Réalisés dans le cadre du Programme ANR Géocarbonate-Intégrité, une caractérisation de Charmotte avant et après réaction complémentaire de celle faite classiquement (DRX-MEB) a été réalisée par thermogravimétrie couplée à l'analyse thermique différentielle et à l'analyse des gaz émis (TG-ATD-AGE). Cette technique d'analyse et de quantification est détaillée en Annexe (Méthode de caractérisation utilisée).

2.3.1. Evolution des minéraux carbonatés

Au regard des expériences eau-roche-CO₂ réalisées, les phénomènes géochimiques les plus importants quantitativement concernent essentiellement les minéraux carbonatés (calcite et dolomite-Fe). Ces deux minéraux sont initialement présents en grande quantité (55 % du volume de Charmotte). Aucune évolution significative n'est caractérisée en DRX (Figure 20). La précipitation de dolomite secondaire est par contre clairement détectée, après expérience de 90 jours, par le pic à 2,191 Å, harmonique du pic principal à 2,883 Å dissimulé dans le pic de dolomite-Fe. La précipitation de calcite hydratée est également détectée en DRX après 90 jours d'expérience à 3,08 Å.

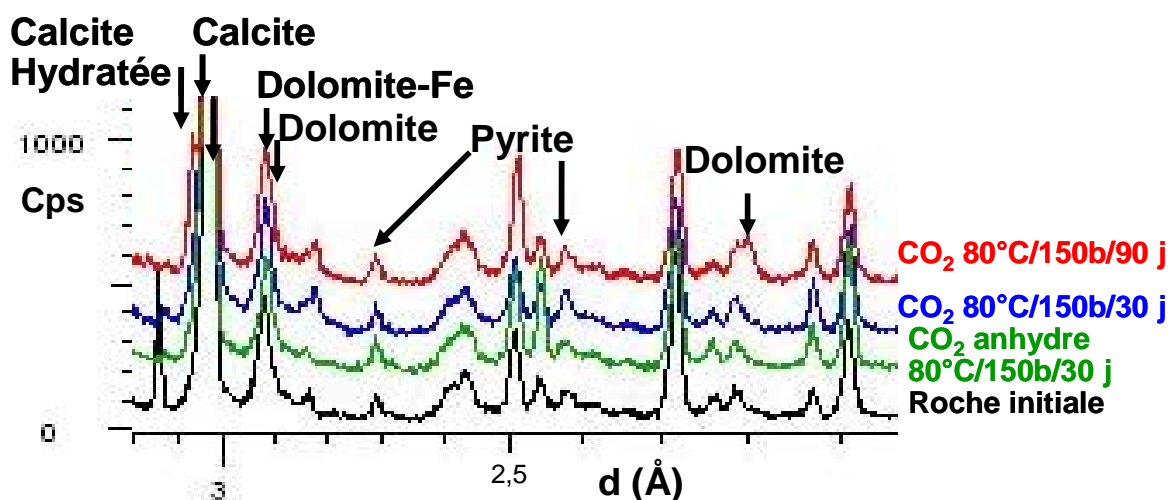


Figure 20. Evolution de la fraction carbonatée de la roche de Charmotte avant et après réaction en DRX (préparation désorientée).

L'observation au MEB montre que l'acidification du système liée à la dissolution du CO₂ a bien altéré les minéraux carbonatés et en priorité la dolomite-Fe. La calcite ne présente pas de figures de dissolution nettes.

Présente à hauteur de 50% initialement, la calcite n'est que peu attaquée dans les expériences à 30 jours et 90 jours. Des calcites isolées et restées intactes sont observées après réaction et confirment cette tendance.

La dolomite-Fe est partiellement dissoute. On retrouve des altérations du cristal après réaction de 3 mois sur les arêtes et les bords (Figure 21).

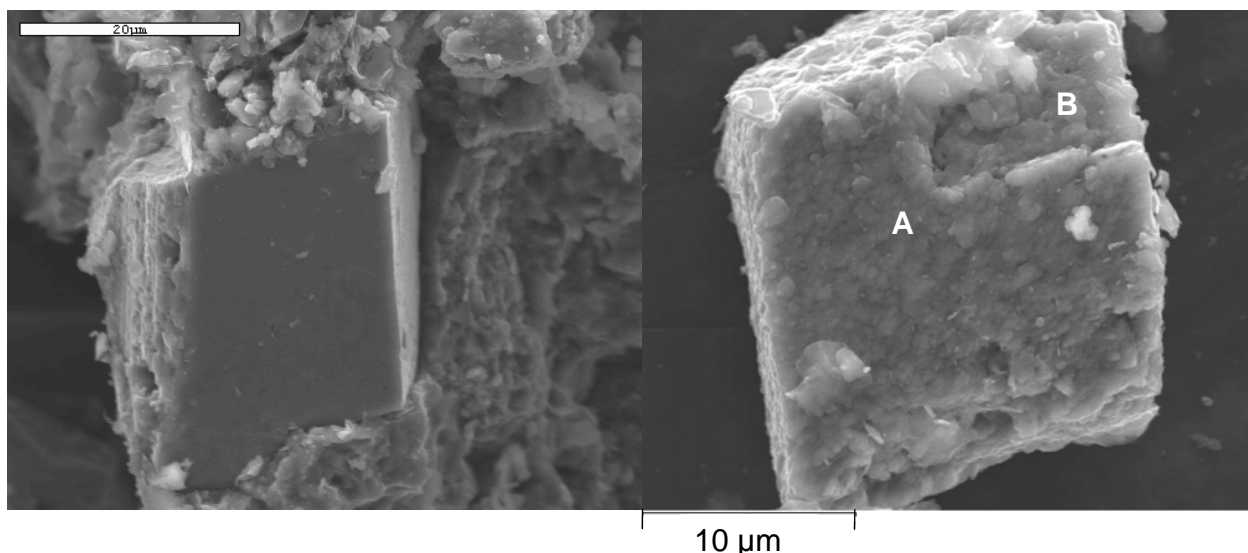


Figure 21. Observation au MEB de la dolomite dans la roche initiale (à gauche) et après expérience avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ à 80°C pendant 3 mois (à droite) avec A : cristal de dolomite-Fe et B : calcite sous-jacente.

La dissolution de dolomite-Fe après 30 jours et 90 jours d'expérience est confirmée par TG-ATD-AGE. Le pic représentatif de la présence de dolomite à 700°C disparaît dans l'échantillon après réaction (Figure 22). D'autre part, le pic de la calcite secondaire est différent de celui de la calcite initiale à 820°C (température de fusion plus basse) pouvant être due à son hydratation.

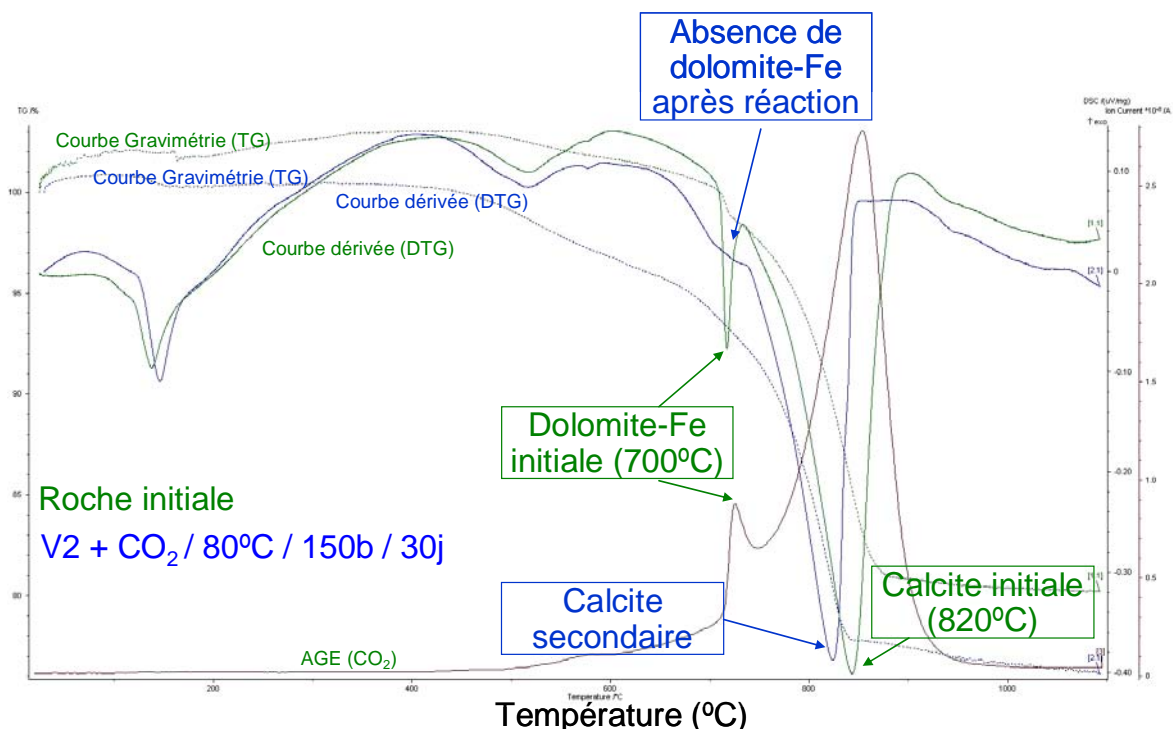


Figure 22. Analyse des évolutions minéralogiques de la fraction carbonatée de Charmotte avant et après réaction à 30 jours par TG-ATD-AGE.

Cette technique d'analyse plus sensible que les DRX montre qu'une fraction des calcite et dolomite initiales serait donc dissoute. Puis, de la calcite hydratée précipiterait en masse, ainsi que que de la dolomite secondaire, mais en moindre quantité.

Ces analyses sont confirmées après 90 jours d'expérience (Figure 23).

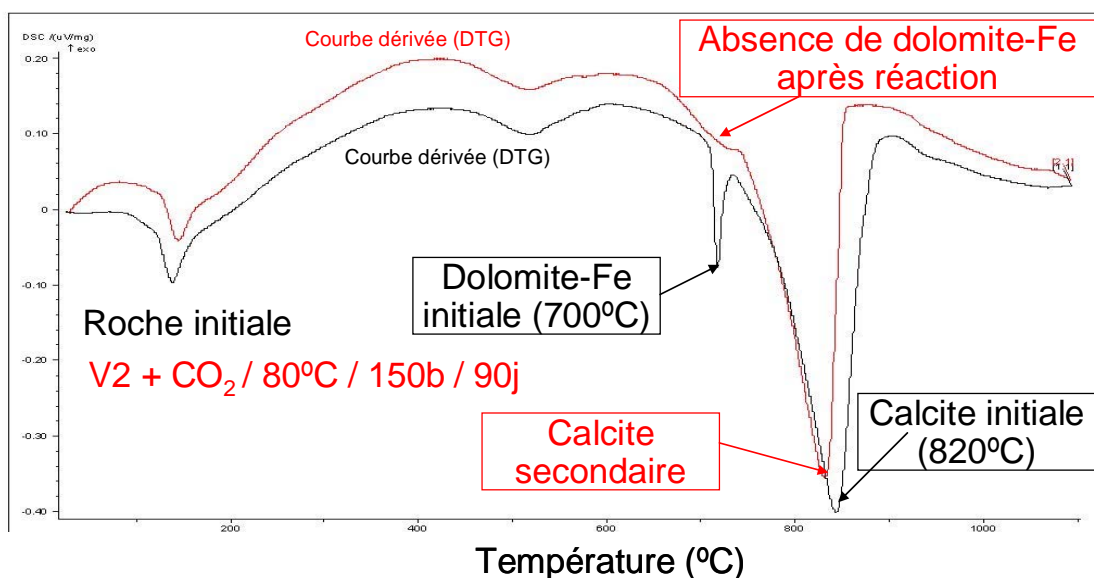


Figure 23. Analyse des évolutions minéralogiques de la fraction carbonatée de Charmotte avant et après réaction à 90 jours par TG-ATD-AGE.

Aucune altération sur les minéraux carbonatés n'est observée suite à l'expérience de 1 mois avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ sans solution V2. Cette observation peut être considérée comme définitive.

2.3.2. Evolution des minéraux argileux:

La fraction argileuse (I/S, kaolinite) ne montre pas d'évolution significative avant et après réaction à 1 et 3 mois par les moyens de caractérisations employés (Figure 24).

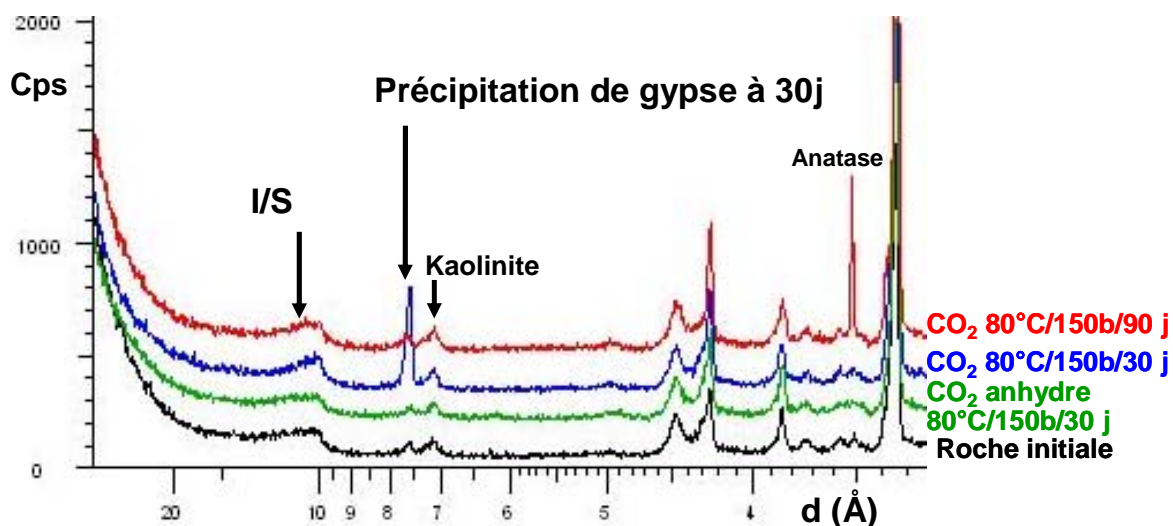


Figure 24 : Evolution de la roche brute de Charmotte avant et après réactions par DRX (préparation désorientée)

Dilué deux fois plus dans la roche brute, il est difficile de juger de l'évolution de l'I/S dans ces conditions. Dans l'échantillon de Charmotte, aucune source minérale de potassium, ni d'aluminium n'est disponible (pas de feldspath-K susceptible d'être dissous). Dans ces conditions, une illitisation expérimentale est peu probable.

La kaolinite, pic à 7,17 Å, ne présente pas non plus d'évolution significative en DRX.

2.3.3. Evolution des minéraux accessoires

Le quartz n'est que très peu altéré en surface après expérience. Aucun gel, ni aucune phase secondaire siliceuse n'ont été observées au MEB.

La pyrite est partiellement déstabilisée et des dissolutions liées aux attaques acides de surfaces sont également observées au MEB.

Le gypse, présent initialement, reprécipite, pic à 7,63 Å. Cette formation est un artefact expérimental lié à la composition élevée de la solution initiale V2 en calcium et sulfates.

Le pic d'anatase détecté en DRX à 3,51 Å (Figure 24) est également un artefact de préparation, cette fois. Ce minéral est présent initialement. Il constitue un reliquat du traitement du matériau.

CONCLUSIONS

L'objectif des expériences sur roches totales était de déterminer, sur un assemblage minéral complet, l'impact de la réactivité des minéraux carbonatés sur l'évolution des minéraux argileux.

Les expériences d'altération de roches ont été menées dans des conditions proches du SGC ($\text{CO}_{2(\text{SC})}$, solutions salines, 80°C, 150 bars). Deux roches argileuses ont donc été étudiées : une roche argilo-gréseuse de Chinle et une roche argilo-carbonatée de Charmotte.

Le principal effet du $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ est l'acidification de la solution (de pH 6,0 vers un pH de 3,0-3,5) qui entraîne une déstabilisation significative des phases minérales carbonatées initiales, comme cela a été observé dans des travaux expérimentaux antérieurs (Kaszuba et al., 2003; 2005 ; Credo et al., 2009 ; Kohler et al, 2009 ; De Lima et al, 2009). La réactivité des minéraux argileux (I/S, kaolinite) et des minéraux accessoires, au sein des roches brutes, est plus lente et moins marquée sur les 3 mois d'expérience considérés.

Les expériences menées avec $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ anhydre présentent peu ou pas de réactivité contrairement à celles effectuées avec la solution saline simplifiée (NaCl 0.1 M) et complexe (V2), Le vecteur principal de la réactivité du CO_2 est donc bien la solution.

Pour les minéraux carbonatés, la calcite et la dolomite substituée en fer (dolomite ferrifère, Charmotte) se dissolvent à très court terme. La dolomite pure semble moins altérée (Chinle). La dissolution de ces minéraux intervient directement sur le contrôle du pH du système (pouvoir tampon). Les minéraux carbonatés substitués en Mg semblent donc plus stables (dolomite) face à l'attaque acide. Ceci est confirmé par la précipitation secondaire de dolomite dans les deux cas de roches argileuse, à 90 jours notamment. On observe également la précipitation d'une calcite secondaire hydratée (Charmotte).

Les évolutions de la fraction argileuse suivant le type de roche (Chinle, Charmotte), la durée d'expérience (1 mois, 3 mois) et le type de solution (NaCl, V2) sont plus difficiles à interpréter que celles sur phases argileuses purifiées (Partie 2). On observe une amorce d'illitisation de l'I/S de Chinle liée à la déstabilisation de l'I/S en milieu acide. Cependant, une source de K et Al reste indispensable au processus d'illitisation (dissolution de feldspath-K). La durée des expériences à 90 jours demeure un facteur limitant important pour la formation de ce phénomène dans les conditions considérées (De Lima et al., 2009 ; Kohler et al, 2009).

L'ensemble de la réactivité des roches de couvertures souligne l'amorce de certains chemins réactionnels, principalement sur les carbonates, susceptibles d'avoir un impact direct en terme opérationnel, à savoir sur la cohésion mécanique des roches et leur stabilité géochimique. L'altération des ciments carbonatés (calcite, dolomite) est notamment susceptible d'ouvrir la porosité de la roche et de créer d'éventuels chemins préférentiels pour l'écoulement du fluide réactif. Les précipitations secondaires de carbonates (dolomite) peuvent aussi agir comme agent du piégeage minéral du CO_2 .

Cependant, ces expériences menées en conditions proches d'un SGC favorisent l'altération quantitative du solide (augmentation de la surface réactive par broyage et du rapport Eau/Roche). De plus, l'observation d'évolution de la roche à échelle microscopique conduit à l'identification de chemins réactionnels fins. La représentativité de cette réactivité accentuée à petite échelle vers un cas opérationnel de SGC à grande échelle spatiale (métrique voire kilométrique) et temporelle (milliers d'années) peut être remise en question.

Ce qui nous amènera à considérer la pertinence de ces scénarios d'évolutions à court terme pour la modélisation intégrée (Partie 3). Il est notamment clair que l'analyse de sûreté à long terme ne peut reposer que sur la seule prédiction de la réactivité des carbonates à court terme.

La réactivité des phases argileuses, notamment au travers du processus d'illitisation est plus difficile à analyser et appelle à une étude géochimique plus spécifique de cette fraction majoritaire des roches de couvertures en conditions de SGC (Figure 25 et Partie 2).

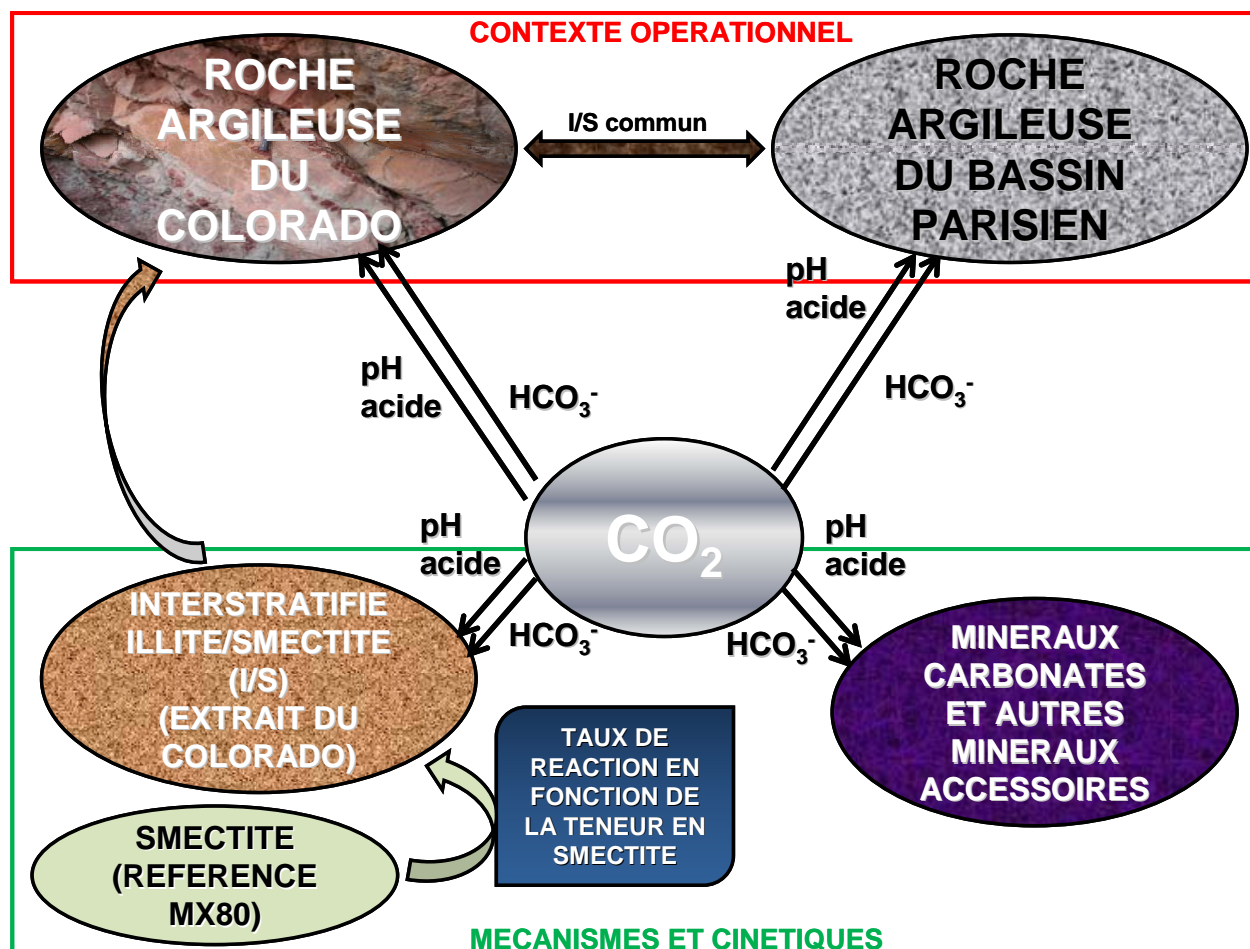


Figure 25 : Démarche scientifique entre la partie 1 (réactivité de la smectite et de l'I/S) et la partie 2 (réactivité des couvertures argileuses et des minéraux accessoires)

PARTIE 2 :

**REACTIVITE DES MINERAUX ARGILEUX
EN CONDITIONS DE STOCKAGE
GEOLOGIQUE DE CO₂ :**

**ETUDE EXPERIMENTALE ET
MODELISATION**

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Le premier grand objectif de cette thèse est de montrer dans quelle mesure les formations de couverture possèdent également la fonction de barrière chimique face à la migration du CO_2 et si cette fonction repose à long terme sur les minéraux argileux. Dans la deuxième partie de cette étude, les travaux présentés se concentrent sur la réactivité des minéraux argileux en milieu acidifié et salin, proche des conditions de SGC.

Les minéraux argileux sont présents à hauteur de 30 à 60% dans les couvertures de sites étudiés pour le stockage du CO_2 , suivant le contexte géologique de site (Gaus et al. 2005; Kohler et al. 2006; Gherardi et al. 2007; Pironon et al. 2007 ; Credo et al., 2009 ; Bildstein et al., 2009 ; Hubert, 2009, De Lima et al., 2009).

Dans cette partie 2, les expériences et les modélisations ont été effectuées sur deux minéraux argileux isolés composant principalement les formations de couverture : un interstratifié illite/smectite (I/S) et une smectite (montmorillonite). Les minéraux silicatés (quartz, feldspath-K) présents initialement dans les échantillons naturels sont également présents en faibles quantités dans chaque phase purifiée. Ils sont susceptibles de réagir à plus long terme et de participer à la réactivité des argiles.

Les protocoles expérimentaux ont été construits pour répondre au premier objectif de cette thèse : l'identification des chemins réactionnels majeurs de ces matériaux et la quantification des vitesses de réaction des minéraux argileux et silicatés associés en conditions de stockage profond de CO_2 (80°C ; NaCl 0,1 M). Suite aux résultats obtenus dans la Partie 1, deux effets principaux liés à la dissolution du CO_2 dans la solution de fond ont été étudiés séparément : l'impact de l'acidification (expériences à pH 3-4, 4-5, 7-7,5) ; et, l'impact des espèces carbonatées dissoutes (expérience avec NaHCO_3 à 0,05M à pH 8,5) sur les deux phases argileuses.

Les chemins réactionnels majeurs ont été identifiés grâce aux expériences en batch réalisées à différentes durées (1, 30, 60, 90 jours) où l'évolution du solide et des éléments en solution peut être caractérisées progressivement. Des minéraux accessoires (feldspath-K, quartz) ont été identifiés en faible quantité dans les deux phases purifiées initiales. Ils ont aussi été intégrés dans les chemins réactionnels d'évolution des minéraux argileux en tant que source potentielle d'éléments importants pour la formation de phases secondaires (K, Si, Al).

Dans la majeure partie des travaux de la littérature, la caractérisation comparative du solide avant/après réaction repose essentiellement sur des DRX, de la spectroscopie IR, des analyses EDX réalisées au MEB et de mesure de surface spécifique (Montes-Hernandez et al., 2006 ; Hubert, 2009 ; Kohler et al., 2009). Mais à notre connaissance, aucune étude de la cinétique réactionnelle de la smectite ou d'un I/S ne montre d'évolution ou d'identification de chemins réactionnels par observations au MET couplées à des analyses chimiques EDX.

Les paramètres de cinétiques de dissolution de chacune des argiles ont été déterminés en deux étapes. D'une part, les expériences en circulation ont permis d'obtenir des vitesses de dissolution grâce à l'évolution de Si, élément structural des argiles. D'autre part, ces résultats expérimentaux ont été intégrés dans la base de données cinétique de Crunch pour réaliser les modélisations des couplages réactionnels identifiés lors des expériences en batch, afin de confirmer ces chemins réactionnels par la modélisation géochimique et les vitesses réactionnelles associées.

Nombreuses sont les études expérimentales et de modélisation sur les cinétiques de dissolution de smectites, ainsi que sur les transformations diagénétiques de la smectite et de l'I/S. Mais aucune étude, à notre connaissance, ne détermine la vitesse de réaction d'une smectite et d'un I/S couplés à la réactivité des minéraux silicatés dans les conditions de SGC.

Notre étude propose une approche originale pour la détermination de l'évolution quantitative et qualitative en conditions de SGC de ces phases constitutives des roches de couvertures argileuses. Les résultats des études de dissolution de la smectite MX80p et de l'interstratifié du Colorado Cp sont présentés sous la forme de deux publications soumises à Applied Geochemistry et Applied Clay Science respectivement.

3. REACTIVITE D'UNE SMECTITE

3.1. L'ECHANTILLON DE SMECTITE ETUDIEE : LA BENTONITE MX80 PURIFIEE « MX80p »

3.1.1. Présentation du groupe des smectites

Les smectites sont des minéraux argileux dont les feuillets sont composés de couches TOT (tétraédrique/octaédrique/tétraédrique). La propriété centrale des smectites est leur capacité de gonflement due à l'augmentation ou à la diminution potentielle de la taille de l'espace interfoliaire suivant l'axe c^* (Figure 10), et leur capacité d'échange.

La famille des smectites est donc la famille de minéraux argileux dits gonflants. C'est le cas des montmorillonites, des beidellites, des saponites et des hectorites. Ces argiles gonflantes sont présentes à l'état libre où elles constituent alors des gisements industriels de "bentonites" (Wyoming, Grèce, Turquie, Chine, France...). Cependant, on les retrouve souvent dans les couvertures argileuses sous forme d'interstratifiés (illite/smectite, chlorite/smectite, kaolinite/smectite).

Dans la famille des smectites, on retrouve deux minéraux argileux très présents dans la nature et représentés dans les modélisations : les montmorillonites et les beidellites. Elles se différencient par la répartition de leurs défauts de charge. Le défaut de charge majeur des montmorillonites se situe dans la couche octaédrique. Tandis que le déficit de charge d'une beidellite se trouve lui dans la couche tétraédrique. Une beidellite est donc plus facilement et fortement liée aux cations échangeables situés dans la couche interfoliaire, la couche tétraédrique étant plus proche de l'espace interfoliaire que la couche octaédrique (Figure 10).

3.1.2. Présentation générale de l'échantillon MX80p

L'échantillon de smectite étudié est extrait de la bentonite du Wyoming, MX80, matériau de référence à 80% argileux utilisé à des fins scientifiques, industrielles et commerciales. Cette formation du Crétacé Supérieur est issue principalement de la formation Mowry Shale (Hosterman and Patterson, 1992).

Les smectites présentes dans ce matériau sont initialement sodi-calciques de type Wyoming. Des traitements chimiques puis physiques sont nécessaires pour l'obtention d'une phase argileuse purifiée.

Après la décarbonatation, l'échange au sodium et la récupération de la fraction $< 2\mu\text{m}$ (Annexe 1), l'échantillon nommé « MX80p » (MX80 purifiée) a été caractérisé.

Un équipement analytique de pointe est nécessaire pour réaliser une caractérisation fine des matériaux argileux. Pour l'échantillon MX80p, la plupart des caractéristiques de l'échantillon ont été déterminées lors de cette étude (formule structurale, taille initiale des feuillets, minéraux accessoires de l'échantillon). D'autres caractéristiques complémentaires présentées sont également tirées des études menées par Perronnet (2004) et Salles et al. (2009) sur le même lot de bentonite MX80 et sur sa fraction argileuse purifiée. Le protocole de purification est bien décrit en annexes.

3.1.3. Caractérisation de MX80p par DRX

Après purification de la poudre de bentonite du Wyoming MX80, l'échantillon purifié MX80, présente une phase argileuse principale et majoritaire gonflante de type smectite. La préparation en lames orientées séchées à l'air (« **ad** » pour « **air-dried** ») dénote un pic à 12,5Å, puis un épaulement vers 14 Å, ainsi que des harmoniques à 6,3 et 3,2 Å (Figure 26). La préparation suite à l'échange à l'éthylène-glycol (« **eg** » pour « **ethylene-glycol** ») dénote un pic à 17,08 Å lié au gonflement de l'espace interfoliaire. Ces pics sont caractéristiques d'une montmorillonite. Ceci est confirmé par des études antérieures menées sur le même échantillon (Perronnet, 2004 ; Salles, 2009).

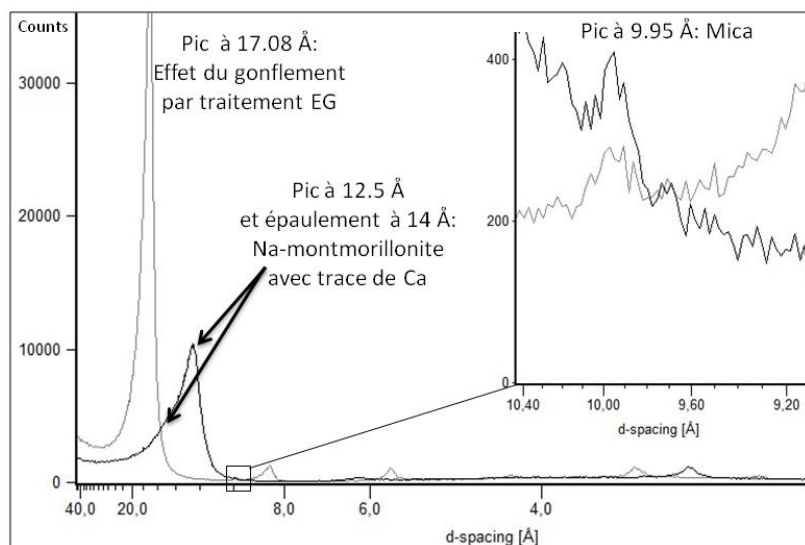


Figure 26 : Echantillon MX80p initiale par diffraction au rayons X (DRX) : diffractogramme noir (MX80p séché à l'air-ad) ; diffractogramme gris : MX80p l'éthylène-glycol (EG).

Cet échantillon initial est également composé de micas (phase à 9,95 Å) qui n'ont pu être totalement extraits de la phase smectitique lors de la purification (Figure 26). D'après Perronnet (2004), ce mica est une biotite Fe présente à plus de 3% en masse dans la bentonite d'origine. Elle présente une vitesse de dissolution plus importante que la montmorillonite en milieu acide (Palandri et Kharaka, 2004).

3.1.4. Caractérisation de MX80p par MET et détermination de la formule structurale

L'observation par microscopie électronique à transmission de l'échantillon MX80p initial (dépôt goutte séché à l'air) révèle une omniprésence de cristallites de montmorillonite assez larges. L'épaisseur de ces cristallites peut atteindre 0,2 µm (Figure 27).

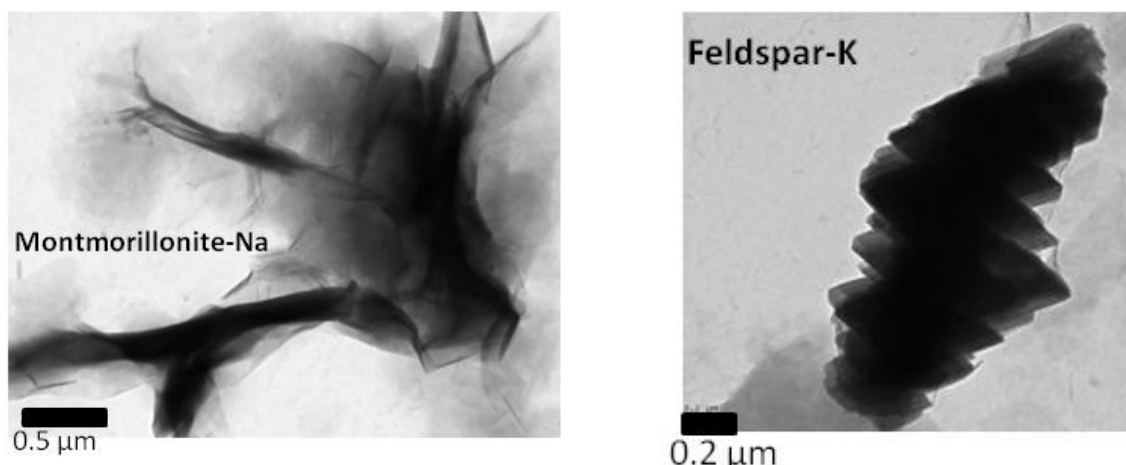
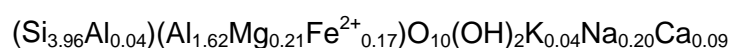


Figure 27: Observations au MET de la montmorillonite et du feldspath-K dans l'échantillon MX80p initial.

D'autre part, quelques cristaux de feldspath-K (KSi_3AlO_8) ont aussi pu être observés. Malgré leur faible proportion au sein de l'échantillon initial (~1% en fraction volumique), il est essentiel de les identifier car ils représentent une source en Si, Al et surtout K qui peut avoir des conséquences non négligeables sur la réactivité du système, surtout en conditions acides et réacteur fermé (batch). Aucun gel siliceux ou particule de quartz n'a été observé, mais peut malgré tout subsister dans l'échantillon.

De manière générale, la bentonite MX80 est très riche en montmorillonite. Mais elle contient également des impuretés riches en SiO_2 à hauteur de 4% (quartz et cristobalite), des plagioclases, des feldspaths-K, qu'il est souvent difficile d'extraire intégralement lors de la purification et que l'on retrouve lors des observations au MET (Perronnet, 2004).

Des analyses chimiques par EDX réalisées sur un nombre significatif de cristallites isolés (~30 analyses) ont permis d'établir la formule structurale suivante pour la montmorillonite initiale :



par une demi-maille $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, en considérant Fe^{2+} comme le cation principal pour l'élément fer dans la couche octaédrique. Chaque quantité de cations est comprise dans un intervalle de $\pm 5\%$. Fe^{2+} a été choisi en accord avec la modélisation et les données thermodynamiques associées (Gaucher et al., 2009) qui donnent la montmorillonite Fe-montmorillonite-Mg riche en Fe^{2+} .

3.1.5. Surface spécifique de la montmorillonite

Dans la littérature, différentes valeurs de surface spécifique ont été déterminées pour la montmorillonite déshydratée: $48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour Golubev et al. (2006) ; $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour Salles et al. (2009). Pour la détermination des cinétiques et la modélisation, nous avons choisi d'utiliser la surface spécifique de la montmorillonite hydratée déterminée par Salles et al. (2009) qui est de l'ordre de $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

3.2. ARTICLE 1: ETUDE EXPERIMENTALE ET DE MODELISATION DE LA REACTIVITE DE LA SMECTITE ET DE SILICATES DANS UNE SOLUTION ENRICHIIE EN CO₂: IMPLICATIONS POUR L'INTEGRITE D'UNE COUVERTURE ARGILEUSE EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO₂

Résumé

Les formations argileuses représentent de bonnes couvertures pour le stockage géologique du CO₂ en systèmes carbonaté et gréseux. Les smectites sont un des composants majeurs de ces couvertures et leurs propriétés participent à la fonction de scellement de la formation. Après son injection et sa migration dans le réservoir, le CO₂ peut atteindre la couverture et se dissoudre dans la solution interstitielle. Cette dissolution du CO₂ peut conduire à deux effets géochimiques majeurs : l'acidification de la solution de fond (de pH 6,5-7,5 à pH 3,5-4,5) et à l'augmentation de la concentration en carbonates dissous HCO₃⁻ and CO₃²⁻. Cette acidification conduit à une dissolution rapide des minéraux les plus réactifs comme les carbonates et les sulfates, alors que celle des argiles et des silicates est plus lente. Pour l'évaluation de performance et de sûreté à long terme du stockage de CO₂, une étude de la réactivité de la smectite et des silicates associés a été réalisée en conditions de stockage de CO₂ (T, P, pH, I). Pour caractériser les chemins réactionnels, quantifier cette réactivité couplée des argiles et des silicates et pour évaluer les deux effets majeurs de la dissolution du CO₂ dans la solution saline, des expériences en réacteurs fermés (type batch) ont été menées à 80°C dans une solution NaCl 0,1 M sur une bentonite MX80 purifiée.

Quatre expériences distinctes ont été réalisées avec les solutions suivantes : HCl 0.001M (pH 3), pCO₂ 30 bars (pH 3.6 et carbonates dissous), CH₃COOH 0.001M (pH 4), NaHCO₃ 0.05M (pH 8.5) avec une force ionique moyenne de 0,1 M pendant 1 à 90 jours. Des expériences en circulation (type mixed-flow) ont également été menées. Les vitesses de dissolution mesurées à 80°C et pH 3 (HCl 0.001M) or pH 8.5 (NaHCO₃ 0.05M) sont en accord avec les données de la littérature.

La modélisation géochimique réalisée avec le code Crunch (Steefel, 2000), basée sur les paramètres cinétiques déterminés expérimentalement, suit le chemin réactionnel identifié. Elle permet de reproduire l'évolution de la composition des solutions et des phases solides au cours du temps. Les analyses de sensibilité ont permis de distinguer les principaux facteurs gouvernant la réactivité de la montmorillonite en conditions de stockage géologique de CO₂.

Les résultats d'expériences et de modélisation démontrent une bonne capacité de tampon d'acidité de la montmorillonite, mais pas d'effet direct des espèces carbonatées dissoutes, ni de la pCO₂ sur la dissolution de la montmorillonite.

Les expériences à pH bas ont permis l'observation de la dissolution plus rapide des minéraux primaires, mais a aussi favorisé la précipitation d'une smectite-K, intermédiaire réactionnel d'illitisation. Par conséquent, la concentration en protons dans les solutions interstitielles de réservoir et de couverture est le paramètre majeur gouvernant la dissolution de la smectite, ce qui est classiquement observé, mais également l'évolution structurale vers une structure d'illite en conditions de stockage géologique de CO₂.

ARTICLE SOUMIS A LA REVUE « APPLIED GEOCHEMISTRY ».

Experimental and modeling study of smectite and silicate reactivity in CO₂-bearing solution: implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage

Anthony Credoz¹, Olivier Bildstein^{1,*}, Michel Jullien¹, Joël Raynal¹, Laurent Trotignon¹, Alain Castillo², Oleg Pokrovsky²

¹CEA, DEN, Saint Paul-lez-Durance, F-13108 France

²LMTG, UMR5563-UR154, Toulouse, F-31400 France

*corresponding author, olivier.bildstein@cea.fr, (33/0) 442253724

Abstract

Clayey formations represent a very good sealing caprock for CO₂ geological storage in carbonaceous and silicoclastic reservoir. Smectites are one of the major caprock components and their properties participate to the sealing function of the formation. After its injection and migration within the reservoir, CO₂ could reach the caprock and dissolve into the pore water. The CO₂ dissolution would lead to two major geochemical effects: the pore water acidification (from pH 6.5-7.5 to 3.5-4.5) and the increase of dissolved HCO₃⁻ and CO₃²⁻ concentrations. This acidification leads to fast dissolution of high reactive minerals like carbonates and sulfates, whereas clay minerals and silicates reactivity is lower. For the performance and safety assessment of the long-term CO₂ storage, knowledge of clay and silicate reactivity, free of carbonates and sulfates minerals, and its dependence on environmental parameters of CO₂ storage (T, P, pH, I) has to be acquired.

To characterize and quantify the coupled reactivity of clay and accessory silicates and to determinate their main reactive pathways in CO₂-bearing solution and to assess the two major effect of CO₂ dissolution in the pore water, we conducted batch experiments at 80°C in 0.1 M NaCl on a purified MX80 Wyoming bentonite. Four different experiments were performed with the following solutions: 0.001M HCl (pH 3), pCO₂ 30 bars (pH 3.6 and dissolved carbonate species), 0.001M CH₃COOH (pH 4), 0.05M NaHCO₃ (pH 8.5) at ionic strength of 0.1 M during 1 to 90 days of reaction time. Mixed-flow experiments were also performed. Dissolution rates measured at 80°C and pH 3 (0.001M HCl) or pH 8.5 (0.05M NaHCO₃) were found to be consistent with the literature data.

Geochemical modeling performed with the Crunch code (Steefel, 2000) based on the experimentally reactive derived kinetic parameters, provides an adequate representation of the experimental reactive pathways and enables quantification of solid and solution evolution. Sensitivity analyses allowed the determination of the major factors governing montmorillonite reactivity in CO₂-bearing solutions. The experimental and modeling results demonstrate high acidic pH-buffering capacity of montmorillonite and no direct effect of dissolved HCO₃⁻ and CO₃²⁻, and pCO₂ on montmorillonite dissolution.

Low pH allowed faster dissolution of primary minerals but favored precipitation of secondary K-rich smectite, intermediary of illitization, and accessory minerals. As a result, acidic pH (protons concentration) of the reservoir and the caprock pore water is the major parameter governing smectite dissolution and its structural evolution to illite under long-term CO₂ storage conditions.

1. Introduction

1.1 Smectite dissolution kinetics in CO₂ storage conditions

Smectites are very abundant clay minerals in the Earth surface and sedimentary geological formations, entering the global geochemical cycles for millions of years (Meunier, 2002). Along the geological timescale and climate variations (atmospheric pCO₂ evolution), smectites and other clay minerals can be produced after aluminosilicates dissolution in CO₂-enriched environment (Lagache, 1965).

Nowadays, for the mitigation of climate changes, capture and geological CO₂ storage (CCGS) in deep saline aquifers, in producing or depleted oil and gas fields and in coal seams, appears to be one of the main solutions to reduce the industrial CO₂ emissions to the atmosphere (IPCC, 2007). In the geological target system, caprock is defined as a very low permeability shale or salt beds overlying a reservoir which prevents fluids from flowing out of the reservoir (IPCC, 2005). Clay minerals are the main components of the shale seals with a minimum mass fraction of about 30% (Kaszuba et al., 2003; Kaszuba et al., 2005; Gaus et al., 2005; Jullien et al., 2005; Kohler et al., 2006; Gherardi et al., 2007; Credo et al. 2009). Due to their specific properties of low permeability, high sorption and high protonation capacity, high cationic exchange capacity and swelling capacity, clayey formations represent the best confinement and sealing caprock for CO₂ storage.

After its injection in the reservoir, CO₂ will dissolve in the porewater (Equation 1).



Therefore, CO₂ dissolution provides two main aqueous species in the porewater: protons and dissolved carbonate ion. The decrease of porewater pH from 6.5-7.5 to pH 3.5-4.5 leads to its significant acidification (Gaus et al. 2005; Gherardi et al. 2007; Credo et al., 2009). At the same time, dissolved carbonate ion concentration increases in the porewater. In spite of its insignificant role on silicate minerals and smectite dissolution (Golubev et al., 2005; Golubev et al., 2006), dissolved carbonate and bicarbonate could bring about the formation of secondary carbonate minerals (Kaszuba et al., 2003; Kaszuba et al., 2005; Gaus et al. 2005; Gherardi et al. 2007; Credo et al, 2009), due to Ca, Fe and Mg.

1.2 Previous studies on smectite dissolution and the motivation for the present study

A few studies have been carried out on smectite dissolution kinetics under CO₂ storage conditions which investigated the effect of temperature, pressure, ionic strength, pCO₂, and solution chemistry. Dissolution kinetics of the MX80 bentonite clay fraction, SWy-1 and SWy-2 (Wyoming montmorillonite from Clay Minerals Society supply) and clay fraction from other sites were investigated under wide pH (1-12) and temperature (25-150°C) ranges (Zysset et Schindler, 1996; Bauer et Berger, 1998; Huertas et al., 2001; Cama et al., 2002; Metz et al., 2005; Amram et Ganor, 2005; Golubev et al., 2006; Rozalen et al., 2008; Rozalen et al., 2009). These studies provided pH-dependence of smectite dissolution rate. But, they did not report any significant clay transformations in the course of reaction (no formation of secondary phases), since flow-through experiments prevent the system from main precipitation. A general observation of smectite dissolution kinetics characterization is the presence of some accessory solid phases remaining even after the purification of their natural smectite (Vogt et Larqué, 2002; Metz et al., 2005; Amram et Ganor, 2005) such as quartz, K-feldspar, amorphous silica which strongly influence the dissolution kinetics determination (Metz et al., 2005). K-feldspar is especially interesting since previous studies have already shown a potential for illitisation (Altaner, 1986).

During the last sixty years, some studies were also performed on the bentonite dissolution mechanisms in strongly acidic conditions (1 to 10 M of HCl or H₂SO₄, Osthaus, 1954 ; Osthaus 1956 ; Novak et Cicel, 1978 ; Komadel et al., 1990 ; Steudel et al., 2009).

From the X-ray diffraction (XRD) and infra-red detections, these studies reveal a preferential dissolution of octahedral sheets due to acid leaching and formation of silica phases from the silicon tetrahedral sheets. Few studies deal with dissolved carbonate ions effect on dissolution kinetics of montmorillonite in batch system from 25°C to 80°C (Komadel et al. 1990) and in mixed-flow reactor (Zysset et Schindler, 1996; Golubev et al., 2006). No significant mineral transformations were observed in the presence of dissolved carbonate species.

The originality of this study consists of performing experiments with low-reactive fraction of well-known bentonite, increasing the clay fraction and excluding the most reactive mineral phase like carbonates and sulfates. In order to identify the reactive pathway of clay fraction and accessory silicate mineral in CO₂-bearing fluids, and to rigorously quantify smectite dissolution kinetics, experiments and modeling have to be performed by separating the effect of proton concentration from that of dissolved carbonate ions concentration and the pCO₂, at the same temperature, ionic strength and duration of experiments. In the present study, the majority of experiments were performed in 0.1 M NaCl batch reactors at 80°C at different exposure time (1 to 90 days) and the evolutions of pH and [SiO₂]_{tot} in solution were followed. Initial and reacted solid phases were characterized using a set of microscopic and spectroscopic techniques. The grain size and solid-to-solution ratios used in the experiments were much lower than those in natural conditions in order to accelerate the dissolution/precipitation processes and to anticipate the reaction pathways that would occur during the long-term period at the basin scale. Finally, a model of the main reactive pathway of montmorillonite in CO₂-bearing solutions was constructed based on the experimental kinetic parameters and different reaction scenarios were tested.

In this work, the combination of macroscopic solution chemistry with microscopic characterization of the solid phases achieved a real-time scale modeling of geological system under CO₂ storage conditions. Moreover, kinetic and thermodynamic parameters of smectite – aqueous solution interaction assessed in this study will be useful for future modeling studies of dissolution and precipitation integrating clay minerals fractions and accessory silicate phases.

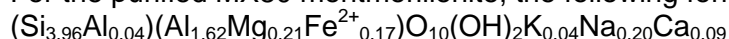
2. Materials and methods

2.1 Solid phase

The initial solid material obtained from the purification of MX80 bentonite is principally composed by the montmorillonite clay fraction (peaks at 12.5, 6.3, 3.2 Å) with a small amount of K-rich silicate (K-feldspar ~ 1 % in volume fraction). Mica was also detected in fewer quantity.

In a first preparation step, the initial bentonite was decarbonated with 0.1 M HCl. Then, the decarbonated fraction was washed and the < 2 µm fraction was collected via centrifugation following the procedure developed by Krumm (1994, 1999). TEM observations and 10 to 30 EDX analyses performed on isolated crystallites allowed us to establish, after some calculation and hypotheses, a mean general chemical formula of the primary and secondary phases. Total numbers of atoms of 4 and 2 are assumed in the tetrahedral and octahedral layers respectively, Fe²⁺ is assumed to be the main iron species in the octahedral layer, and global positive and negative charges equal 22, for a semi-mesh (O₁₀(OH)₂).

For the purified MX80 montmorillonite, the following formula was determined:



where This composition is similar to the structural formula of a montmorillonite defined by Velde (1992) with low substitution of the tetrahedral Si by Al, and higher substitution of the octahedral Al by Mg and Fe²⁺.

In the present study, a specific surface area (SSA) of 100 m².g⁻¹ from Salles et al. (2009) was assumed for modeling and dissolution rates calculation, since SSA measurement was

performed for a purified and hydrated MX80 bentonite using a recent interpretation of the experimental adsorption isotherms of swelling solids.

2.2 Batch reactor experiments

Batch experiments were aimed at following reaction pathway to the equilibrium. For this, 16 smectite dissolution experiments were performed at 80°C with an ionic strength of 0.1 ± 0.05 M fixed by 0.1 M NaCl, which is in the order of magnitude of ionic strength reported in aquifer porewaters (Azaroual et al., 1997), and distinct solution composition in protons and NaHCO_3 were carried out in 100 mL non-stirred Savillex® reactor. Reacting fluids were prepared from 18 MΩ ultrapure water (MilliQ Plus system) and analytical Suprapur reagent grade NaCl, HCl, CH_3COOH , and NaHCO_3 . Chemical composition of reacting solutions used in the present study is listed in table 1 and table 2. A standard experiment was also performed at near-neutral pH to discriminate acidity effect from thermal effect. Partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) was not fixed but estimated as $\leq 10^{-3.5}$ atm (atmospheric CO_2 partial pressure). Each experiment was performed with 125 mg of fresh powder suspended in 25 mL of solution which provided a solid concentration C_s of 5g.L^{-1} . Sampling of both solution and solid phase was performed after 1, 30, 60 and 90 days of reaction.

For experiment with elevated $p\text{CO}_2$ pressure, 2.25g of MX80p powder were introduced in a 450 mL of 0.1M NaCl closed-system high-pressure Ti reactor which was continuously stirred at 200 rpm with a Parr magnetically driven stirrer and equipped with pH and reference electrodes inserted in the cover. Carbon dioxide was delivered in the reactor through a Ti porous filter and a partial pressure $p\text{CO}_2$ of 30 bars was maintained by a calibrated pressure manometer. Solution samples were taken manually using a valve equipped with a cooling system. Typical duration of experiment was 45 days. In-situ solution pH was measured by a solid contact Li-Sn alloy commercial pH electrode (Potential®, Russia) coupled with an Ag/AgCl reference electrode. This pH calibration and measurement is described in details by Pokrovsky et al. (2005, 2009).

Dissolution rates (R_{Si} in $\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) for all closed-system (batch) reactors were generated from measured solution composition as a function of time using:

$$R_{Si} = \frac{1}{C_s} \frac{d[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}}{dt}$$

where C_s is the solid concentration in the reactor of 5g.L^{-1} , $d[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$ stands for the total concentration of silica in solution (mol.L^{-1}) released from the solid MX80p and dt (s) designates the elapsed time of the maximum slope of the $[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$ -versus-time plot (Figure 9). The rapid initial changes in $[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$ (after one day of reaction) are interpreted as the dissolution of fine particles and were therefore not considered in the calculation of R_{Si} .

2.3 Mixed-flow reactor experiments

Mixed-flow experiments allow measurements of steady-state dissolution rate at conditions, where smectite dissolves and secondary phases are unlikely to precipitate.

Steady-state dissolution rates of MX80p in 0.1 M NaCl and 0.05 M NaHCO_3 at $80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ was measured using a mixed-flow reaction titanium vessel equipped with a custom-made Teflon dialysis cell “clay cage” holding a dialysis bag made of 6-8 kDa regenerated cellulose Spectra Por 6 (1 kDa ~ 1 nm), filled with MX80p suspension, and attached to the rotation rod of Parr magnet stirrer inside the reactor (Figure 1).

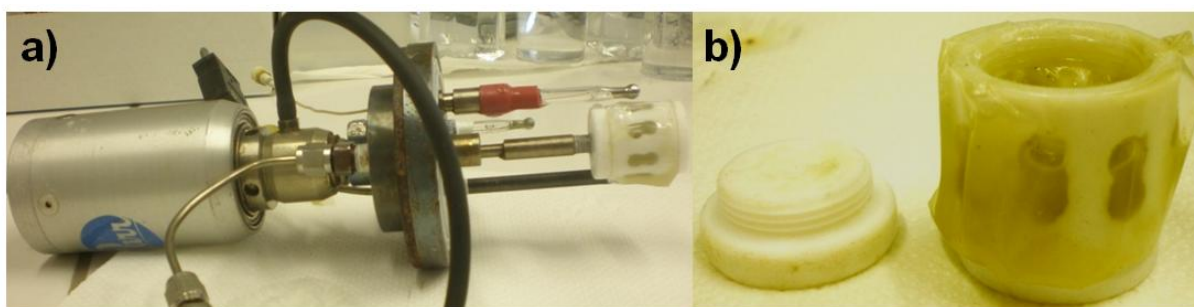


Figure 1: Custom-made Teflon “clay cage” equipment held by the stirred axis of the Ti reactor (a) and filled with smectite suspension (b)

The input fluid was stored in a polyethylene container protected against CO₂ uptake from the atmosphere. It was injected into the Ti reactor using a Gilson® peristaltic pump at typical flow rates of 0.05-0.1 mL/min. The reactor consisted of a 300 mL closed-system high-pressure Ti reactor which was continuously stirred at 200 rpm. The reaction solution left the reactor through a 0.45 µm Ti filter. 1.5 g of purified MX80 clay fraction (<0.1 µm) in the form of suspension were enclosed in 10-mL “clay cage” equipped with dialysis bag (6-8 kDa, SpectraPor® 6). This dialysis bag was sealed by the “clay cage” and fixed at a Parr magnetically driven stirrer. The use of dialysis membrane does not allow the mineral particles or colloids to clog the filter for the outlet solution while it insures the identical composition of aqueous species inside the bag and in the outlet solution (Kohler et al, 2003; Golubev et al., 2006). In addition, the “clay cage” compartment enables a safe use of dialysis bag in a stirred Ti reactor and ensures necessary diffusional exchange between the inside and the outside solutions.

Steady-state dissolution rate of purified MX80 bentonite in 0.1 M NaCl and 0.001 M HCl at 80 ± 0.5°C was measured using a mixed-flow reaction vessel. The input fluid was stored in a polyethylene container protected against CO₂ uptake from the atmosphere. It was injected into the reactor using a Gilson® peristaltic pump at typical flow rates of 0.05-0.1 mL/min. The reactor consisted of a 250 mL Azlon plastic beaker which is continuously immersed in a mechanic stirred thermostat bath. 1.25 g of I-S particles (<0.2 µm) in the form of suspension were enclosed in 10-mL dialysis bag (6–8 kDa, SpectraPor 6). Similar design has been used by Kohler et al. (2005) and Golubev et al. (2006).

For the mixed-flow experiments, steady-state dissolution rates (R_{Si} in mol.g⁻¹.s⁻¹) were computed from measured solution using:

$$R_i = \frac{-q\Delta[i_{(aq)}]_{tot}}{m \times n}$$

where q (L.s⁻¹) designates the fluid flow rate, $\Delta[i_{(aq)}]_{tot}$ (mol.L⁻¹) stands for the difference between the input and output solution concentration of i^{th} element, m is the mass of solid and n is the stoichiometric coefficient of i^{th} element in smectite formula equal to 7.90 (2×3.95 = 7.90) for Si.

2.4 Solution analysis

At the end of each experiment, solid was separated from solution by centrifugation at 7000 t during 10 min, filtered through 0.45 µm acetate cellulose filter. All output solutions were acidified and analyzed for silica ([SiO_{2(aq)}]_{tot}). Concentrations of these elements were measured as a function of time (1 to 90 days) by Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) Jobin-Yvon 2000 ULTRACE with an uncertainty of 5%.

In all output solutions, pH was measured as the function of time with a combination pH-electrode (Mettler Toledo HA405-DXK-S8/120) calibrated with NIST Standard Reference

Material buffers (pH = 4.01; 7.00 at 25°C). Precision of pH measurement after calibration was ± 0.1 to 0.05 U. The temperature effect on pH was modeled in acidic conditions, but no significant effect of temperature on pH was observed at pH 3 and pH 4, whereas, pH increases from 8.5 to 9.5 decreasing the temperature from 80°C to 25°C in alkaline conditions.

2.5 Solid phase characterization by X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM)

The evolution of initial clay and formation of secondary phases were mainly followed by XRD. At the end of each experiment, smectite particles in the form of gel were collected from solution and washed twice with 50 mL ultrapure water using centrifugation at 7000 rpm during 5 min. The slurry of the final suspension was deposited on XRD-dedicated glass slides and air-dried to enable the good orientation of the smectite particles for an efficient diffraction. XRD scans were recorded between 2 and 40°2 θ (counting time of 2 s per 0.02°2 θ step size) with a Bruker D8 diffractometer (Cu radiation at 40 kV and 40 mA) equipped with a Göbel mirror and a Sol-X detector. Ethylene glycol saturation was achieved by exposing the oriented clay slides to ethylene glycol vapor at room temperature for 24 h.

Complementary XRD characterization was also performed in IFP-Rueil laboratory (France) to confirm previous detection and improve the peak intensity of detection. XRD patterns were collected using Cu radiation with 0.017°2 θ step size and 91 s.2 θ -1 counting time with a position-sensitive detector on an X'pertPro Panalytical diffractometer. XRD analyses in θ -2 θ configuration were realized with a parallel beam focused by an elliptic W/Si crystal mirror. The measurement was realized on the clay-enriched fraction enclosed in a 1-mm glass capillary. This technique can detect small variations of intensities on the diffraction profil of clay which are not due to the problems of preferential orientation of particles.

The structural and chemical evolutions of smectite of the most reactive sample were observed and analyzed by the TEM. Slurry of the final suspension was deposited on TEM-dedicated 200 mesh carbon slides and air-dried during 24 h. Observations were performed on a JEOL 2000 FX Transmission Electron Microscope at 200 kV with a point by point resolution of 2.7 Å. EDX analysis were performed with a large window Si-Li detector (Oxford Instrument) and a SATW slit of 30 mm². In convergent mode, spectra were acquired in one minute with a death time < 20% and a global count number of 500-2000. Semi-quantitative analyses were calculated with INCA®-Oxford Instrument software providing total atomic percentage for each analysis. Mean structural formulae have been built based on the analysis of set of selected crystallites which did not have any accessory mineral contamination.

2.6 Modeling approach and tools

Geochemical modeling was performed for each experiment in order to compare [SiO₂]_{tot} and pH evolution with time under various solution conditions (pH, [HCO₃⁻], pCO₂) at 80°C. Simulation of experiments was performed using the CRUNCH code version 1.0 (Steeffel, 2000). The THERMODDEM database (Gaucher et al., 2009) from the modified EQ3/EQ6 database was used for calculation (see Appendix).

The kinetic laws used in this study are derived from transition state theory (Lasaga, 1984). Effective reaction rates ν_m (in mol.g⁻¹.s⁻¹) can be expressed through the following general equation:

$$\nu_m = k_m(T) S_m [a_i]^{n_i} \left(1 - \frac{Q_m}{K_m(T)} \right)$$

where S_m is the specific surface area, $k_m(T)$ is the kinetic rate constant, $[a_i]^{n_i}$ is the inhibition/catalyze term, Q_m is the ion activity product, and $K_m(T)$ is the equilibrium constant for the specific mineral–water reaction. Kinetic rates may depend on pH and also on concentrations of aqueous species. The temperature dependence of the reaction rate constant is expressed via Arrhenius equation:

$$k_m(T) = k_m(298,15) \exp \left[-\frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]$$

where E_{ap} is the activation energy, k_m is the rate constant at 25 °C (273.15 K), R is the gas constant, and T is the absolute temperature.

3. Results and discussion

3.1 Reactivity of smectite in acidic conditions

3.1.1 Experimental conditions

The list of experiments performed is given in Table 1. In the section below, we describe the evolution of the solid phases, the formation of secondary minerals and the geochemical reaction pathway inferred from the experiments.

Table 1: Summary of experiments performed on MX80p in acid conditions and results of dissolution rate calculation in batch and mixed-flow experiments at 80°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) ($\log R_{\text{Si}}$ are given with an uncertainty of $\pm 0.5 \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

| Experiment reference | Number of experiments ⁽¹⁾ | pH (25°C) input | pH (25°C) output | Composition (with NaCl 0.1 M) | Time (days) | log R (Si) |
|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------|
| "pCO ₂ experiment" | 1 B | 3.55 | 4.3 | pCO ₂ 30 bars | 45 | -10.08 |
| "pH 3 experiment" | 4 B | 3.3 | 4.4 | 0.001 M HCl | 1, 30, 60, 90 | -10.07 |
| "pH 3 mixed-flow" | 1 MF | 3.3 | 3.4 | 0.001 M HCl | 20 | -10.00 |
| "pH 4 experiment" | 6B | 3.88 | 4.9 | 0.001 M Acetic acid | 1, 10, 20, 30, 60, 90 | -10.22 |
| "pH 7 experiment" | 6B | 7.0 | 7.6 | - | 1, 10, 20, 30, 60, 90 | -10.10 |

⁽¹⁾B: Batch experiment; MF: Mixed-Flow experiment

⁽²⁾ 5 sampling were performed during this experiment

3.1.2 Characterization of solid products

Acidic solutions have a significant impact on montmorillonite and K-feldspar dissolution, and secondary minerals precipitation. However, for "pCO₂ experiment", no significant evolution was detected by XRD after the 45-day exposure for the initial montmorillonite, mica and K-feldspar. To focus on the effect of CO₂ on MX80p sample, a characterization was also performed by TEM/EDX equipment on the solid phase in the "pCO₂ experiment" (output pH 4.3 at 25°C). Despite the lower duration of the experiment (45 days), in comparison with the pH 3, pH 4 and pH 7 experiments, the TEM revealed features of montmorillonite exfoliation and strong dissolution associated with the precipitation of nanometric amorphous silica nodules (Figure 2).

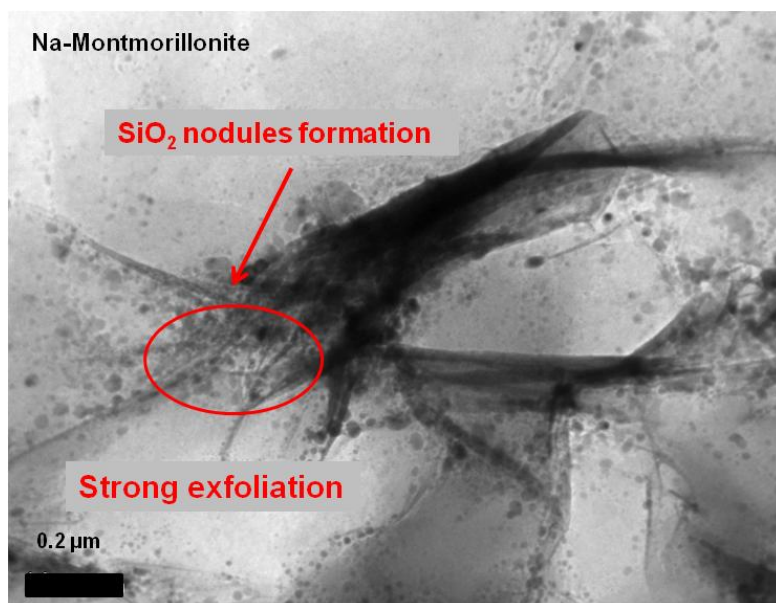


Figure 2: Purified MX80 bentonite after “pCO₂ experiment” (output pH_(25°C) = 4.3; 30 atm pCO₂)

Before two months of exposure, the initial peaks of montmorillonite and, sometimes the initial mica phase, were detected by X-ray diffraction. But no significant evolution was observed for pH 3, pH 4 and pH 7 experiments in comparison with the initial MX80p. Neither significant evolution could be characterized on initial K-Feldspar.

Precipitation of secondary phase is only observed for pH 4 experiment after 60 days of exposure sample, which is even more pronounced after 90 days. Indeed, some series of solid characterization were realized after oriented preparation of each air-dried sample and XRD diffractograms reveal a well defined and more intense 10 Å-peak than the initial one corresponding to the mica phase. Initially dissymmetric, the 10 Å-peak formed, for instance, after 90 days in the “pH 4 experiment” is higher and more symmetric, what is interpreted as the precipitation of a new K-enriched phyllosilicate phase (Figure 3). Ethylene-glycol preparations confirmed the 10 Å-peak formation. This characterization was reproduced with different XRD equipment and method, but with a best intensity in IFP laboratory. For “pH 3 and pH 7 experiments”, no significant evolution was detected by XRD.

For “pCO₂ experiment”, a specific characterization was performed and explained later, since this experiment could not be performed during 90 days.

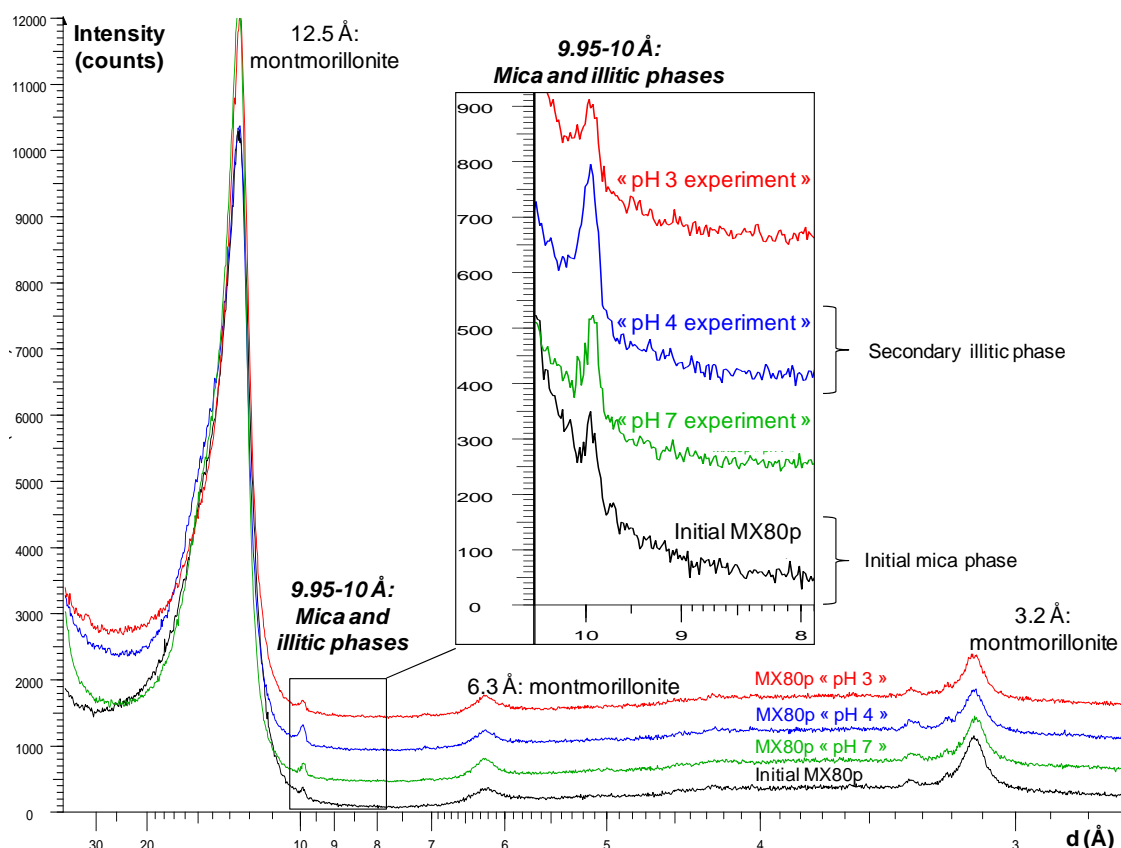
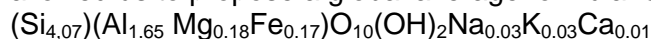


Figure 3: XRD comparison between initial MX80p (black line) and MX80p after 90-day experiment: “pH 7 experiment” (green line), “pH 4 experiment” (blue line) and “pH 3 experiment” (red line) after air-dried preparation of each sample. Zoom on the 10 Å-peak for the initial mica and the secondary illite-type mineral (especially for the pH 4 experiment). Diffractogram of “pCO₂ experiment” solid sample was not reported here as it could only be performed during 45 days.

To gain further insights on the precipitation of a new K-enriched phyllosilicate, comparative observations were performed between the initial MX80p phase and 90-day “pH 4 experiment” sample by TEM-EDX. This technique allowed punctual observations and analyses at the nanometric scale in order to constrain the global reactive pathway. For each sample, three air-dried preparation were performed and more than 20 grids were observed for each preparation, which gave a good statistical representation of each sample.

The initial montmorillonite exhibits a classical shape of thin crystallites with stacking sequences of up to 150 nm (Figure 4a). K-feldspar was observed in the form of micrometric grains (Figure 4b). Mica was difficult to be observed before reaction. After 90-day reaction in the “pH 4 experiment”, montmorillonite and K-feldspar both present a significant alteration, not clearly visible by XRD previously. The impact of solution acidity is first seen by the transformation of the initial montmorillonite into an altered gel-like phase showing a dramatic decrease of interlayer cations Na, Ca. EDX analyses realized on 30 montmorillonites, allowed us to propose a global average formula for the secondary montmorillonite:



where Fe²⁺ is assumed to be the main iron species in the octahedral layer. It also produces a large exfoliation of stacking sequences observed in all the preparation and grids observed, with thinner crystallites of the remaining montmorillonite with lots of stacking of 3 to 4 layers (4 nm) following c* (Figure 4c). At this scale, dissolution process could develop in a third step and release Si and Al in the reactive system. The same kind of evolution was reported previously in highly acidic conditions by Komadel et al. (1990) and Steudel et al. (2009) in stronger acidic conditions.

K-feldspar presents typical figures of dissolution (Figure 4d) and the dissolution is more important than that of montmorillonite. These results confirm the previous findings by Altaner (1986) and Metz et al. (2005) for the SWy-1 montmorillonite.

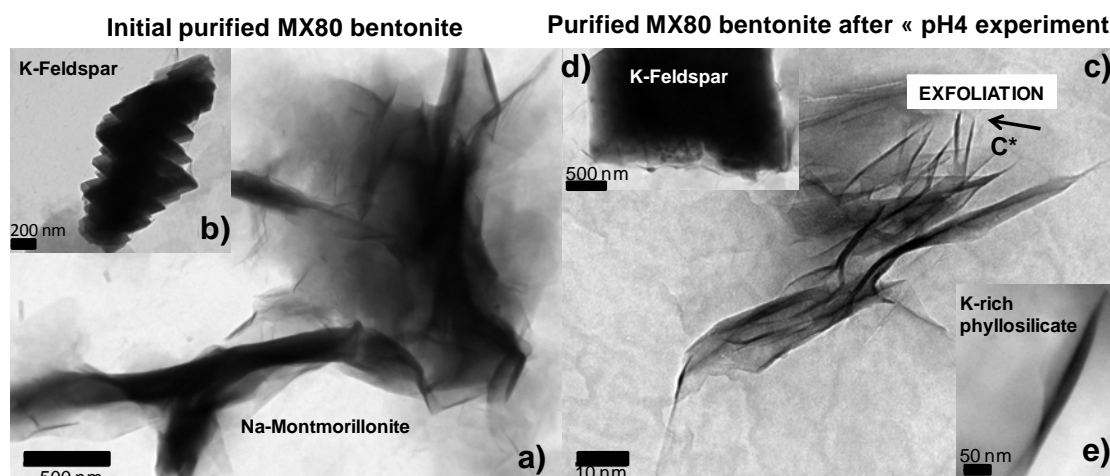


Figure 4: TEM observations of montmorillonite and K-feldspar alteration in initial state (a and b for montmorillonite and K-feldspar respectively) and after “pH 4 experiment” (c, d and e for montmorillonite, K-feldspar and secondary K-rich phyllosilicate respectively).

Importantly and present in all the grids of the three preparations realized from 90-day “pH 4 experiment” sample, the precipitation of a new well-crystallized K-rich phyllosilicate phase is observed but difficult to be photographed due to the weakness of this neomaterial (Figure 4e). EDX analyses realized on 10 crystallites of this secondary phyllosilicate phase revealed a global decrease of Si, Fe and Mg and an increase of Al and K (figure 5), in comparison with the initial montmorillonite, which is more characteristic of a beidellite phase.

Amorphous silica phase and Fe-oxide are also precipitating as a by-product of the overall reaction, as previously observed: amorphous silica is generally observed after dissolution of phyllosilicates in acidic conditions (Metz et al., 2005) and iron oxides are formed in the case of montmorillonite dissolution in CO₂-brine experiment due to octahedral Fe availability (Montes-Hernandez et al., 2006).

The overall reaction pathway for the reactivity of MX80p in acidic solution is therefore described in the Figure 5 and structural average formulas were suggested.

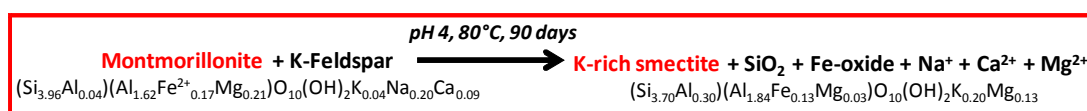


Figure 5: Reactive pathway of MX80p in “pH 4 experiment” for “pH 4 experiment” at 80°C during 90 days, and evolution of the structural formula of the smectite from montmorillonite to K-rich smectite (beidellite)

3.1.3 pH evolution

The evolution of the pH is characterized by an overall increase of its value as a result of the consumption of protons through the dissolution of the primary minerals. The pH evolution follows almost the same pattern as the silica. First, pH tendency is characterized by a sharp increase partly due to the dissolution of small particles and then a tendency towards asymptotic value. The pH behavior is very similar for the pH 3 and pH 4 experiments (+1 pH unit in 90 days), however, the slope is higher for lower initial pH. In the “pCO₂ experiment”, the pH evolution is much slower resulting in a + 0.8 in 30 days (Figure 9). Such a significant shift occurs due to high buffer capacity of MX80p via both Na-H and Ca-H ion exchange,

and, thin particles and accessory minerals dissolution. However, pH increase is lower due to the continuous 30-bar pressure of $p\text{CO}_{2(g)}$, which imply a continuous availability of protons by CO_2 dissolution into the solution.

3.1.4 $[\text{Si}_{(aq)}]_{\text{tot}}$ evolution and dissolution rates

Thanks to the batch experiments performed at different duration, the evolution of $[\text{Si}_{(aq)}]_{\text{tot}}$ with time can be described by two main steps, in acidic conditions. In the course of first 24-hours of experiments (1-day batch experiment in each condition), we observe an increase of the Si concentration ($3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) coupled with an increase of pH, due to the dissolution of small particles which are very soluble. Then, $[\text{Si}_{(aq)}]_{\text{tot}}$ increased linearly to reach $7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ for “pH 3 experiment” and “pH 4 experiment” after 90-days, and, after 45-day in the $p\text{CO}_2$ experiment (Figure 9).

Calculated Si release rates (R_{Si}) from batch experiments at 80°C are reported in Table 1 and in the figure 6 with blue diamonds. The R_{Si} rate values range in acidic conditions from 10^{-11} to $10^{-10} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ is consistent with the range from 10^{-12} to $10^{-10.5} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ of data reported in the literature (Figure 6) from mixed-flow reactor experiments on smectite at 70°C (in green triangle and red line for Amram et Ganor (2005) and Rozalen et al. (2009), respectively) and illite at 50°C (in blue square for Kohler et al. (2003)). However, the experimental R_{Si} presented an offset of 0.5 to 1 order of magnitude with data from smectite dissolution, and 1 to 1.5 orders of magnitude with data from illite dissolution. The offset could be explained by two reasons. First, the MX80p is a composite fraction of aluminosilicate minerals, mainly compounded by montmorillonite and K-feldspar, whereas the reported studies used purified smectite and illite samples. Secondly, the experimental temperature is higher than in the reported studies, above all in the illite study. Calculated R_{Si} for batch experiments allowed us to give an order of magnitude of Si release but could not ensure a good estimation of dissolution kinetics of the composite MX80p in acidic conditions.

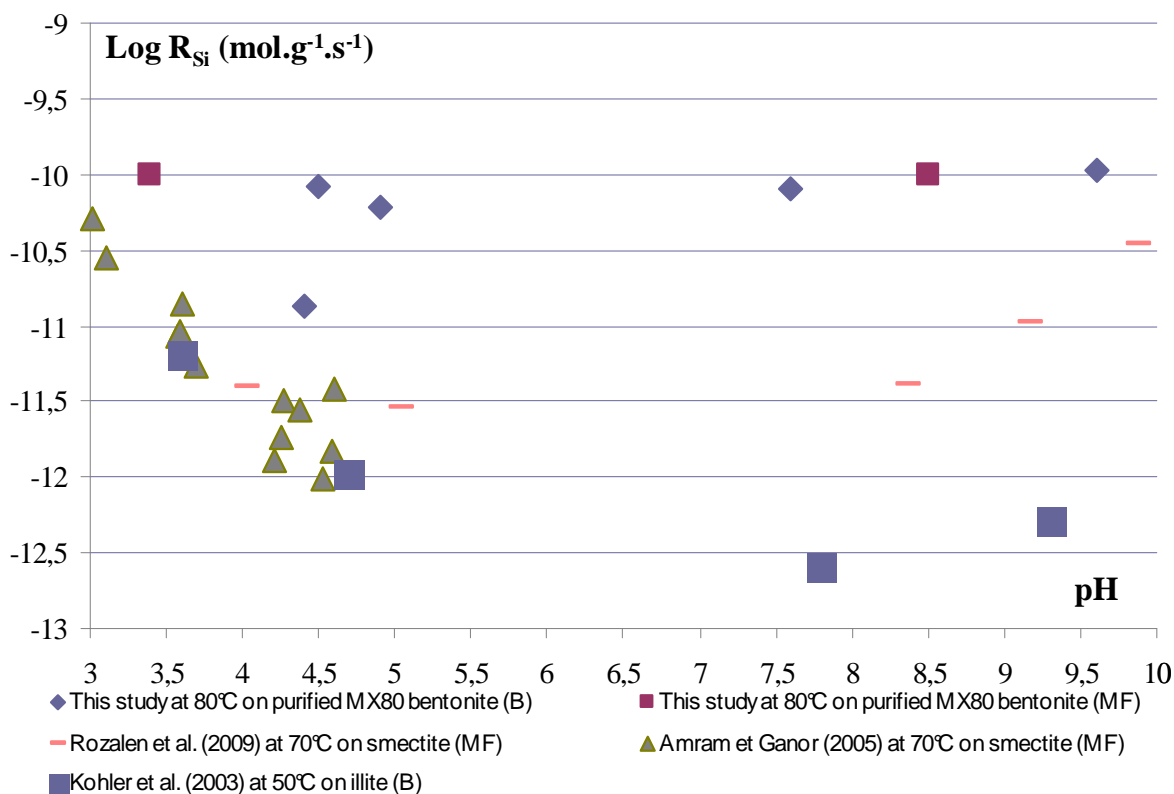


Figure 6: Variation of $\log R_{\text{Si}}$ as the function of final pH (measured at 25°C) in this study and from the literature (B: batch experiment; MF: mixed-flow experiment).

No significant effect of pH value and CO₂ could be seen for our experiments in the pH range from 3.4 to 4.9 on smectite dissolution rates at 80°C within a +/- 0.5 log R_{Si} units uncertainty considering. It is possible that secondary Si-phases precipitations counterbalance the Si release from primary and accessory minerals.

The dissolution rate of MX80p was also determined after a mixed-flow experiment at 80°C at pH 3.4 illustrated by a pink square in the figure 6. Steady state concentration of silica was reached after 400 hours of experiment with a solution flow rate of 0.2 mL.min⁻¹, which is consistent with other studies (Metz et al., 2005; Golubev et al., 2006). In our study, the variation of $[Si_{(aq)}]_{tot}$ reached 2.0×10^{-5} mol.L⁻¹ (Figure 7) and a R_{Si} dissolution rate of 1.0×10^{-10} mol.g⁻¹.s⁻¹ was calculated using the stoichiometric coefficient of the experimental montmorillonite.

The rate R_{Si} of 1.01×10^{-10} mol.g⁻¹.s⁻¹ measured after 400 hours of experiments and the reaction order of Rozalen et al. (2009) at 70°C in acidic conditions, enabled the calculation of the kinetic rate constant k of 3.58×10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹ (log k = -7.45).

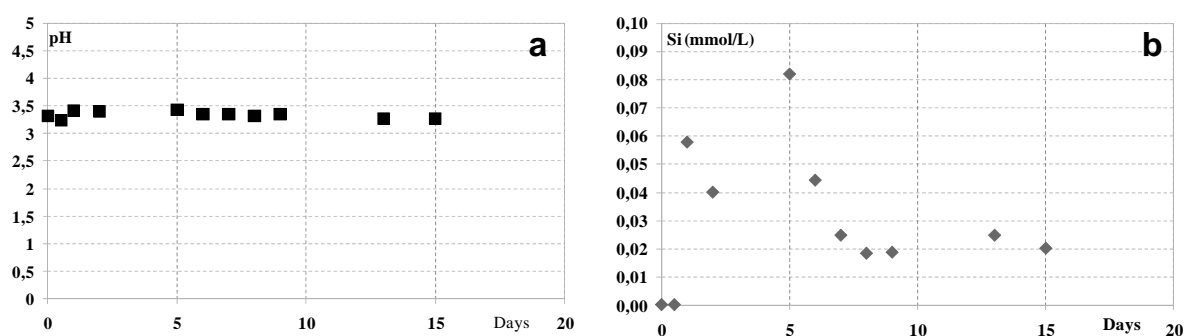


Figure 7: pH and $[SiO_2]_{tot}$ evolution (a and b respectively) versus time in mixed-flow experiment at 80°C, 0.001 M HCl, 0.1M NaCl (pH = 3.4)

For all the experiments performed in this study, only the evolution pH and $[SiO_2]_{tot}$ are presented, whereas analyses were also performed for $[Al^{3+}]_{tot}$ and $[Fe^{2+}]_{tot}$, but belong to the incertitude of measurements.

3.2 Effect of carbonated species on smectite reactivity in basic conditions and evolution of the solid and solution products

Experiments performed in HCO₃⁻ enriched solutions were aimed to assess the role of carbonate species on montmorillonite dissolution as dissolved carbonates are one of the components released into the solution during CO₂ dissolution in the pore water. Experiments were conducted in batch and in mixed-flow reactor in order to describe solids and solution transformations as the function of time and to determine kinetics parameters. Experimental conditions are listed in table 2.

Table 2: Summary of experiments performed on MX80p in alkaline conditions (HCO_3^- experiments) 0.05 M NaHCO_3 , 0.1 M NaCl , 80°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) ($\log R_{\text{Si}}$ are given with an uncertainty of $\pm 0.5 \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

| Experiment reference | Number of experiments* | pH (25°C) input | pH (25°C) output | Composition (with NaCl 0.1 M) | Time (days) | log R (Si) |
|--------------------------------|------------------------|-----------------|------------------|-------------------------------|---------------|------------|
| " HCO_3^- experiment" | 4 B | 8.5 | 9.6 | 0.05 M NaHCO_3 | 1, 20, 40, 60 | -9.98 |
| " HCO_3^- mixed-flow" | 1 MF | 8.5 | 8.5 | 0.05 M NaHCO_3 | 45 | -10.01 |

*B: Batch experiment; MF: Mixed-Flow experiment

Basic pH and aqueous carbonate species did not have significant structural effect on montmorillonite and K-feldspar. Neither precipitation of secondary minerals, nor illitisation was observed by XRD.

The pH remained constant during 90-day experiment at pH value of 8.5. $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ evolution can be described by two main steps as in the acidic conditions. After the first 24 h of each experiment, the dissolution of thin particles of montmorillonite and residual products of purification yielded a high increase of aqueous species in solution with approximately $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Then, $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ increased linearly and reached a plateau of $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ after 40 days (Figure 8). Note that $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ in basic conditions was twice more important than in acid conditions. Si release rates in batch dissolution experiments are listed in table 2.

In mixed-flow experiment, the $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ evolution with time shows a typical pattern interpreted as a first increase due to small particles dissolution followed by a plateau representing the steady-state of MX80p dissolution (Figure 8). Si release rate measured in mixed-flow experiment at pH = 8.5 is equal to $9.7 \times 10^{-11} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

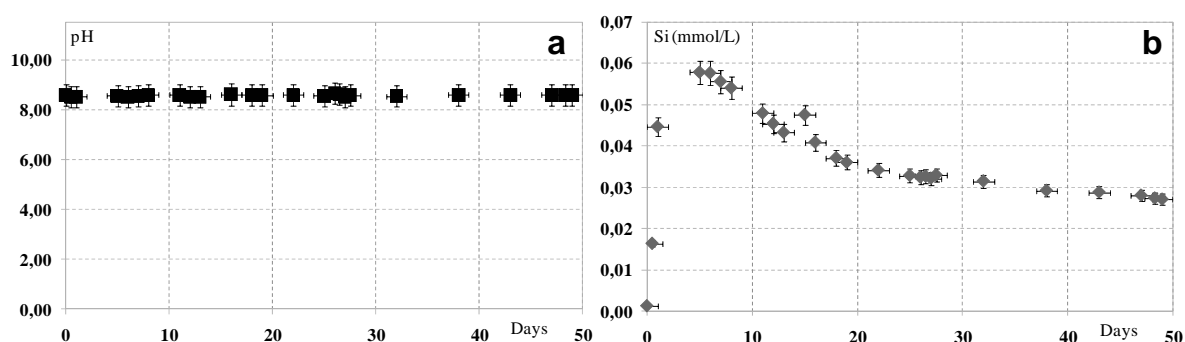


Figure 8: pH and $[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$ evolution (a and b respectively) versus time in mixed-flow experiment at 80°C , 0.05 M NaHCO_3 , 0.1M NaCl (pH = 8.5)

This value falls within the range of those reported at 70°C for a smectite (Rozalen et al. 2009) and two orders of magnitude higher than those reported at 50°C for an illite (Kohler et al., 2003) (Figure 5).

This allowed us calculating the experimental kinetic rate constant k using the reaction order of 0.42 at 70°C from Rozalen et al. (2009), which was found to be equal to $1.98 \times 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($\log k = -7.70$)

3.3 Modeling of experimental pH and $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ evolution with time in batch reactors

Modeling is a complementary tool used here to calibrate the thermodynamic and kinetic parameters of the geochemical system by matching the calculated mineral and solution evolution with the reactive pathway proposed in the experiments. Indeed, initial MX80p is the composite mineral fraction which could not be only reduced as a unique montmorillonite. Initial K-feldspar and secondary minerals formation (K-rich smectite, SiO_2 and Fe-oxide) have to be considered in order to well assess the kinetic of Si release in acidic conditions. Moreover, modeling tool could ensure the global reactive pathway proposed experimentally.

3.3.1 Initial conditions for the different cases

The three batch experiments in acidic conditions were simulated according to the water composition, the minerals, the solid-solution ratio, the reactive surface areas, the temperature and the duration of the different experiments. For modeling, the MX80p was introduced with a solid-to-solution ratio corresponding to 1:200, 0.1 μm grain radius representing 0.22 μm particle size and 100 m^2/g of specific surface area (Salles et al., 2009). Some quantity of K-feldspar (KAlSi_3O_8) was also introduced in the input solid (1% of initial montmorillonite in volume fraction), as it was observed in the initial MX80p during TEM characterization. All the conditions used for modeling of four main type of experiments “pH 3 experiment”, “pH 4 experiment”, “ pCO_2 experiment” and “ HCO_3 experiment” are reported in the appendix. The modeling cases are labeled “pH 3 modeling”, “pH 4 modeling”, “ pCO_2 modeling”, and “ HCO_3 modeling” respectively.

The initial water compositions used in the model are presented in the appendix. Note that the increase of temperature from the preparation of the solution (25°C) to the experimental temperature (80°C) had to be accounted for, especially for calculation of the pH.

Considering the number of parameters required to perform the calculations, the first step of the calibration consists in choosing a pertinent set of primary and secondary minerals with the thermodynamic data available in the database, and using kinetic data from this study and from the literature.

In the THERMODDEM database (Gaucher et al., 2009), “Fe-montmorillonite_Mg” was chosen to represent the MX80p montmorillonite since composition is the closest to the mineral obtained after purification (see Appendix). The mineral “Mg-Montmorillonite_K” was introduced as the secondary, intermediate K-rich phase and its equilibrium constant had to be calibrated (see “Mg-Montmorillonite_K2” ; see Appendix). It is worth noting that a model using directly illite as a secondary phase did not give satisfactory results (see section 3.3.3.). Finally, the data for microcline, “quartz_alpha”, and goethite were used directly in the calculations. Quartz was chosen to represent all the amorphous and crystallized silica phases observed in the experiments. All the kinetics data used in the model are reported in the appendix.

3.3.2 Results

The calibration of the model was performed using the experimental data on the evolution of pH and $[\text{Si}_{(aq)}]_{\text{tot}}$. Note that the pH was measured at 25°C and thus, needed to be corrected to be comparable to the value calculated with Crunch at 80°C. But, no significant effect of temperature on pH was observed at pH 3 and pH 4. The results of the modeling are shown in Figure 9 reporting the experimental data (blue cross) of pH and $[\text{Si}_{(aq)}]_{\text{tot}}$ and the two modeling curves. The first modelling curve was obtained from intergration of experimental dissolution kinetics data (green curve), thanks to the dissolution kinetic data from Rozalen et al. (2009), determined on K-montmorillonite. The second curve is the best fit for both the pH and $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ in the different cases, and above all, the best fit for “pH 4 experiment”. The

fitting for k_m (red line in Figure 9) is performed by introducing data from Golubev et al. (2006), in particular the reaction order for the acid, basic and neutral mechanisms (see Appendix). In the “pCO₂ experiment” modelling, the fit realized shows a sharp increase of $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ due to total dissolution of K-feldspar, which consumes lots of protons and implies the sharp pH increase.

Modeling approach also allowed quantifying montmorillonite and K-feldspar dissolution and quartz, goethite and K-rich smectite precipitations. In the model, the dissolution of initial accessory microcline (for K-feldspar) and initial montmorillonite, as well as the precipitation of the K-rich smectite phase, tend to increase as pH decreases in acidic conditions (Figure 10). Quartz and goethite follow the same pattern and precipitated significantly. This dependency on pH is however difficult to confirm experimentally since precipitations occur in very small quantity in batch systems.

Almost all K and Mg released into the solution, from microcline and initial montmorillonite respectively, were integrated into the K-rich smectite precipitation, and appeared to be the constituting limiting factors for illitization process. In contrast to experimental observations of optimal pH of illitization between 4.4 and 4.9, the model suggests the maximum illitization at pH 4.0 (Figure 10).

In the 45-day simulation of “pCO₂ modeling”, despite the availability of carbonate ions and cations Mg²⁺ and Fe²⁺ and no carbonate minerals have precipitated indicating that the low pH does not enable the stabilization of carbonate minerals (pH 3.5 to 4.5).

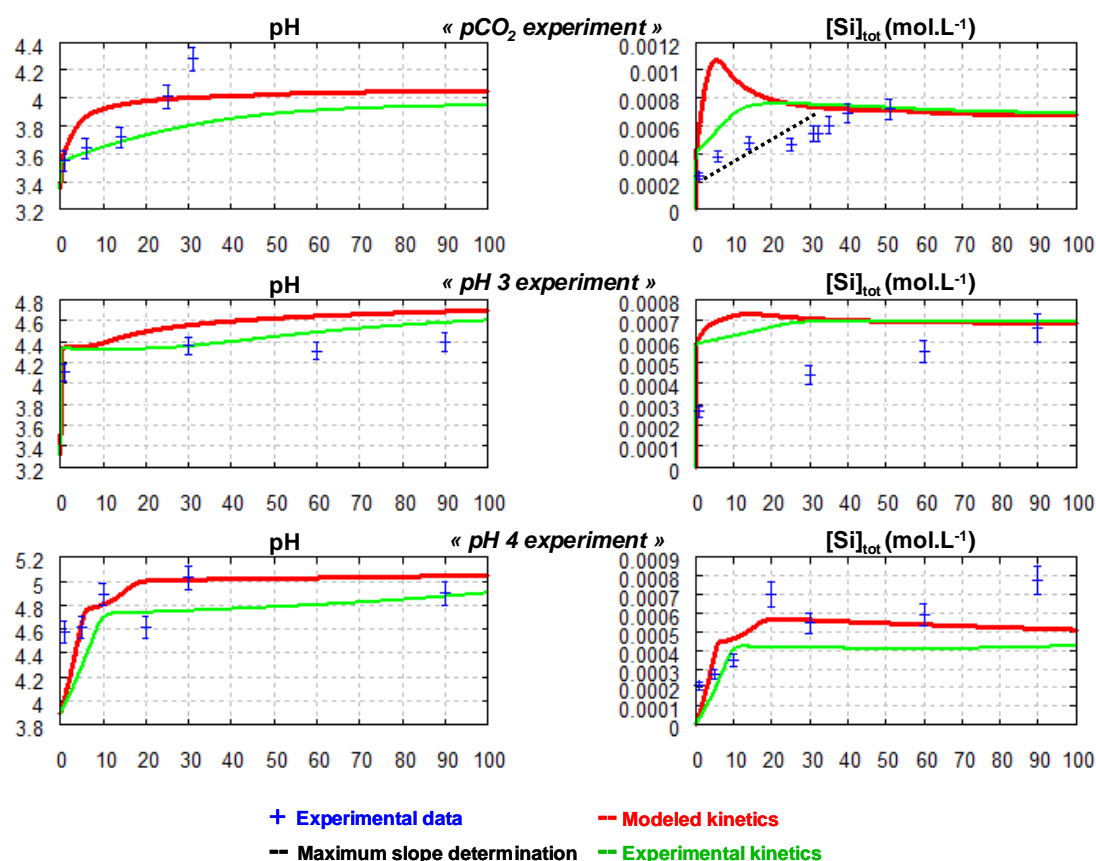


Figure 9: Evolution of experimental and modeling pH and $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$ data for the three experiments performed in acidic conditions. Experimental data (blue cross) of pH and $[\text{SiO}_{2(aq)}]_{\text{tot}}$, and modeled curves from experimental kinetics and best fit in green and red respectively.

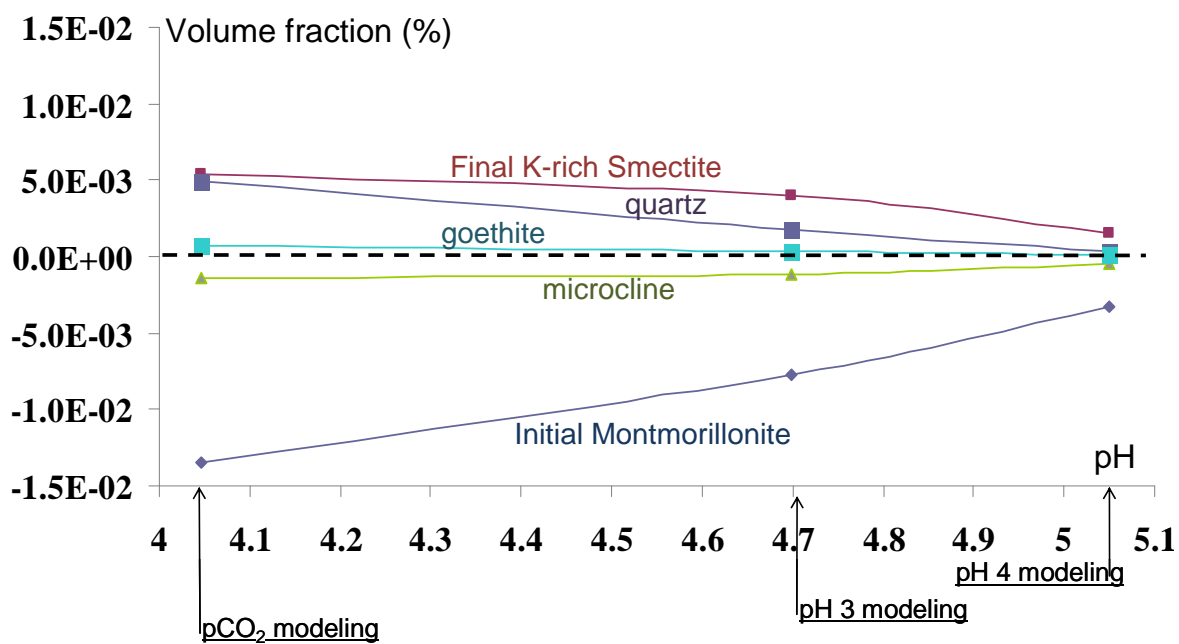


Figure 10: Primary and secondary minerals evolution as the function of the final pH experiments. Microcline (K-feldspar) was completely dissolved in the pCO₂-bearing solution (pH = 4).

4. Discussion

4.1 Illitization

Results of this study reveal the formation of a new smectite characterized by an increase of K^+ and Al^{3+} proportion and a decrease of Si^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} . During the illitization process, smectite transforms into illite through an intermediate phase, the mixed-layer or interstratified illite-smectite. In the final secondary clayey phase, an increase of K^+ and Al^{3+} proportion and a decrease of Si^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} and H_2O proportion are characteristics of illite formation (Srodon et al., 1992). In our study, this secondary phyllosilicate mineral diffracts at 10 Å, with numerous typical crystallites of thin illitic phase. Thus, we propose that the K-rich smectite (K-beidellite) identified after “pH 4 experiment” is an intermediary product of the illitization process from montmorillonite to illite. The amount of K incorporated into the secondary mineral product of reaction (0.20 atom per formula unit) exceeds K concentration in the initial smectite (0.04 atom per formula unit). However, K proportion in the secondary intermediate clay phase is lower than that in pure illite (Weaver, 1967; Kohler et al., 2003; Kohler et al., 2005).

Numerous studies were devoted to mechanisms of smectite to illite reaction (Velde et Hower, 1963; Eberl et Hower, 1976; Howard, 1981; Bell, 1986; Altaner et Bethke, 1988; Linares et al., 1992; Cuadros et Linares, 1996; Lynch et al., 1997; Meunier, 2002). However, the exact structural and geochemical pathways by which smectite transforms into illite remain poorly understood (Meunier, 2003; Meunier and Velde, 2005). This study shows also that pH of the solution can be an important factor controlling the onset of smectite K-enrichment. Indeed, structural transformation of montmorillonite (MX80 bentonite) into intermediate K-rich smectite is accelerated in moderate acidic solutions in the 3-month “pH 4 experiment”. During the first step of the reaction, protons promoted ion exchange and release of principally Na and Ca to the solution. Then, the enrichment of the interlayer by protons leads to its destabilization and exfoliation, since interlayer links are weakened by proton insertion. At the same time, protons also favored K-feldspar dissolution, supplying Al^{3+} and K^+ necessary to form an intermediate K-rich smectite (beidellite). This intermediary K-rich smectite is thought to evolve into mixed-layer illite-smectite, and then, into illite, in the long term upon further uptake of K and maturation.

Other accessory minerals such as amorphous silica and goethite were found in few quantities and are accounted for in the reactive pathway since they constitute sinks for Si and Fe respectively (figure 5). The attribution of illitization to the reactivity of smectite with accessory K-feldspar was discussed earlier (Hower et al., 1976; Altaner, 1986). Our short-term batch-experiments confirm that accessory K-feldspar would be the main potassium source for transformation of montmorillonite to a K-rich smectite, despite the few amount of K-feldspar in the initial solid. However, the deep characterization of the solid realized in this study could not assess the mica phase evolution along the exposure and its role in the process.

It is known that illitization reaction accelerates with increase of temperature (Eberl et Hower, 1976), time and solid-solution ratio. The duration of our experiments (90 days) was not long enough to enable sufficient precipitation of highly crystalline illite. Thus, 45-day experiment performed at 80°C and $pCO_2 = 3$ MPa did not reveal even initialization of illitization.

4.2 CO_2 effect and optimal pH for illitization process:

The smectite dissolution in pCO_2 -bearing solutions seems stronger than in acidic conditions at the same pH, temperature and exposure time, since this experiment reveals a strong exfoliation of the initial montmorillonite. It is possible that the elevated pressure (30 bars), the stirred conditions and the dissolved carbonic acid (H_2CO_3) could be partly responsible for the higher reactivity in “ pCO_2 experiment”.

Although the acidification impact is significant from the TEM observations, the direct influence of the pH value on the intensity of the overall reaction of the system and particularly on the precipitation of the new K-rich smectite could not be evidenced. A larger body of experiments at different pH would be necessary to determine this effect.

Note, however, that in acidic conditions, smectite K-enrichment occurs in the pH range from 3.9 to 4.9 (pH 4 experiment") and did not precipitate significantly in order to be detected in pCO₂, pH 3 and pH 7 experiments. Therefore, it is possible that optimal pH for illitization is between 4.4 and 4.9, in non-stirred reactor which favours potential nucleation.

5. Concluding remarks

An experimental and modeling approach is used to identify the main reactive pathway leading to the alteration of initial montmorillonite and accessory aluminosilicate minerals in different pH conditions and in the presence of CO₂.

In these experiments, the initialization of illitization process in acidic conditions is identified, laying emphasis on the formation of an intermediary K-rich smectite. This process is supported by the availability of potassium and aluminium coming from the dissolution of accessory K-feldspar.

R_{Si} values determined in acidic conditions using batch and mixed-flow experiments are consistent with the values from the literature. Note that the values determined in this study reflect the influence of accessory K-feldspar dissolution and precipitation of secondary phases. Geochemical modeling is therefore required to discriminate both influence of montmorillonite and K-feldspar. A consistent set of thermodynamic and kinetic parameters is determined by calibrating the geochemical modeling allowing us to discriminate the contribution of each mineral in the system.

These results will be integrated into a global reactive-transport model to predict the long-term behavior of clayey caprock in CO₂ storage conditions. They also opened the debate on determination of kinetics parameters from purified natural bentonite. As described previously (Metz et al., 2005), monitoring aqueous silica is not sufficient to determine the dissolution rate of montmorillonite. However, it gives an order of magnitude for the dissolution rate of natural clay fractions. To this regard, the data and the model of reactivity determined in this study is useful for modeling clayey material alteration at the geological scale.

During CO₂ injection, acidification is the main effect of CO_{2(SC)} dissolution in the reservoir and caprock porewater. This acidification will have also some geochemical consequences on a clay fraction of the caprock. The processes of partial dissolution of smectitic clay minerals in an acidified porewater (initial pH from 6.5-7.5 to final pH 3.5-4.5), will be driven by octahedral and tetrahedral destabilization by proton and release of Si⁴⁺, Al³⁺, Mg²⁺ and Fe²⁺/Fe³⁺ in the porewater. In parallel, accessory minerals like such as K-feldspar will dissolve partially releasing K⁺, and Al³⁺ and SiO₂ in lower proportion. These elements participate to the structuration of new K-enriched clayey phase such as K-rich smectite and illite, and the formation of siliceous phases. Future experiments performed in K-buffered conditions with a higher maturation (180 days to 1-year experiments) could better constrain the formation of this intermediary K-rich smectite and the mechanism of illitization in acidic conditions.

These geochemical consequences will have to be added to the acidification effects on the carbonated minerals in order to understand the coupled reactivity of these two main types of minerals and assess the safety of the geological storage.

5. Acknowledgments

The authors are grateful to Jean-Claude Harrichourry and Jean-Claude Pétronin for their continuous help with experimental parts of the study.

6.Appendix

Initial conditions for experiments and modeling at 25°C and 80°C on MX80p

| Experiments | Experimental conditions at 25°C | Initial conditions of modeling at 25°C | Initial conditions of modeling at 80°C |
|----------------------------------|---|--|---|
| "pCO ₂ experiment" | NaCl: 0.1 mol.L ⁻¹ pH: 3.60 after injection at 80°C pCO ₂ : 30 bars pO ₂ atm | [Na ⁺] : 0.1 mol.L ⁻¹ [Cl ⁻]: 0.1 mol.L ⁻¹ Charge on pH (result: 3.15) [HCO ₃ ⁻] fixed by CO _{2(g)} : fugacity = 30 [O _{2(aq)}] fixed by O _{2(g)} : fugacity = 0.02 | NaCl: 0.1 mol.L ⁻¹ Charge on pH (result: 3.35) HCO ₃ ⁻ : 3.73.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}]: 1.54.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ |
| "pH 3 experiment" | NaCl: 0.1 mol.L ⁻¹ HCl: 0.001 mol.L ⁻¹ pH: 3.31 after 24h pCO ₂ atm pO ₂ atm | [Na ⁺] : 0.1 mol.L ⁻¹ Charge on [Cl ⁻] pH fixed at 3.32 [HCO ₃ ⁻] fixed by CO _{2(g)} : at 3.86.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}] fixed by O _{2(g)} : fugacity = 0.02 | [Na ⁺]: 0,1 mol.L ⁻¹ [Cl ⁻]: 0,10059 mol.L ⁻¹ Charge on pH (result : 3.32 at 80°C) [HCO ₃ ⁻]: 1.27.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}] at 2.47.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ |
| "pH 4 experiment" | NaCl: 0.1 mol.L ⁻¹ CH ₃ COOH: 0.001 mol.L ⁻¹ pH 3.88 after 24h pCO ₂ atm pO ₂ atm | NaCl : 0.1 mol.L ⁻¹ Acetic acid : 0.001 mol.L ⁻¹ Charge on pH (result : 3.90 at 25°C) [HCO ₃ ⁻] fixed by CO _{2(g)} : at 3.86.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}] fixed by O _{2(g)} : fugacity = 0.02 | NaCl : 0.1 mol.L ⁻¹ Acetic acid : 0.001 mol.L ⁻¹ Charge on pH (result : 3.95 at 80°C) [HCO ₃ ⁻]: 9.93.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}]: 2.47.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ |
| "HCO ₃ experiment" | NaCl: 0.1 mol.L ⁻¹ NaHCO ₃ : 0.05 mol.L ⁻¹ pH: 8.50 after 24h pCO ₂ atm pO ₂ atm | Charge on [Na ⁺] [Cl ⁻] fixed at 0,1 mol.L ⁻¹ pH fixed at 8.50 [HCO ₃ ⁻] fixed at 0.05 mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}] fixed by O _{2(g)} : fugacity = 0.02 | [Na ⁺]: 0.15 mol.L ⁻¹ [Cl ⁻] : 0.1 mol.L ⁻¹ Charge on pH (result : 7.59 at 80°C) [HCO ₃ ⁻]: 0,05 mol.L ⁻¹ [O _{2(aq)}]: 2.44.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ |

Thermodynamic data from THERMODDEM database (Gaucher et al., 2009) used with Crunch code (Steefel, 2000)

| Minerals | | Primary minerals | | Secondary minerals | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------|-----------------------|--------------|----------|
| | | Initial Montmorillonite | Microcline | Final K-rich Smectite | Quartz_alpha | Goethite |
| Structural formula | Elements | | | | | |
| | H ⁺ | -6.04 | 4.00 | -6.00 | | -2.00 |
| | O _{2(aq)} | | | | | 0.25 |
| | H ₂ O | -3.96 | -4.00 | -4.00 | -2.00 | 1.5 |
| | Al ³⁺ | 1.68 | 1.00 | 1.67 | | |
| | Fe ²⁺ | 0.33 | | | | 1.00 |
| | Mg ²⁺ | 0.17 | | 0.33 | | |
| | K ⁺ | | 1.00 | 0.33 | | |
| | H ₄ SiO _{4(aq)} | 3.99 | 3.00 | 4.00 | 1.00 | |
| Thermodynamic data log K | Temperature | | | | | |
| | 0°C | 5.2997 | 0.9409 | 2.9452 | -4.0786 | -9.4055 |
| | 25°C | 3.1158 | 0.0438 | 0.7243 | -3.7398 | -8.7601 |
| | 60°C | 0.4318 | -0.9991 | -1.9808 | -3.3491 | -7.9816 |
| | 100°C | -2.2079 | -1.9622 | -4.6141 | -2.9907 | -7.2298 |
| | 150°C | -5.055 | -2.9425 | -7.4225 | -2.6346 | -6.4547 |
| | 200°C | -7.5833 | -3.7848 | -9.889 | -2.3507 | -5.8314 |
| | 250°C | -9.9402 | -4.5714 | -12.1671 | -2.117 | -5.3437 |
| | 300°C | -12.238 | -5.3633 | -14.3722 | -1.9184 | -4.9883 |

Kinetics database used with Crunch code (Steefel, 2000)

| Kinetics data | Mineral | Acid mechanism | | | Neutral mechanism | | Basic mechanism | | | Reference | SSA (m ² .g ⁻¹) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|---------------------|--|---|
| | | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^c n | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^c n | | |
| Dissolution mechanism | Initial Montmorillonite | 13.9 | 5.65 | 0.21 | -12.8 | 8.37 | -12.22 | 14.09 | ^d 0.33 | ^b Present study Modeled kinetics | 100 |
| | Initial montmorillonite | -9.45 | 5.65 | 0.75 | | 8.37 | -9.70 | 14.09 | ^d 0.42 | Present study | 100 |
| | Initial montmorillonite | -10.25 | 5.65 | 0.75 | -13.95 | 8.37 | -10.70 | 14.09 | ^d 0.42 | Experimental kinetics Rozalen et al. (2009) | 100 |
| | Initial montmorillonite | 12.66 | 5.65 | 0.21 | -16.00 | 8.37 | -12.22 | 14.09 | ^d 0.33 | Golubev et al. (2006) | 100 |
| | Microcline | -10.06 | 12.37 | 0.5 | -12.41 | 9.09 | -21.2 | 22.51 | ^c -0.823 | Palandri et Kharaka (2004) | 0.1 |
| Precipitation mechanism | Quartz | | | | -9.42 | 11.91 | | | | Rimstidt and Barnes (1980) | by default |
| | Goethite | | | | -7.94 | 20.7 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | by default |
| | Final K-rich Smectite | | | | -15.00 | 12.00 | | | | Present study | by default |

a. Reaction rate k (mol.m⁻².s⁻¹) at 25°C and pH = 0

b. Arrhenius activation energy Ea (kcal.mol⁻¹)

c. Reaction order on H⁺

d. Reaction order on OH⁻

e. Calibration and fitting realized from Golubev et al. (2006) data

7.References

- ALTANER, S. P. & BETHKE, C. M. (1988). Interlayer Order in Illite Smectite. *American Mineralogist* **73**(7-8), 766-774.
- ALTANER, S. P. & YLAGAN, R. F. (1997). Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals* **45**(4), 517-533.
- AMRAM, K. & GANOR, J. (2005). The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(10), 2535-2546.
- BAUER, A. & BERGER, G. (1998). Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry* **13**(7), 905-916.
- BELL, T. E. (1986). Microstructure in Mixed-Layer Illite Smectite and Its Relationship to the Reaction of Smectite to Illite. *Clays and Clay Minerals* **34**(2), 146-154.
- CAMA, J. METZ, V. & GANOR, J. (2002). The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(22), 3913-3926.
- CREDOZ, A. BILDSTEIN, O. JULLIEN, M. RAYNAL, J. PÉTRONIN, J.-C. LILLO, M. POZO, C. & GENIAUT, G. (2009). Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia* **1**(1), 3445-3452.
- CUADROS, J. & LINARES, J. (1996). Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(3), 439-453.
- EBERL, D. & HOWER, J. (1976). Kinetics of Illite Formation. *Geological Society of America Bulletin* **87**(9), 1326-1330.
- GAUCHER, E. , TOURNASSAT C., PEARSON F.J. 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **73**(2), 6470-6487.
- GAUS, I. AZAROUAL, M. & CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. (2005). Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology* **217**(3-4), 319-337.

- GHERARDI, F. XU, T. & PRUESS, K. (2007). Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir. *Chemical Geology* **244**(1-2), 103-129.
- GOLUBEV, S. V. BAUER, A. & POKROVSKY, O. S. (2006). Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(17), 4436-4451.
- GOLUBEV, S. V. POKROVSKY, O. S. & SCHOTT, J. (2005). Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. *Chemical Geology* **217**(3-4), 227-238.
- HOWARD, J. J. (1981). Lithium and Potassium Saturation of Illite-Smectite Clays from Inter-Laminated Shales and Sandstones. *Clays and Clay Minerals* **29**(2), 136-142.
- HUERTAS, F. J. CABALLERO, E. JIMENEZ DE CISNEROS, C. HUERTAS, F. & LINARES, J. (2001). Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry* **16**(4), 397-407.
- IPCC (2005). Special Report on Carbon Capture and Storage. (Ed C. U. Press), United Kingdom and New York, NY, USA: Intergovernmental Panel on Climate Change Groupe III
- JULLIEN, M. RAYNAL, J. KOHLER, É. & BILDSTEIN, O. (2005). Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment. *Oil and gas Science and technology IFP* **60**(1), 107-120.
- KASZUBA, J. P. JANECKY, D. R. & SNOW, M. G. (2003). Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* **18**(7), 1065-1080.
- KASZUBA, J. P. JANECKY, D. R. & SNOW, M. G. (2005). Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology* **217**(3-4), 277-293.
- KOHLER, S. J. BOSBACH, D. & OELKERS, E. H. (2005). Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(8), 1997-2006.
- KOHLER, S. J. DUFAUD, F. & OELKERS, E. H. (2003). An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(19), 3583-3594.
- KOMADEL, P. SCHMIDT, D. MADEJOVÁ, J. & CÍCEL, B. (1990). Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions. *Applied Clay Science* **5**(2), 113-122.
- KRUMM, S. (1999). The Erlangen geological and mineralogical software collection. *Computers & Geosciences* **25**(4), 489-499.
- LAGACHE, M. (1965). Contribution à l'étude de la dissolution des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200°C, sous diverses pressions de CO₂ et application à la synthèse de minéraux argileux. *Bulletin de la Société de Minéralogie et de Cristallographie* **88**, 223-253.
- LASAGA, A. C. (1984). Chemical-Kinetics of Water-Rock Interactions. *Journal of Geophysical Research* **89**(NB6), 4009-4025.
- LINARES J., HUERTAS F., BARAHONA E. (1992). Conversion time from smectite to illite. A preliminary study. *Applied Clay Science* **7**(1-3), 125-130.
- LYNCH L. F., MACK L. E., LAND L. S. (1997). Burial diagenesis of illite/smectite in shales and the origins of authigenic quartz and secondary porosity in sandstones *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(10), 1995-2006.
- METZ, V. AMRAM, K. & GANOR, J. (2005). Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(7), 1755-1772.
- METZ, V. RAANAN, H. PIEPER, H. BOSBACH, D. & GANOR, J. (2005). Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(10), 2581-2591.
- MEUNIER, A. & VELDE, B. (1989). Solid-Solutions in I/S Mixed-Layer Minerals and Illite. *American Mineralogist* **74**(9-10), 1106-1112.
- MONTES-HERNANDEZ, G. PIRONON, J. & VILLIERAS, F. (2006). Synthesis of a red iron oxide/montmorillonite pigment in a CO₂-rich brine solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **303**(2), 472-476.
- POKROVSKY, O. S. GOLUBEV, S. V. & JORDAN, G. (2009). Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 °C and 30 atm pCO₂. *Chemical Geology* **265**(1-2), 33-43.
- 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**(3-4), 239-255.

- ROZALEN, M. HUERTAS, F. J. & BRADY, P. V. (2009). Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(13), 3752-3766.
- ROZALÉN, M. L. HUERTAS, F. J. BRADY, P. V. CAMA, J. GARCÍA-PALMA, S. & LINARES, J. (2008). Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(17), 4224-4253.
- STEUDEL, A. BATENBURG, L. F. FISCHER, H. R. WEIDLER, P. G. & EMMERICH, K. (2009). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science* **44**(1-2), 105-115.
- VELDE, B. & HOWER, J. (1963). Petrological Significance of Illite Polymorphism in Paleozoic Sedimentary Rocks. *American Mineralogist* **48**(11-2), 1239-&.
- VOGT, T. & LARQUÉ, P. (2002). Clays and secondary minerals as permafrost indicators: examples from the circum-Baikal region. *Quaternary International* **95-96**, 175-187.
- WEAVER C. E. (1967). Potassium, illite and the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**(11), 2181-2196.
- ZYSSET, M. & SCHINDLER, P. W. (1996). The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(6), 921-931.

DISCUSSION

Dans les expériences réalisées sur la bentonite MX80 purifiée, le matériau initial est exempt des phases les plus réactives en milieu acide (carbonates, sulfates), capables par ailleurs de tamponner l'acidité du système. La fraction, réactive à plus long terme, est formée majoritairement par la montmorillonite, mais également par des phases accessoires minoritaires dans l'expérience, comme le feldspath-K, source de potassium, et la silice.

Le chemin réactionnel identifié dans l'expérience à pH 4 montre principalement la formation d'un intermédiaire réactionnel smectitique enrichi en K, suite à l'altération de la montmorillonite de départ.

Les cinétiques réactionnelles déterminées sont des cinétiques composites dans lesquels la dissolution et précipitation de plusieurs minéraux. La dissolution des phases initiales n'est pas stoechiométriques. Un bilan de matière est donc délicat.

Les expériences en circulation (mixed-flow) réalisées avec le dispositif de « cage à argile » (« clay cage »), à 80°C en sac à dialyse, sont une première dans les études cinétiques réalisées sur ces fractions argileuses difficiles à manipuler. La dissolution plus rapide en milieu acide de certains minéraux accessoires minoritaires (feldspath-K) et des particules fines issues de la purification contribue également à l'augmentation de Si en solution dans les premiers temps des expériences en circulation et tout au long des expériences en batch. Lors de la détermination de la vitesse de relargage de SiO_2 (R_{Si}) dans les expériences en circulation, cette contribution n'est pas prise en compte. On attend en effet d'atteindre l'état stationnaire de relargage.

Lors de la détermination de la vitesse de relargage par batch (R_{Si}), la valeur initiale de [Si] utilisée pour le calcul ne tient également pas compte de cette contribution en ne considérant pas l'apport en SiO_2 durant les premières 24 h. De plus, l'apport en SiO_2 sous forme de gel de silice, suite au protocole de purification (acidification notamment), n'est pas non plus pris en compte.

Cependant, des rétroactions en batch dues aux précipitations secondaires, contrôles de la silice, formation de gels siliceux et smectitiques pendant les expériences peuvent perturber les mesures nettes de $[\text{SiO}_2]$.

La modélisation associée à l'étude expérimentale permet de confirmer les valeurs cinétiques en simulant le chemin réactionnel identifié et en utilisant d'autres paramètres cinétiques issus de la littérature.

Les évolutions de Al et Fe ont été analysées mais les concentrations se situent dans la limite de détection de l'ICP-AES.

Les évolutions des cations Ca, Mg, K ont été également mesurées en solution mais sont difficiles à interpréter et n'ont pu être calées par la modélisation, en partie parce que la montmorillonite primaire utilisée dans le modèle (*Fe-Montmorillonite_Mg*) ne représente pas intégralement la montmorillonite utilisée dans nos expériences, qui est source de Ca, Mg et K. De même, la smectite-K finale a été modélisée par une montmorillonite-K (*Mg-Montmorillonite-K2*) dont la composition chimique est assez éloignée de la phase obtenue.

Dans le chemin réactionnel identifié, la smectite-K formée (apparentée à une beidellite-K) serait un intermédiaire de la réaction d'illitisation en milieu acide, c'est à dire, la phase argileuse de transition entre la montmorillonite et l'illite. Cet intermédiaire est notamment caractérisé par une diminution en Si, Fe et cations interfoliaires Ca, Na, et une augmentation en Al et K (Srodon et al., 1992). Des expériences qui contraignent l'apport en Al et K (introduction d'une concentration donnée en feldspath-K) ainsi que les conditions de pH (pH modérément acide : 4,5-5,5) devront être réalisées. Les contrôles de l'illitisation dite en milieu acide par le pH et Al en solution (en plus du contrôle par K) restent en effet des points durs pour confirmer la réalité et la reproductibilité de cet intermédiaire réactionnel de l'illitisation.

4. REACTIVITE D'UN INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE

4.1. L'ECHANTILLON D'INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE ETUDIE : L'I/S DU COLORADO C_p

4.1.1. Présentation des interstratifiés illite/smectite

Les interstratifiés illite/smectite (I/S) sont, comme leur nom l'indique, composés de deux pôles « purs », une smectite et une illite. La montmorillonite s'avère être le pôle smectitique de l'I/S (Meunier et Velde, 1989). La montmorillonite, déjà décrite précédemment, est une argile gonflante dioctaédrique. Elle est susceptible d'intégrer des cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire de chacun de ses feuillets.

L'illite fait partie du groupe des micas. C'est un phyllosilicate à haute charge (charge ξ proche de 1). En effet, l'illite possède comme cation interfoliaire le potassium (K^+), qui n'est pas hydraté. L'épaisseur d'un feuillet demeure donc à environ 10 Å et n'augmente pas après exposition à l'éthylène-glycol (EG).

Les interstratifiés illite/smectite sont donc formés de l'empilement de feuillets d'illite et de montmorillonite de compositions et de propriétés différentes. En fait, l'illite et la smectite ont des feuillets de taille différente selon l'axe c^* . Mais, les tailles des feuillets sont voisines suivant le plan ab ce qui permet l'empilement et la formation d'interstratifié (Claret, 2001). L'illite est à haute charge (cation K^+ non hydraté en interfoliaire) alors que la smectite est à basse charge (cations hydratés en interfoliaire). Plus le pourcentage relatif d'illite est important, plus l'I/S est stable. Un I/S sera dit ordonné si l'empilement des feuillets suit une séquence régulière (ISISISIS ou SSIISS).

Dans les réactions diagénétiques, les I/S sont également considérés comme des phases intermédiaires de la réaction de transformation de la smectite vers l'illite appelée communément illitisation. Lors de cette réaction, les proportions de K^+ et Al^{3+} augmentent, tandis que celles de Si^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} et H_2O diminuent (Srodon et al., 1992). Mais le mécanisme structural et géochimique d'illitisation demeure encore mal connu (Meunier, 2003).

Les I/S et le degré d'illitisation ont été largement étudiés pour des intérêts pétroliers. Ce phénomène, considéré comme un géothermomètre, permet d'évaluer la maturité des formations de réservoirs et les conditions diagénétiques favorables pour la production d'hydrocarbures (Eslinger et Glassman, 1993 ; Huang et al., 1993).

4.1.2. Présentation générale de l'échantillon C_p

L'échantillon d'interstratifié illite/smectite étudié provient de l'extraction de la phase argileuse présente dans l'échantillon de roche argilo-gréseuse de Chinle du Plateau du Colorado (Utah, Etats-Unis). La roche de départ est d'origine sédimentaire (dépôts lacustres) et triassique (-250 millions d'années). Après la décarbonatation, l'échange au sodium et la récupération de la fraction $< 2\mu m$ (Annexe 1), l'échantillon nommé C_p (Colorado purifiée) a été caractérisé. Certaines caractéristiques ont été déterminées lors de l'étude (formule structurale, taille initiale des feuillets, surface spécifique).

4.1.3. Caractérisation de Cp par DRX

Après l'extraction de la phase argileuse de l'échantillon de roche totale, Cp présente une phase principale et majoritaire argileuse interstratifiée de type illite/smectite comme le montre le pic à 10 Å sur lame orientée après traitement à l'éthylène-glycol, l'épaulement de 14 à 10 Å sur lame orientée ainsi que le pic dissymétrique à 3,33 Å suite à l'échange à l'éthylène-glycol (Figure 28). Cet interstratifié est majoritairement illitique et peu gonflant.

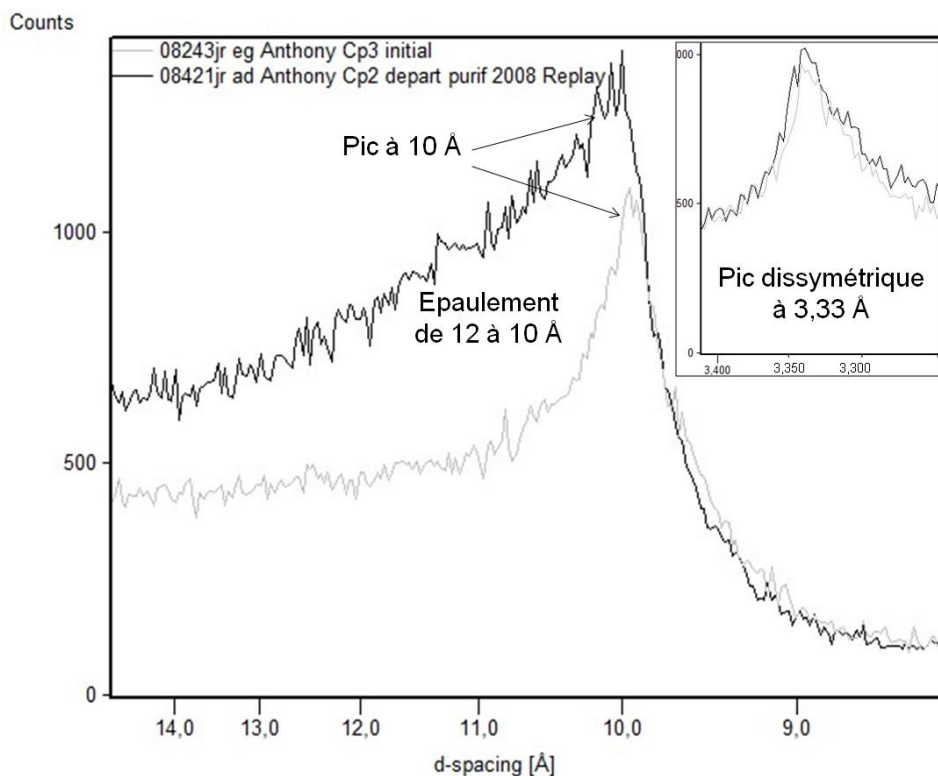


Figure 28 : Echantillon Cp initiale en diffraction au rayons X (DRX) ; diffractogramme noir : Cp séché à l'air (08421jr-ad) ; diffractogramme gris : Cp à l'éthylène-glycol (08243jr-eg)

La modélisation de pic de l'I/S réalisée grâce à l'outil Peakfit® montre que la part d'illite atteint 80-90% dans l'I/S, et que la part smectitique est de 10-20%.

4.1.4. Caractérisation de Cp par MET et détermination de la formule structurale

L'observation par microscopie électronique à balayage de l'échantillon Cp initial (dépôt goutte séché à l'air) révèle la présence majoritaire de cristaux d'interstratifié illite/smectite de grande taille. L'épaisseur de ces cristallites peut atteindre 0,5 µm (Figure 29).

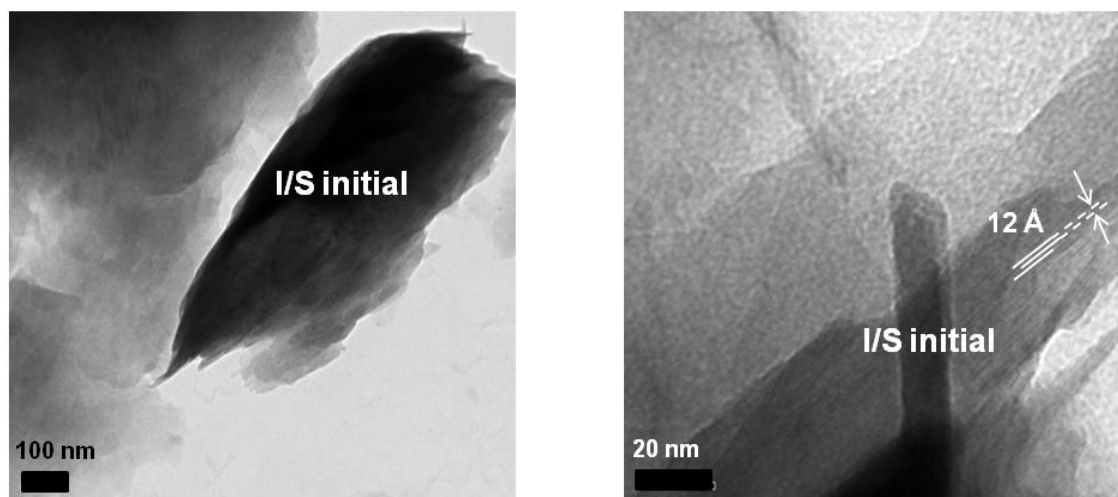
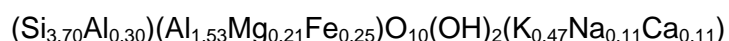


Figure 29: Observations MET d'un cristal d'interstratifié illite/smectite (à gauche) et détail de l'organisation des feuillets (à droite) dans l'échantillon Cp initial.

Cet échantillon contient également des impuretés riches en SiO_2 (quartz et cristobalite), en feldspath-K et en oxydes de fer (voir chapitre 3), qu'il est souvent difficile d'extraire intégralement lors de la purification et que l'on retrouve lors des observations au MET.

Des analyses chimiques par EDX réalisées sur un nombre significatif de cristallites isolés (~ 30 analyses) ont permis d'établir la formule structurale suivante pour l'I/S initial :



par demi-maille $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ et en considérant Fe^{2+} comme le cation principal pour l'élément fer dans la couche octaédrique. Le calcul des formules structurales à partir des analyses EDX au MET est explicité en Annexe (Méthodes de caractérisation utilisées).

4.1.5. Surface spécifique de l'interstratifié illite/smectite

Peu de données de littérature donnent la valeur de la surface spécifique d'un interstratifié illite/smectite. Kohler et al. (2003) mesurent une surface spécifique de $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'illite, alors que Golubev et al. (2006) donnent une surface spécifique de $48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite.

4.2. ARTICLE 2: REACTIVITE D'UN INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE DANS UNE SOLUTION ACIDIFIEE: IMPLICATIONS POUR L'INTEGRITE D'UNE COUVERTURE ARGILEUSE EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO₂

Résumé

La réactivité d'un interstratifié illite/smectite est étudiée en réacteurs fermés (type batch) et en réacteur à circulation (type mixed-flow) en présence de minéraux silicatés riches en K, pour identifier les chemins réactionnels majeurs et déterminer les vitesses de réaction, dans des conditions de pH pertinentes avec le contexte de stockage géologique de CO₂.

L'interstratifié illite/smectite (I/S) est extrait d'une roche de couverture argileuse naturelle et a été étudié à 80°C, dans une solution saline NaCl à 0,1 M et sur un large intervalle de pH (3-8,5). L'étude expérimentale présentée montre que l'illitisation de l'I/S initial est le processus majeur de réactivité. En conditions acides, nous observons que l'illitisation est la plus intense, ce qui est interprété comme une activation de l'illitisation par les protons. A pH neutre, l'illitisation est moins importante. Elle est attribuée à un effet thermique classique.

En terme de vitesses de dissolution, les valeurs déterminées en fonction de l'évolution de la concentration en SiO₂ et du pH sont dans les ordres de grandeur de données de la littérature pour la smectite et l'illite.

ARTICLE EN REVISION POUR LA REVUE APPLIED CLAY SCIENCE

MIXED-LAYER ILLITE-SMECTITE REACTIVITY IN ACIDIFIED SOLUTION: IMPLICATIONS FOR CLAYEY CAPROCK STABILITY IN CO₂ GEOLOGICAL STORAGE

Anthony Crédoz^{1*}, Olivier Bildstein^{1,**}, Michel Jullien¹, Joël Raynal¹, Laurent Trotignon¹, Oleg Pokrovsky²

¹CEA, DEN, Saint Paul-lez-Durance, F-13108 France

²LMTG, UMR5563-UR154, Toulouse, F-31400 France

*present adress, AMPHOS XXI Consulting S.L., Barcelona, 08018 Spain.

**corresponding author, olivier.bildstein@cea.fr, (33/0) 442253724.

Abstract

The reactivity of mixed-layer illite-smectite is investigated in batch and mixed-flow reactors in the presence of K-bearing mineral impurities (K-feldspar) in order to determine the reaction pathways and the kinetic rate of the reactions in a range of pH conditions pertinent to the context of CO₂ geological storage.

The mixed-layered illite-smectite (I-S) mineral was extracted from a natural clayey caprock and was studied at 80°C, with a solution salinity of 0.1 M NaCl and over a pH range from 3 to 8.5. The experimental results show that the most important process taking place is illitization of the initial I-S. In the most acidic conditions, an intense illitization is observed, which is interpreted as a new proton-promoted illitization process. At neutral pH, illitization is less intense and is attributed to a classical thermal effect. In terms of the overall reaction rate (I/S and K-feldspar dissolution in a mixed flow experiment), the values calculated from the evolution of SiO₂ concentrations fall in the range of the experimental values reported in the literature for smectites and illites.

Implications of illitization processes on CO₂ storage and clayey caprock integrity is also discussed.

Keywords: mixed-layer illite-smectite; dissolution; acidified solutions; illitization; CO₂ geological storage

1. Introduction

In geological settings for CO₂ storage, mixed-layer illite-smectite phases (I-S) are ubiquitous in the clay fraction of the caprock (Credo et al., 2009). It is in particular the case for the Chinle formation in the Colorado plateau (Triassic, Utah, USA) where regional paleocirculations of CO₂ were evidenced in the lower reservoir formations (Hazeldine et al., 2005). Since confinement properties of the caprock is closely related to the clayey content (low permeability, high sorption and ion exchange capacity, and, in some cases, swelling abilities), it is therefore crucial to understand the reactivity of these minerals with respect to acidified and carbonated saline fluids in order to assess the performance and safety of the geological storage system (e.g. Jullien et al. 2005).

I/S phases have been largely investigated as geothermometer in the study of the diagenetic history of sedimentary basins for oil exploration (e.g. Eslinger et Glassman, 1993 ; Huang et al., 1993). However, to the best of our knowledge, experimental investigations concerning I-S reactivity in the conditions of CO₂ storage are scarce. Indeed former studies have dealt with dissolution kinetics of pure smectite (Golubev et al., 2006; Rozalen et al., 2008; Rozalen et al., 2009) and pure illite (Kohler et al., 2003; Kohler et al., 2005) where the main objective was to determine kinetic laws for the dissolution of purified mineral as a function of pH. Some recent studies have also shown relevant experimental results for the illitization phenomena in CO₂ storage conditions for clayey rock but only looking at bulk rock reactivity (Kohler et al., 2009). But, no published study was performed in these geochemical conditions focusing on purified I-S reactivity.

In a previous work, the reactivity and mineral transformations of smectite extracted from MX 80 bentonite (Wyoming, USA) were studied at 80°C, pH of 3 to 8, and up to 30 bar of pCO₂ (Credoz et al., 2009). We demonstrated that the most significant transformation occurring in these conditions and in the presence of a source of potassium (K-feldspar) is the destabilization and illitization of the smectite layers.

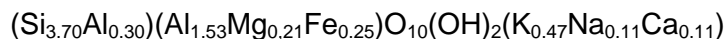
In this study, the reactivity of mixed-layer illite-smectite is investigated using the same experimental approach and wide range of pH conditions which constitutes the main geochemical perturbation in the CO₂ storage system. The objective is not to determine the kinetics of the I/S dissolution. Rather, we are looking at the reactivity of an assemblage of minerals, including a complex I-S phase in the presence of K-feldspar, and try to evidence possible precipitations of secondary minerals or transformation into new minerals. We therefore focused on thorough analyses of mineral phases before and after reaction in order to confirm the illitization process and to provide an overall rate of silica release in solution.

2. Materials and methods

2.1 Solid phase

The starting clay mineral for the experimental study is an I-S obtained from the Chinle formation of the Colorado Plateau (Triassic, Utah – USA). The clay fraction is exclusively composed of I-S (Credoz et al., 2009). The initial clayey sample was decarbonated with a 0.1 M HCl solution, thoroughly washed, and the < 2 µm fraction was collected via centrifugation following the procedure proposed by Krumm (1999). X-Ray Diffraction (XRD) analyses were performed on disorientated, air-dried and ethylene-glycol treated samples (Figure 1).

Transmission Electron Microscopy (TEM) observations on stacking sequences and Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses performed on isolated clay crystallites allowed us to establish the following mean chemical formula for the I-S (half-cell):



having Fe²⁺ as the main iron species in the octahedral layer. The initial I-S exhibited a majority of crystallites with stacking sequences of 10 Å and few stacking of 12 Å (Figure 2). On XRD diffractograms, the I-S is characterized by a dissymmetric peak from 10 Å to 14 Å, with a maximum of intensity at 10 Å. Preliminary assessments of peak deconvolution calculations show that the I-S contains about 80 to 90% of illite and 10 to 20% of smectite. Neither free illite nor smectite were identified in the initial sample. Note that a small quantity of quartz and K-feldspar are detected by XRD, even after the purification process.

2.2 Aqueous solution composition

Dissolution rates were obtained at distinct solution composition and pH using batch and mixed-flow reactors at 80°C with an ionic strength of 0.1±0.05 M fixed by 0.1 M NaCl, a value that is similar to that found in the Dogger aquifer (Paris Basin, France) pore waters (Azaroual et al., 1997). These conditions were chosen based on the reservoirs conditions in a pilot injection site in the Paris Basin (Bildstein et al., 2010). Reacting fluids were prepared from 18 MΩ ultrapure water (MilliQ Plus system) and analytical Suprapur reagent grade NaCl, HCl, CH₃COOH, and NaHCO₃ to obtain initial conditions with pH from 3 to 8.5 (see Table 1). The solutions were prepared at room temperature under atmospheric partial pressure of CO₂ (~10^{-3.5} bar).

2.3 Batch reactor experiments

Batch experiments were performed to allow geochemical processes to proceed to full development including the precipitation of secondary minerals. Reactive pathway involving the mixed-layer illite-smectite (I-S) and accessory minerals in the form of impurities can be characterized as a function of time. 4 I-S experimental dissolution series at 80°C, 0.1M NaCl and distinct solution composition (pH, acetic acid and NaHCO₃ concentrations) were carried out in 100 mL Savillex® reactor. Each experiment was performed on 125 mg of ground powder suspended in 25 mL of solution which provided a solid concentration C_s of 5g.L⁻¹. Each set of batch experiments consisted of different experiments that lasted 1, 30, 60 and 90 days. At the end of each one, the reactive solution was analyzed, and the reacted solid was retrieved to be analyzed.

Dissolution rates R_{Si} (mol g⁻¹ s⁻¹) in batch experiments were calculated from the measured solution composition as a function of time using:

$$R_{Si} = \frac{1}{C_s} \frac{d[SiO_2]_{tot}}{dt} \quad \text{eq. 1}$$

where $d[SiO_2]_{tot}$ stands for the total concentration of silica in solution (mol.l⁻¹) released from the solid I-S and dt (s) designates the elapsed time of the maximum slope of the $[SiO_2]_{tot}$ -versus-time plot (Figure 4). The rapid initial changes in $[SiO_2]_{tot}$ (after one day of reaction) are interpreted as the dissolution of fine particles and were therefore not considered in the calculation of R_{Si}.

2.4 Mixed-flow reactor experiments

Mixed-flow experiments allow measurements of the reaction rates at steady-state at far-from-equilibrium conditions. In these experiments, I-S only dissolves and no precipitation of secondary phases is observed using XRD. The dissolution rate of I-S was measured in 0.1M NaCl and 0.001M HCl at 80°C using a mixed-flow reaction vessel. The reactor was maintained at a constant temperature of 80.0 ± 0.5°C. The input fluid was stored in a polyethylene container protected against CO₂ uptake from the atmosphere. It was injected into the reactor using a Gilson® peristaltic pump at flow rates of 0.1 mL min⁻¹. The reactor consisted of a 250 mL Azlon® plastic beaker which is continuously immersed in a mechanically stirred thermostated bath. The 1.25 g of I-S particles in the form of suspension were enclosed in a 10-mL dialysis bag (6–8 kDa, SpectraPor_6) following a design similar to that used by Kohler et al. (2005) and Golubev et al. (2006). The use of dialysis membrane prevents the mineral particles and colloids from clogging the filter placed at the outlet while it ensures the identical composition of aqueous species inside the bag and in the outlet solution.

The steady-state dissolution rates (R_{Si}, mol.g⁻¹.s⁻¹) were computed from measured solution using:

$$R_{Si} = \frac{q}{n} \Delta[SiO_2]_{tot} \quad \text{eq. 2}$$

where q (L.s⁻¹) designates the fluid flow rate, $\Delta[SiO_2]_{tot}$ (mol/L) stands for the difference between the input and output concentration in SiO₂, n is the stoichiometric coefficient in the I-S formula equal to 7.40 (twice the value in the structural formula corresponding to a half-cell).

2.5 Solution analysis

At the end of each experiment, the solid was separated from solution by centrifugation at 7000 rpm for 10 min, and filtered through a 0.45 μm acetate cellulose filter. The output solutions were acidified and analyzed for silica ($[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$). Concentrations of this element were measured as a function of time, i.e. at the end of each experiment (1 to 90 days), by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) Jobin-Yvon 2000 ULTRACE with an uncertainty of 5%.

Before centrifugation, filtration and acidification, the output suspensions (solid + solution) were measured for pH at 25°C as a function of time with a combination pH-electrode (Mettler Toledo HA405-DXK-S8/120) calibrated with NIST Standard Reference Material buffers (pH = 4.01; 7.00 at 25°C). Precision of pH measurement after calibration was ± 0.02 pH units.

2.6 Solid phase characterization by X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM)

The evolution of clay minerals and the formation of secondary phases were followed by XRD and TEM. At the end of each experiment, the I-S suspension was collected from the solution and washed carefully twice with 50 mL ultrapure water. Slurry of the final suspension was deposited on XRD-dedicated glass slides and air-dried to enable a favorable orientation of the I-S particles for an efficient diffraction. XRD scans were recorded between 2 and 40°2 θ (counting time of 2 s per 0.02°2 θ step size) with a Bruker D8 diffractometer (Cu radiation at 40 kV and 40 mA) equipped with a Göbel mirror and a Sol-X detector. Ethylene glycol saturation was achieved by exposing the oriented clay slides to ethylene glycol vapor at room temperature for 24 h.

The structural and chemical evolution of I-S and some primary and secondary phases of the most reactive sample was observed and analyzed by TEM. Slurry of the final suspension was deposited on TEM-dedicated 200 mesh carbon slides and air-dried during 24 h. The observations were performed on a JEOL 2000 FX Transmission Electron Microscope at 200 kV with a point by point resolution of 2.7 Å. EDX analyses were performed with a large window Si-Li detector (Oxford Instrument) and a super atmospheric thin window (SATW) slit of 30 mm². In convergent mode, spectra were acquired in one minute with a death time < 20% and a global count number of 500-2000. Semi-quantitative analyses were calculated with INCA®-Oxford Instrument software providing total atomic percentage for each analysis. Mean structural formulae have been built on set of selected crystallite analyses without any accessory mineral contamination.

3. Results and discussion

The list of experiments performed at 80°C in acidic and alkaline conditions is given in Table 1. Below, the temporal variations of solid phases, secondary minerals formation and the rates and stoichiometry of dissolution reactions are discussed.

3.1 Characterization of solid products

Acidic solutions have a significant impact on both the dissolution of mixed-layer illite-smectite (I-S), and the precipitation of secondary minerals. The transformations of the I-S were not observed by XRD after 30 and 60 d. After 90 d, XRD diffractograms reveals a new, well defined and symmetric peak at 10 Å. This peak is more intense than the initial dissymmetric peak of I-S, revealing the precipitation of free illite independent from the initial I-S (Figure 1).

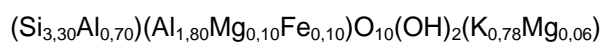
In the initial material treated with ethylene–glycol (EG), neither the shoulder at about 11–12 Å nor the 17 Å peak are visible, which is characteristic of the low proportion of smectite in the I-S. After reaction, the EG profiles remain unchanged.

The maximal precipitation of illite was obtained in the “pH 3 experiment”, as identified by the significant increase and sharpening of the 10 Å characteristic peak (Figure 1). The illitization reaction is also confirmed by a significant sharpening of the 5.0 Å peak. Some illitization is also observed, to a lesser degree, in the “pH 4 experiment” and “pH 7 experiment”, which tends to indicate that a part of the illitization can also be attributed to the effect of heating (Hower et al., 1976; Kohler, 2005). Nevertheless, in this range of temperature, the illitization is limited. No reactivity was observed by XRD in the “HCO₃ experiment” which suggests that alkaline conditions and the presence of aqueous carbonate species do not favor the illitization process.

To gain further insight on the illitization process in acidic conditions, TEM observations and EDX analyses were performed on “pH 3 experiment” sample. This technique allows for punctual observations and analyses at the nanometric scale and helps to better constrain the global reactive pathway.

Observations on altered I-S particles show that an immediate loss of Na⁺ cations in the interlayer space, and to a lesser degree of Ca²⁺ cations, due to an effect of the solution acidity. We suggest that these cations are exchanged with the proton H⁺. The octahedral and tetrahedral structures remained stable for the main part of the particles after reaction. However, some figures of dissolution could be observed on the edge surface of I-S crystallites which implied the release of I-S structural elements into the solution (Si, Al, Mg, Fe and also K).

The most important reaction product consists of secondary crystallites of illite, which are thinner than I-S crystallites (Figure 2c) and show stacking sequences of 10 Å (Figure 2d). Thorough EDX analyses focusing on these crystallites reveal the following chemical formula (including Fe²⁺ as the main iron species in the octahedral layer):



In the final illite phase, K has increased significantly in the interlayer space as well as Al in the structure (especially in the tetrahedral sheet), whereas Si, Mg, Fe, Ca, Na have decreased in comparison with the initial I-S composition. These chemical and structural tetrahedral, octahedral and interlayer evolutions characterize the illitization process (Srodon et al., 1992). Note that a part of this of silica loss during the process is used in the precipitation of pure silica phases observed by TEM in the form of a gel or amorphous phase. The relative enrichment in Al may partly be due to the dissolution of K-feldspar although no evidence of such a process was specifically found at the TEM. The previous study of Altaner (1986) has shown the illitization dependance on K-feldspar dissolution rate in the system. No definitive conclusion can be drawn as to how much illitization may be attributed to the sole transformation of the initial I-S phase and what is the contribution of K-feldspar dissolution. The uncertainties on Al aqueous concentration (below ICP-AES detection limit) did not allow us to perform any calculation of mineral saturation indices (for instance, for illite). The question of the source of K and the precise mechanism involved in this transformation (solid transformation and/or crystallization) are indeed key to the complete understanding of the illitization process and the determination of the reaction stoichiometry, but can not be completely and univocally resolved with the results shown here. This is essentially due to the difficulty of quantifying precisely the amounts of mineral that reacted (quartz, K-feldspar, I-S, Illite, “amorphous silica”). Rietveld analyses using the XRD patterns were also carried out but the amounts of precipitated material were not sufficient to reach any conclusion (especially for illite for which the quantity was below the uncertainty interval for this method). Experiments on longer timescales are necessary to allow the use of such analyses.

3.2 pH and $[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$ evolution with time

pH increases during the experiments in acidic conditions (“pH 3” and “pH 4” batch dissolution experiments) up to ~2.0-2.5 pH units (Figure 3). This occurs in the first 24 hours due to high buffer capacity of the clayey sample controlled by both the dissolution of fine particles and impurities (e.g., K-feldspar) and Na-H/Ca-H exchange reactions.

In near-neutral conditions, (“pH 7 experiment”), pH remained quite stable in the range of 8.2-7.5 during the first 30 days of experiment and decreases slightly to a value of 6.5 after 90 days of reaction. This pH decrease may be due to the release of protons due to deprotonation of the I-S mineral structure upon transformation into illite. In basic conditions (“ HCO_3 experiment”), the pH increased by about 1.0 pH unit, which can also be explained by proton consumption via ion exchange and adsorption on the I-S basal and edge surfaces.

Variation of Si concentration with time in all four experiments can be described in two main steps (Figure 4). In the course of first 24 hours of the experiments, the dissolution of small particles of I-S and accessory silica minerals yields a high initial concentration of silica in solution. This initial change of concentration increases as the initial pH decreases, which can be interpreted as a pH-dependent rate of dissolution of fine particles. Then, $[\text{Si}_{(\text{aq})}]_{\text{tot}}$ progressively increases, as a response to the respective dissolution rate of I-S in each experiment (Figure 4).

3.3 Dissolution rate determination

Calculated Si release rates (R_{Si}) at 80°C from batch system are reported in Table 1. These values of R_{Si} fall in the range between 10^{-12} and $10^{-10} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$. To our knowledge, no dissolution rates are available for mixed-layer illite as a function of pH. Therefore, our data were compared to (1) the dissolution rates measured at 70°C on a purified bentonite composed of a dioctahedral smectite containing 10-15% of K-enriched non-swelling layers (Rozalen et al, 2009), (2) the dissolution rates measured on a montmorillonite at 70°C (Amram et Ganor, 2005), and (3) the dissolution rate of an illite (Kohler et al., 2003). For a convenient comparison, the R_{Si} were all calculated in $\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figure 5).

Dissolution rate of the mixed-layer illite-smectite was also determined using a mixed-flow experiment at 80°C at pH 3.4 labeled “pH3 mixed-flow” (Figure 6). During the first 50 hours, the silica concentration reaches a maximum (0.05 mmol.l^{-1}) attributed to the dissolution of fine particles. A steady state concentration of silica of 0.02 mmol l^{-1} is reached after 120 hours of experiment. Note that there is a higher value observed punctually at 12 days. The explanation for this particular value is uncertain: a process such as the dissolution of a Si-rich particle or some heterogeneity may be at the origin of a punctual silica release. The concentration at steady state leads to a R_{Si} value of $1.1 \cdot 10^{-10} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (calculated from eq. 2). This overall dissolution rate obtained from mixed-flow experiments is within the range of smectite R_{Si} from the literature (Figure 5).

The reaction mechanism that control pH-dependence of dissolution rate may be similar for smectite and illite, as proposed by Rozalen et al. (2008; 2009) and Kohler et al. (2003). Because mixed layer illite-smectite dissolution rates are within the range of both end-member smectite and illite (Figure 5), we proposed that the dissolution mechanism might be similar for mixed-layer illite-smectite. In previous studies Kohler et al. (2003) and Rozalen et al, (2008; 2009) had shown that, this approach could also be applied to kaolinite, chlorite and mica phases. Kohler et al. (2003) reminded the common Si-O bond breaking phenomena suggested by Oelkers (2001) for all clay minerals to explain the fact that their dissolution rates in acidic conditions are very close.

4. Implications for CO₂ storage

In these experiments, carried out under geochemical conditions close to those encountered in CO₂ geological storage systems, a specific illitization process was evidenced where I/S mineral phases are gradually transformed in illite in acid conditions.

Modelling studies confirm that this reactive pathway, involving I/S and K-feldspar dissolution with precipitation of secondary illite occurs at larger scale in the same conditions (Crédoz et al., 2010). In their safety scenario, the acidified solution coming from the reservoir migrates in the first three meters of caprock after 10000 years. The geochemical disturbance is very strong on the first centimeters. The most important impact comes from the dissolution of carbonated minerals which results in an increase of porosity of +50% after 10,000 years. But the precipitation of illite and also of kaolinite and beidellite is coupled with the dissolution of primary montmorillonite and K-feldspar after 4 cm where the porosity increase reaches +15% over 36 cm after 10000 years. In the modeling study of CO₂ reactive transport in sandstone-shale system, Xu et al. (2005) also simulated the formation of secondary illite close to the interface. But, the phenomena could not be identified as illitization of I-S since illite precipitation was related to oligoclase and K-feldspar dissolution. In the modeling study of illitization in the Dunbar oil field related from albite, K-feldspar and kaolinite dissolution, Le Gallo et al. (1998) predicted the direct relationship between illite formation and large permeability reduction (due to the fibrous texture of secondary illite).

The impact of the illitization process remains to be investigated regarding its implications on capillary entry pressure (through interfacial tension changes) and geomechanical properties of the caprock.

Such considerations highlight the potential impact of the illitization process on the persistence of sealing properties of clays material. In fact, the challenge remains to predict the occurrence of preferential reactive pathways opening through the caprock associated to the illitization processes. If this work underlines the risk associated with illitization (impact on sealing function), quantitative assessments and impact calculations have to be supported by numerical modelling providing a solid bridge to safety assessment calculations.

5. Conclusion

The reactivity of a mixed-layered illite-smectite (I-S) mineral and K-bearing impurities (K-feldspar) extracted from a natural clayey caprock was studied in the conditions of deep geological CO₂ storage (80°C, different pH values, salinity of 0.1 M).

An illitization process which is historically described in common diagenetic conditions is confirmed by the present experimental study as the reaction pathway for neutral pH, in 90-day experiments at 80°C. It is attributed to thermal effect according to following the reactive pathway: $I/S + K \rightarrow \text{Illite} + \text{SiO}_2$ (Srodon et al., 1992)

In acidic conditions, for the same temperature and experiment duration, an even more intense illitization is evidenced by XRD analyses and TEM observations. Significant amounts of ion exchange were also determined using TM-EDX analyses suggesting that this process may be interpreted as a proton-promoted illitization process.

In these experiments, the illitization may proceed both from the alteration of the initial I-S phase and the dissolution of K-feldspar present as impurities. In terms of dissolution rate, the values calculated from the evolution of SiO₂ concentrations, as a function of pH, fall in the range of the experimental values reported in the literature for smectites and illites.

In addition, no illitization was observed in the experiments conducted in basic conditions.

6. Acknowledgments

The authors are grateful to Alain Castillo, Jean-Claude Harrichoury and Jean-Claude Pétronin for their continuous help with experimental parts of the study. The authors also thank Eric Kohler and two anonymous reviewers for the constructive discussion. This work

benefited from results obtained in the ANR project “Géocarbhone-Intégrité” looking at the integrity of caprock in the context of CO₂ geological storage.

7. References

- Altaner, S. (1986) Comparison of rates of smectite illitization with rates of K-feldspar dissolution. *Clays and Clay Minerals*, **34**(5), 608-611.
- Azaroual, M., Fouillac, C., Matray, J.M. (1997) Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions .2: Activity of aqueous silica and solid silica polymorphs in deep solutions from the sedimentary Paris Basin, *Chemical Geology*, **140**(3-4), 167-179
- Amram,, K. & Ganor,, J. (2005) The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(10), 2535-2546.
- Bildstein, O., Kervévan, C., Lagneau, V., Delaplace, P., Credo, A., Audigane, P. , Perfetti, E. , Jullien, M. (2010) Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. *Oil and Gas Science and Technology*, Rev. IFP, DOI: 10.2516/ogst/2010006.
- Brandt, F., Bosbach, D., Krawczyk-Barsch E., Arnold, T. & Bernhard G. (2003) Chlorite dissolution in the acid pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(8), 1451-1461.
- Credo, A., Bildstein,, O., Jullien,, M., Raynal, J., Pétronin, J.-C., Lillo, M., Pozo, C., & Geniaut,, G. (2009) Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia*, **1**(1), 3445-3452.
- Credo, A., Bildstein, O., Trotignon, L., Jullien, M. (2010) Modeling the reactive transport of CO₂-enriched fluids in clayey caprock formations in the context of CO₂ geological storage. *Water-Rock Interaction 13*, Guanajuato, Mexico.
- Eslinger E, & Glasmann J.R. (1993) Geothermometry and geochronology using clay-minerals - An introduction, *Clays and Clay Minerals*, **41**(2), 117-118.
- Golubev, S. V., Bauer, A., & Pokrovsky,, O. S. (2006) Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**(17), 4436-4451.
- Haszeldine, S., Quinn, O., England, G., Wilkinson, M., Shipton, Z. K., Evans, J. P., Heath, J., Crossey, L., Ballentine, C. J., & Graham, C. M. (2005) Natural geochemical analogues for carbon dioxide storage in deep geological porous reservoirs, a United Kingdom perspective. *Oil & gas science and technology*, **60**, 33-49.
- Hower, J., & Mowatt, T. C. (1966) Mineralogy of Illites and Mixed-Layer Illite-Montmorillonites. *American Mineralogist*, **51**(5-6), 825-854.
- Huang, WL, Longo, JM, & Pevear, DR (1993) An experimentally derived kinetic-model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer, *Clays and Clay Minerals*, **41**(2), 162-177.
- Jullien, M., Raynal, J., Kohler, É., & Bildstein, O. (2005) Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment. *Oil and gas Science and technology, IFP*, **60**(1), 107-120.
- Kohler, E., Parra, T., Vidal, O. (2009) Clayey cap-rock behavior in H₂O-CO₂ media at low pressure and temperature conditions: an experimental approach. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 616-637.
- Kohler, S. J., Bosbach, D. & Oelkers, E. H. (2005) Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(8), 1997-2006.
- Kohler,, S. J., Dufaud, F., & Oelkers, E. H. (2003) An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(19), 3583-3594.
- Krumm, S. (1999) The Erlangen geological and mineralogical software collection. *Computers & Geosciences*, **25**(4), 489-499.
- Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E. (1998) Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *Journal of Hydrology*, **209**, 366-388.
- Oelkers, E.H. (2001) General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica and. Cosmochimica Acta*, **65**, 3703-3719.
- Rozalén, M.L., Huertas,, F. J., & Brady, P. V. (2009) Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica and. Cosmochimica Acta*, **73**(13), 3752-3766.
- Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J. (2008) Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochimica and. Cosmochimica Acta*, **72**(17), 4224-4253.
- Srodon, J., Elsass, F., Mchardy, WJ & Morgan, DJ (1992) Chemistry of Illite-Smectite Inferred from TEM Measurements of Fundamental Particles. *Clay Minerals*, **27**(2), 137-158.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K. (2005) Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. *Chemical Geology*, **217**(3-4), 295-318.

Table 1: Conditions of experiments performed on I-S in acidic and alkaline conditions and overall reaction rate calculated in batch and mixed-flow experiments ($\log R_{Si}$ are given with an uncertainty of ± 0.5).

| Experiment reference | Number of experiments* | Temp. (°C) | pH (25°C) input | pH (25°C) output | Composition (with NaCl 0.1 M) | Time (days) | $\log R_{(Si)}$ ($\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) |
|-------------------------------|------------------------|------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-----------------------|---|
| "pH 3 experiment" | 4 B | 80 | 3.30 | 5.57 | 0.001 M HCl | 1, 30, 60, 90 | -11.91 |
| "pH 3 mixed-flow" | 1 MF | 80 | 3.30 | 3.40 | 0.001 M HCl | 20 | -9.97 |
| "pH 4 experiment" | 6B | 80 | 3.90 | 6.36 | 0.001 M Acetic acid | 1, 10, 20, 30, 60, 90 | -10.95 |
| "pH 7 experiment" | 6 B | 80 | 7.10 | 6.50 | - | 1, 10, 20, 30, 60, 90 | -11.18 |
| "HCO ₃ experiment" | 4B | 80 | 8.50 | 9.60 | 0.001 M NaHCO ₃ | 1, 20, 40, 60 | -11.60 |

*B: Batch experiment; MF: Mixed-Flow experiment

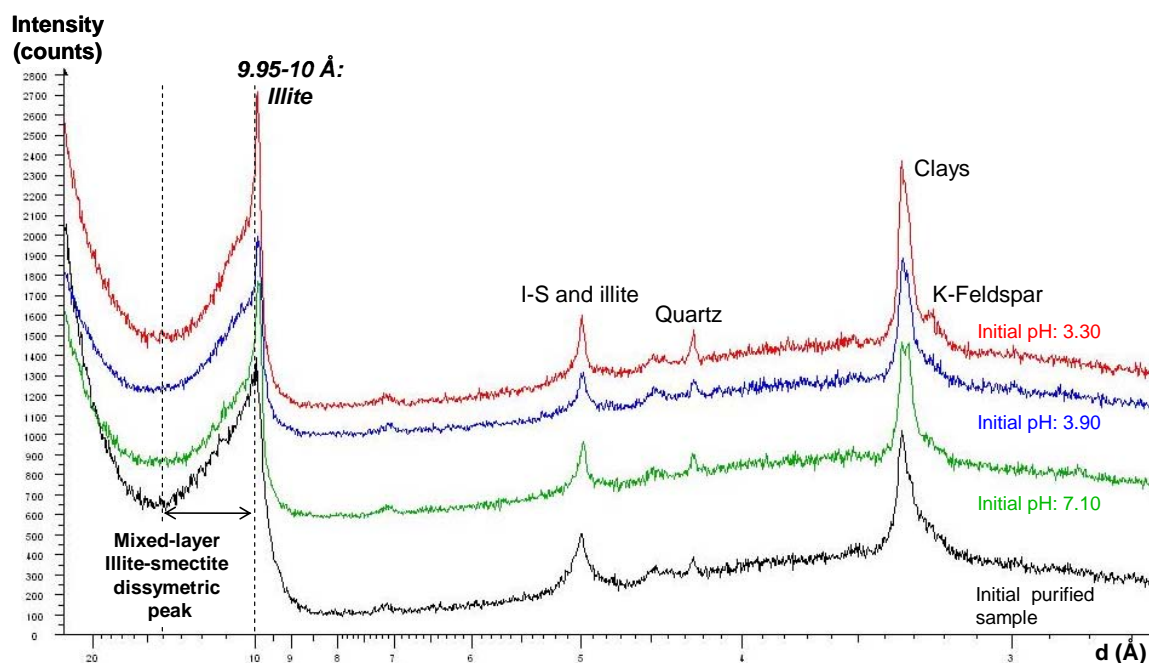


Figure 1: XRD comparison between the initial I-S sample (black line), and after experiment at initial pH 7.10 (green line), 3.90 (blue line) and 3.30 (red line) after air dried treatment.

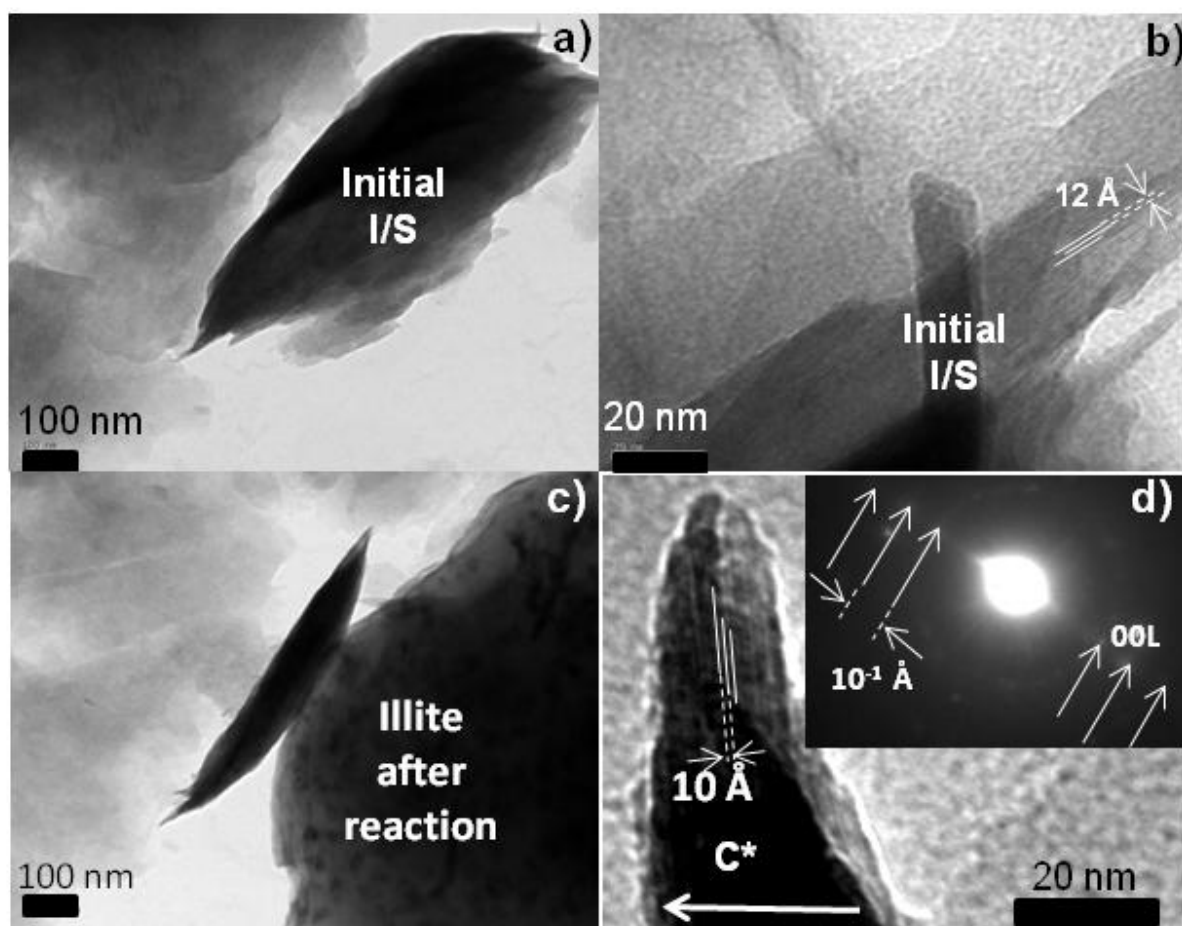


Figure 2: TEM observations of I-S in initial state (a), which exhibited stacking sequences of 10 Å (b) and after 90-day experiment at initial pH 3.30 with the precipitation of illite (c) and diffraction pattern of the illite (d).

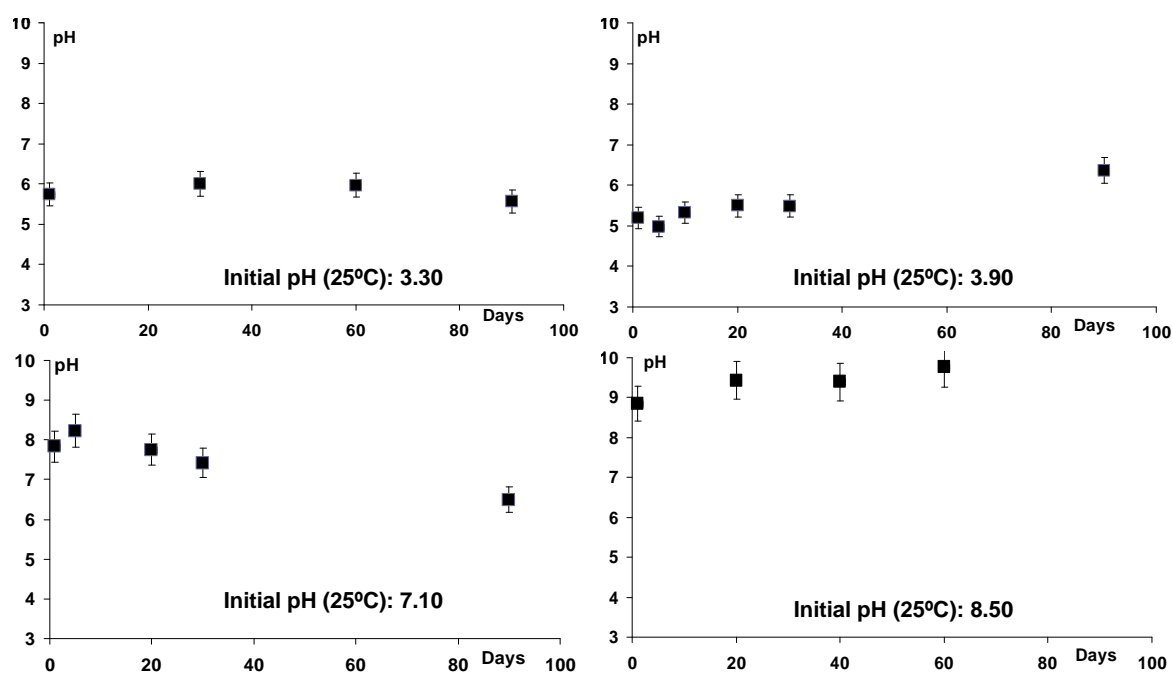


Figure 3: pH evolution with time for the four batch experiments at 80°C (final pH measured at 25°C)

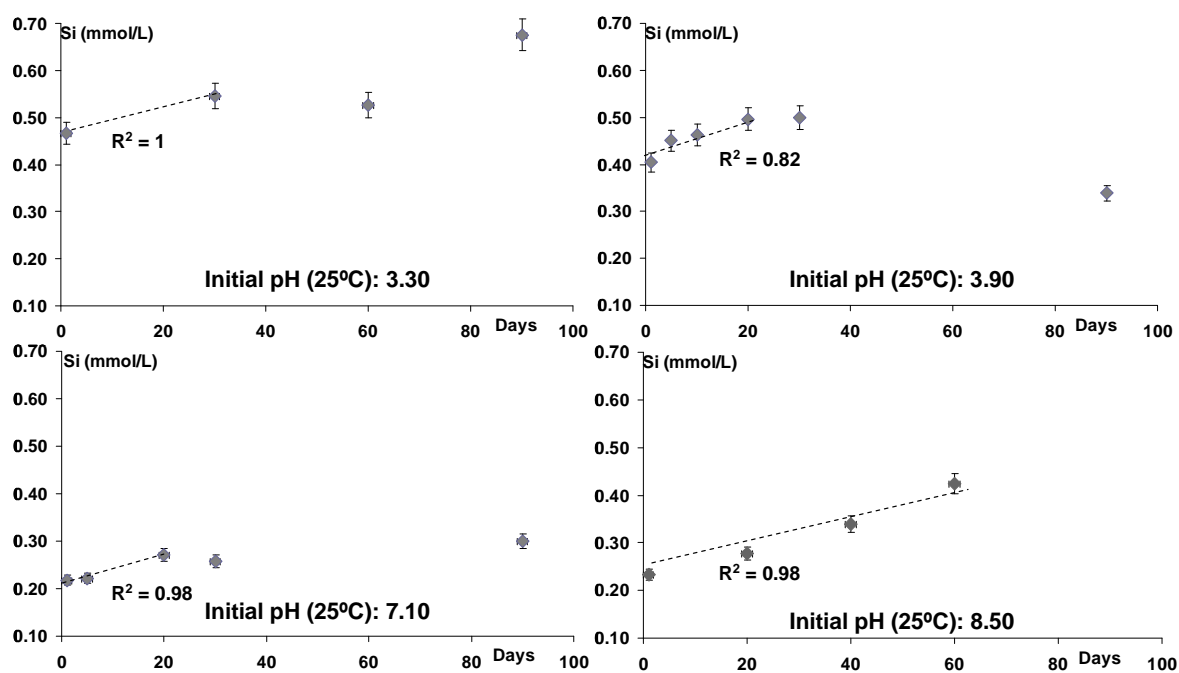


Figure 4: $[Si(aq)]_{tot}$ evolution with time for the four batch experiments at 80°C

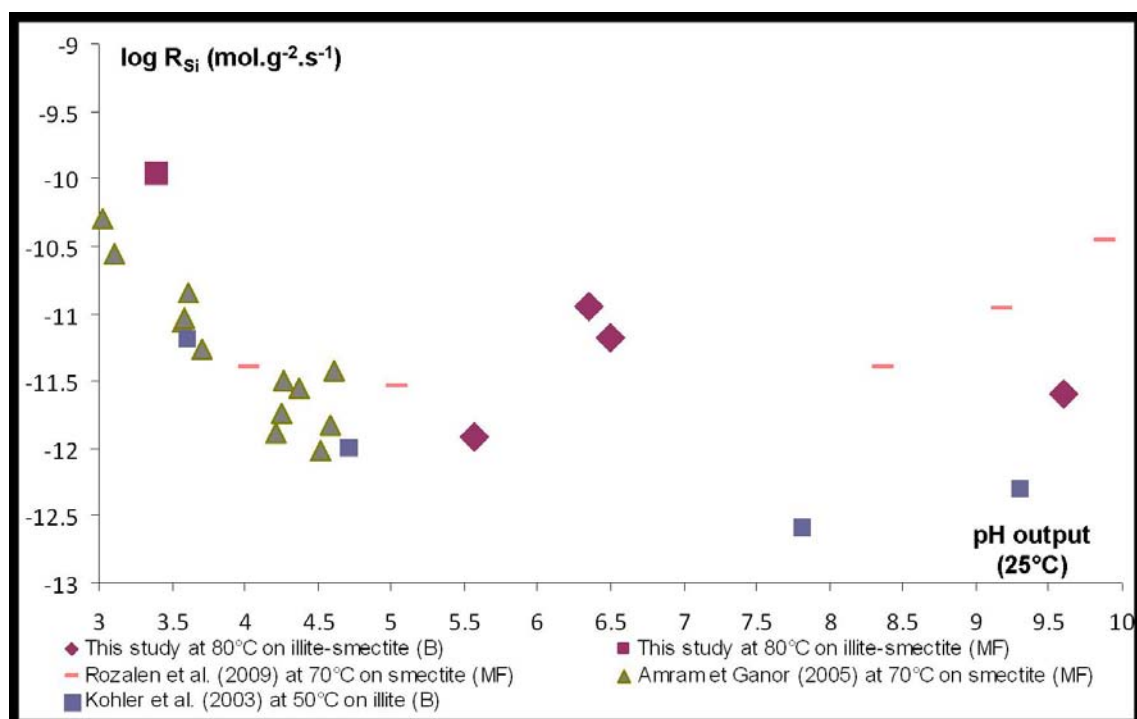


Figure 5: Silica release rates ($\log R_{Si}$) in $\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ as the function of pH for the experimental data in batch experiments (B), mixed-flow reactor (MF) on mixed-layer illite-smectite and dissolution rates from the literature on smectite at 70°C (Amram et Ganor, 2005; Rozalen et al., 2009) and illite at 50°C (Kohler et al., 2003).

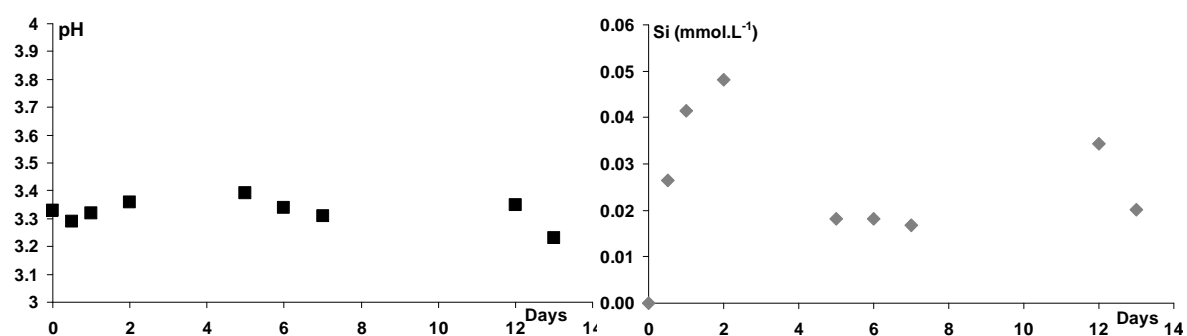


Figure 6: pH and $[SiO_{2(aq)}]_{tot}$ evolution with time in mixed-flow experiment at 80°C and pH = 3.4

DISCUSSION

L'étude de l'interstratifié illite/smectite (I/S) en milieu acide a permis d'identifier un chemin réactionnel d'illitisation de l'I/S à pH 3,5-6,0, impliquant des phases silicatées accessoires (feldspath-K). Des données cinétiques globales ont aussi été déterminées en fonction de l'acidité de la solution. Comme pour l'étude de la montmorillonite présentée au chapitre précédent (chapitre 3), la détermination des cinétiques réactionnelles repose sur le taux de relargage de $[Si]$ en solution (R_{Si}) d'un mélange composite d'espèces silicatées et aluminosilicatées. L'évolution de Al en solution aurait également été nécessaire pour confirmer les cinétiques de dissolution. Aucune donnée cinétique n'étant disponible directement sur les I/S, les données expérimentales s'avèrent comparables aux données de la littérature existantes pour les smectites et les illites.

La modélisation de l'évolution de l'I/S aurait permis de confirmer le chemin réactionnel défini. Cependant, la base de données thermodynamiques THERMOTDEM (Gaucher et al., 2009) ne disposait pas de paramètres thermodynamiques pour ce minéral. Dans la perspective de travaux futurs de modélisation, un modèle de solution solide représentatif de l'I/S pourrait être intégré au code de calcul géochimique, et ainsi permettre la modélisation de l'illitisation en milieu acide.

En effet, les caractérisations réalisées sur la fraction argileuse avant et après réaction nous permettent de proposer un nouveau mécanisme d'illitisation en milieu acide en deux phases : la dissolution de l'I/S initial à pH acide, puis la formation d'illite à pH plus modéré:

- ✓ Lors de la phase de dissolution à pH acide, les protons sont suffisamment petits pour pénétrer, tout d'abord dans l'espace interfoliaire, puis, dans les couches octaédriques par les bords ou par les couches tétraédriques. Ils viennent ainsi se loger dans les zones de lacunes pour compenser les déficits de charge locaux des feuillets smectiques dioctaédriques. Cette compensation de charge est observée lors de la fermeture de la smectite avec le lithium par effet Hoffman-Klemen (Hoffman et Klemen, 1950). Le proton H^+ étant plus petit que le Li^+ , il peut pénétrer plus facilement et à température moins élevée ($80^\circ C$ au lieu de $300^\circ C$). La compensation des déficits de charge à l'intérieur même des couches octaédriques provoque l'expulsion des cations compensateurs de l'espace interfoliaire, la déstabilisation générale des séquences d'empilement de la smectite ou de l'I/S initial, et l'exfoliation générale des cristallites en séquences de plus petites tailles (1 à 5 feuillets). Parallèlement, les protons provoquent l'altération de feldspath-K et d'autres aluminosilicates et la libération de potassium et aluminium en solution. Un pH très acide (3.5) et donc une concentration significative en protons sont nécessaires pour l'étape d'activation d'ouverture des séquences d'empilement.
- ✓ Dès que le pH remonte suffisamment (pH 4,5-6), l'écrantage devient moins efficace. Le cation le moins hydraté, le potassium, se retrouve localement prépondérant en termes de charge et provoque la fermeture des feuillets, et l'illitisation. La durée nécessaire à l'observation de structure solide cristallisée avec K nécessite une activation thermique ($80^\circ C$) et une durée réactionnelle suffisante (30-90 jours).

Dans nos observations, la précipitation d'illite est moins abondante que la quantité d'I/S déstabilisé, car la disponibilité du K et Al est limitée. En l'absence de source de K, les séquences d'empilement pourraient être mobilisées pour la précipitation d'autres aluminosilicates.

Le contrôle de l'illitisation par Al (en plus de du contrôle par K) est un élément important sur lequel nos expériences ne permettent pas de conclure, d'autant que, lors de la formation d'illite, cet élément doit intégrer les couches tétraédriques par substitution du Si.

Des travaux expérimentaux futurs sur l'illitisation en milieu acide sont nécessaires pour affiner la description du processus en fonction du pourcentage de smectite dans l'I/S, du pH bien contraint, et de la quantité de feldspath-K (concentrations en K et Al potentiellement disponibles). Des observations et des analyses plus nombreuses en MET-EDX, ainsi que l'analyse chimique de particules permettraient également une meilleure connaissance de la structure des phases intermédiaires et finales.

Dans les systèmes naturels et à l'échelle des temps géologiques, la circulation de fluide acide devient une source d'activation des niveaux d'I/S pour l'ouverture des séquences d'empilement. Dans un deuxième temps l'apport de K par transport réactif (dissolution de feldspath-K dans les niveaux inférieurs) pourrait conduire à la précipitation d'illite. L'impact réel de cette transformation sur l'ensemble du système de stockage est discuté dans la Partie 3.

CONCLUSIONS

Dans cette partie 2, l'objectif de l'étude était de déterminer les principaux chemins réactionnels des phases argileuses constitutives des roches de couverture en conditions de SGC, et de quantifier les vitesses de réaction. Deux minéraux issus de purification de roches naturelles ont été étudiés : une montmorillonite et un interstratifié illite/smectite (I/S) en interaction avec certains minéraux silicatés présents (feldspath-K et silice). Les expériences ont été conduites en température (80°C) et en solution saline (NaCl 0,1 M). Le principal effet géochimique du CO₂ a été traité en acidifiant la solution (pH 3, 4).

Les travaux de thèse de la Partie 1 ont montré une amorce d'illitisation de l'I/S de la roche de Chinle en conditions de SGC. Ce phénomène devait cependant être confirmé par des expériences menées sur la phase I/S isolée pour en affiner l'identification et la reproductibilité. Les expériences de réactivité des deux minéraux argileux purifiés étudiés dans cette Partie 2 confirment ce processus commun d'illitisation en milieu acide. La réactivité de la montmorillonite initiale conduit à la formation d'une smectite-K (beidellite-K), intermédiaire réactionnel de son illitisation. Par contre, la réactivité de l'I/S en milieu acide démontre bien la formation d'illite, produit final de son illitisation.

Nous observons deux étapes dans la réactivité des minéraux argileux en milieu acide. Une réactivité à court terme (48 h) où la dissolution de particules fines, la protonation et l'échange d'ions peuvent expliquer la remontée du pH d'une à deux unités et l'augmentation rapide de la concentration en silice. Une réactivité à plus long terme (90 jours) où la phase argileuse initiale est déstabilisée et des phases secondaires intermédiaires ou illitiques sont formées. La formation d'illite et d'intermédiaire réactionnel illitique caractérisée en DRX et au MET nécessite une source de potassium et d'aluminium dans le système. La source externe de potassium est bien identifiée dans le cas de montmorillonite avec la présence de feldspath-K altéré en conditions acides (Chapitre 3). Dans le cas de l'I/S, le feldspath-K altéré n'est pas identifié au MET mais il est présent dans la roche naturelle initiale (Chinle). Il serait donc également la source de K et d'Al.

Le second objectif de cette étude expérimentale des phases argileuses et silicatées purifiées en conditions acides était la détermination de cinétiques réactionnelles, principalement de dissolution et repose sur le calcul du taux de relargage de [Si] en solution (R_{Si}) suivant les conditions expérimentales.

De par les couplages réactionnels identifiés, l'étude des cinétiques réactionnelles s'avère plus complexe qu'une étude de dissolution d'un minéral isolé. Cependant, l'espèce argileuse (montmorillonite ou I/S) demeure majoritaire dans la fraction minérale composite initiale, malgré l'implication forte de silicates accessoires sur la formation de phases secondaires (illitisation).

Au final, la contribution de la dissolution de phases silicatées au stock de [Si] augmente les valeurs de R_{Si} d'un demi à un ordre de grandeur au dessus des données cinétiques de la littérature pour la montmorillonite et l'illite. Cette étude cinétique compare alors des données cinétiques expérimentales d'un système composite à des données de la littérature où les phases étudiées sont normalement exemptes de toute phase silicatée contributrice.

La modélisation permet de confirmer le chemin réactionnel expérimental identifié ainsi que les ordres de grandeur des données cinétiques déterminées en les comparant avec les données existantes de la littérature. Cette modélisation n'a pu être réalisé dans l'étude de l'I/S de par la complexité d'intégration d'un modèle de solution solide dans le code de calcul pouvant représenter le mieux possible l'I/S initial. Dans les travaux de modélisation de la

Partie 3, l'I/S est alors représenté comme un assemblage d'illite majoritaire et de smectite isolée.

Par contre, la modélisation du chemin réactionnel pour la montmorillonite (formation d'une smectite-K) a permis de considérer les différentes contributions et également la part de Si remobilisée dans les processus de précipitation de phases secondaires smectitique et siliceuse. Le calage du modèle sur les observations expérimentales (pH et $[\text{SiO}_2]_{\text{tot}}$, R_{Si}) permet de valider les données thermodynamiques et cinétiques utilisées, notamment pour la smectite. Ces données sont utilisées pour les calculs intégrés dans la partie 3.

PARTIE 3 :

**TRANSPORT REACTIF D'UN FLUIDE
ENRICHI EN CO₂ DANS DES ROCHES DE
COUVERTURES ARGILEUSES EN
CONDITIONS DE STOCKAGE
GEOLOGIQUE PROFOND :**

**MODELISATION INTEGREE
A ECHELLE METRIQUE
SUR 10 000 ANS**

OBJECTIFS DE LA MODELISATION

L'objectif final de cette thèse est de déterminer le rôle de la réactivité des argiles dans l'intégrité des couvertures en conditions de SGC. En d'autres termes, de démontrer que la fraction argileuse fait des couvertures des barrières chimiques efficaces et sûres face à la migration de fluides enrichis en CO_2 , quelles soient argilo-gréseuses ou argilo-carbonatées.

Dans les modélisations numériques simulant l'injection de CO_2 et sa migration dans le réservoir, la couverture est souvent assimilée à une couche limite imperméable, n'autorisant ni le transport, ni la réactivité. Cependant, cette modélisation simplificatrice du contexte de stockage est limitée à l'étude de l'injectivité dans les réservoirs. Dans l'étude de l'intégrité des couvertures, la minéralogie et la réactivité doivent être prise en compte à partir des caractérisations expérimentales réalisées sur des échantillons de couvertures argileuses de sites potentiels d'injection.

Les modélisations réalisées sur l'évolution de couvertures en conditions de SGC simplifient la composition de la roche, notamment du fait de la composition en minéraux argileux, de leurs propriétés intrinsèques et des phénomènes susceptibles de se produire à court, moyen et long terme (Johnson et al., 2005 ; Gaus et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007).

D'autres auteurs considèrent la complexité de la fraction argileuse et notamment la présence d'interstratifiés illite/smectite (I/S) en introduisant de l'illite et de la smectite (Xu et al., 2005).

Dans les études réalisées sur le stockage géologique de déchets radioactifs, les modèles de roche argileuse encaissante du Callovo-Oxfordien (dans le Bassin de Paris à Bure) intègrent mieux cette complexité physico-chimique (modèles d'échange d'ions, protonation/déprotonation, site de surface) liée à la richesse en minéraux argileux (Gaucher et al., 2009).

Après la détermination et certaines quantifications des grands chemins réactionnels des minéraux argileux, silicatés et carbonatés dans les parties 1 et 2 de cette étude, les travaux de modélisation de cette troisième partie présentent une intégration des données phénoménologiques et cinétiques expérimentales au sein de simulations numériques à grandes échelles spatiales et temporelles. Le transport réactif de CO_2 par diffusion aqueuse en conditions de stockage géologique profond est traité suivant deux scénarios : un scénario pénalisant (cas de sûreté : diffusion d'une solution très acidifiée et renouvelée) et un scénario nominal (cas de référence : diffusion d'une solution acidifiée et tamponnée).

Deux grands modèles de roches de couverture argileuse homogènes sont étudiés : un modèle argilo-gréseux, appelé « Couverture-Si » (Chapitre 5), construit à partir des caractéristiques de l'échantillon de Chinle (Partie 1 – Chapitre 1), et un modèle argilo-carbonaté, appelé « Couverture-CC » (Chapitre 6), proche de l'échantillon de Charmotte (Partie 1 – Chapitre 2).

Chronologiquement, lorsque la bulle de CO_2 atteint le toit du réservoir et entre en interaction physico-chimique avec la formation de couverture, quatre grandes évolutions (Figure 30) du système peuvent être considérées (Bildstein et al., 2009):

- La bulle de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ entre en contact avec la couverture et l'eau porale résiduelle est dissoute dans le CO_2 . Dans ce cas, les minéraux sont en interactions géochimiques directes avec la phase $\text{CO}_{2(\text{SC})}$. C'est un cas monophasique où roche et phase supercritique sont en contact. Ce scénario est un cas de sûreté considéré cependant comme peu probable. En effet, il représenterait une injection de CO_2 risquée, trop proche de la couverture.
- La bulle de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ perce la couverture en dépit des forces capillaires (pression de $\text{CO}_2 > \text{Pression d'entrée capillaire}$) mais de l'eau résiduelle reste présente dans les pores. C'est le cas diphasique où roche, gaz et eau interagissent simultanément. Ce cas de figure est considéré comme probable et constitue un scénario dégradé pour l'étude de sûreté.
- La bulle de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ n'entre pas (i.e., $\text{Pression d'entrée capillaire} > \text{Pression de } \text{CO}_2$) mais du CO_2 dissous dans la solution saline diffuse dans le réservoir (effet tampon) puis dans la couverture et interagit avec la roche. Dans ce cas monophasique, roche et eau riche en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ sont en interaction. Ce scénario nominal pour l'étude de sûreté constitue le **cas de référence exposé dans cette thèse**.
- La bulle de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ n'entre toujours pas mais le CO_2 est dissous dans la solution saline et renouvelé (apport infini en CO_2 dissous) à l'interface avec la couverture (pas d'effet tampon du réservoir) et interagit avec la roche. Ce scénario pénalisant constitue le **cas de sûreté exposé dans cette thèse**.
- La bulle de $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ n'entre pas dans la matrice poreuse de la couverture mais pénètre par les fissures. Ce cas de figure est considéré comme probable et constitue un scénario altéré pour l'étude de sûreté.

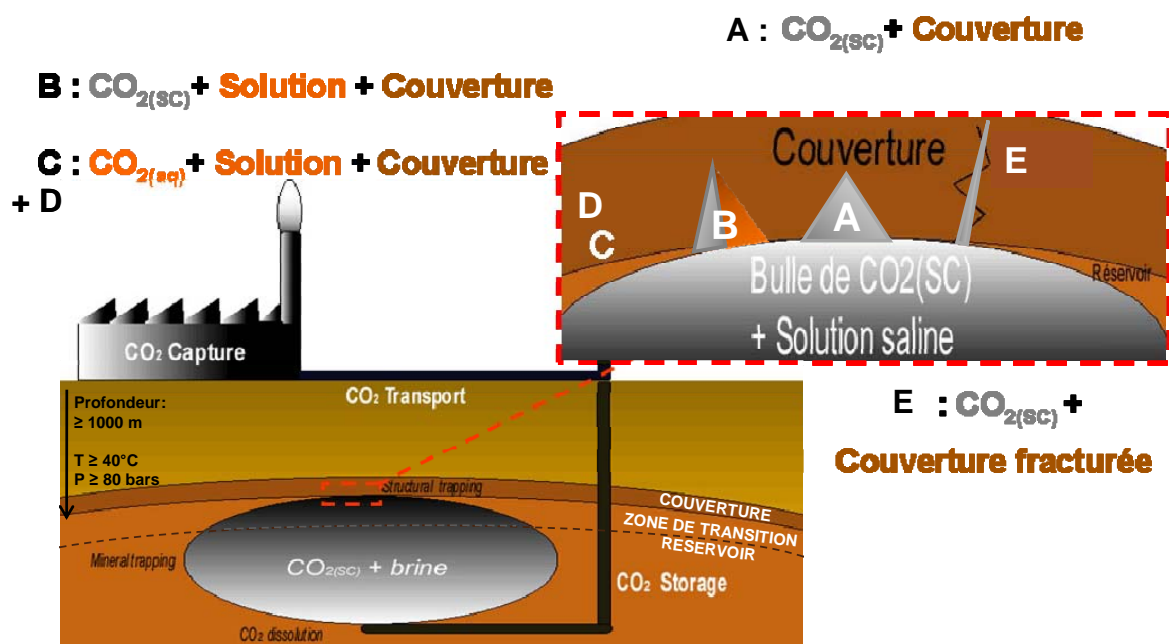


Figure 30: Scénarios d'évolution des interactions des fluides enrichis en CO_2 à l'interface réservoir/couverture

Nos modélisations sont focalisés sur la diffusion aqueuse en configuration monophasique où le CO_2 est dissous dans l'eau interstitielle de réservoir (Figure 30; n°C et D), et migre dans une colonne 1-D de roche de couverture. Ce phénomène sera le premier à se dérouler dans le temps lorsque la bulle atteindra la zone de transition réservoir/couverture. Proche de la bulle, le pH de la solution pourra atteindre 3,4 (scénario pénalisant). Plus loin de la bulle, le pH de la solution acidifiée ayant migré à travers le réservoir atteindra 4,7 à 80°C (scénario nominal).

D'autre part, des phénomènes physico-chimiques inhérents aux argiles comme l'échange d'ions sont encore introduits pour tester en particulier leur effet-tampon sur le système acidifié, complémentaire de celui des minéraux carbonatés.

Pour être représentatives des échelles spatiale et temporelle de transport réactif, les modélisations sont réalisées avec un maillage d'une dizaine de mètres de roche argileuse de couverture. L'évolution du système est simulée sur une période de 10.000 ans en accord avec le critère temporel de sûreté d'un SGC (Bildstein et al., 2009a et 2009b) et le temps de résidence satisfaisant pour un SGC efficace pour la lutte contre les émissions de CO_2 vers l'atmosphère (IPCC, 2005).

Ces travaux de modélisation représentent finalement une étude opérationnelle et dynamique de la migration d'un fluide acidifié enrichi en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ au sein d'une roche de couverture en interaction avec la solution interstitielle dans la perspective d'une intégration à l'évaluation de performance et de sûreté du système.

5. MODELE DE REACTIVITE D'UNE ROCHE DE COUVERTURE ARGILO-GRESEUSE « COUVERTURE-SI »

5.1. CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES

Les travaux de modélisation à grandes échelles spatio-temporelles présentés ci-après sont menés grâce à l'outil de modélisation du transport réactif en milieu poreux Crunch version 2007 (Steeffel, 2001) déjà présenté dans la partie 2 pour la modélisation de la réactivité des minéraux argileux en milieu acide.

La base de données thermodynamiques THERMODDEM v12 (Gaucher et al., 2009) est issue la base EQ3/EQ6 et des travaux du Bureau des Ressources Géologiques et Minières (BRGM). Une révision bibliographique a été réalisée pour actualiser les données cinétiques des minéraux primaires et secondaires utilisés et trouvés dans la littérature (Palandri et Kharaka (2004), principalement).

5.1.1. Données thermodynamiques

La base de données retenue mise à jour par le BRGM contient une majorité de données thermodynamiques de la base EQ3/EQ6. Des données thermodynamiques sur l'interstratifié illite/smectite ont été introduites à partir des travaux de calorimétrie réalisés par Gailhanou et al. (2007). D'autre part, les minéraux argileux primaires (Fe-Montmorillonite_Mg, Illite_Mg et I/S_Cz) et le minéral secondaire (Mg-Montmorillonite_K2, « Smectite-K ») ont été intégrés à la base de données suite aux choix réalisés lors des travaux de modélisation sur les phases argileuses pures (Partie 2). En effet, en intégrant ces phases et leurs données thermodynamiques, nous cherchons, d'une part, à reproduire partiellement ou totalement les chemins réactionnels élémentaires identifiés avec la montmorillonite et l'interstratifié illite/smectite, comme l'illitisation en milieu acide. D'autre part, ces modélisations intégrées permettent de confronter ces chemins réactionnels à la complexité réelle d'un système géologique argileux. L'effet d'autres minéraux (carbonates) sur la géochimie du système a déjà été discuté expérimentalement dans la Partie 1. Par contre, la discussion des effets sur le transport prend tout son intérêt dans cette partie numérique de la thèse.

La base de données a ensuite été bridée en ne retenant que certains minéraux clés en tant que minéraux secondaires susceptibles de précipiter. Le choix de ces minéraux secondaires repose notamment sur des travaux de modélisation antérieurs sur la réactivité de couvertures argileuses en conditions de SGC (Johnson et al., 2005 ; Xu et al., 2005 ; Gaus et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007). Cette approche permet de s'affranchir de certains minéraux mais présente l'inconvénient de la connaissance initiale des minéraux secondaires susceptibles d'exister dans le système. Ce qui introduit donc un certain degré d'arbitraire. Les résultats expérimentaux obtenus à court terme dans la Partie 2 (réactivité des argiles) et la Partie 1 (réactivité de roches de couverture argileuses), représentent donc des données précieuses pour construire un modèle plus réaliste de réactivité de la roche de couverture à long terme.

Cette liste de minéraux a été conservée invariante pour toutes les simulations réalisées. Le tableau présenté en Annexe 4 « Données thermodynamiques utilisées sous Crunch » expose les espèces minérales utilisées en minéraux primaires et en minéraux secondaires, ainsi que les formules structurales de chacun.

L'étude s'est concentrée plus particulièrement sur la réactivité des minéraux argileux et carbonatés.

5.1.2. Données cinétiques

La formulation générale de la loi cinétique est la somme de plusieurs mécanismes reposant sur la théorie de l'état transitoire de Lasaga (1984), et qui s'écrit sous la forme :

$$v_m = k_m(T) S_m [a_i]^{n_i} \left(1 - \frac{Q_m}{K_m(T)} \right)$$

avec v_m : cinétique de réaction du minéral m (mol.an^{-1}), $k_m(T)$: constante cinétique, S_m : surface réactive (m^2), $[a_i]^{n_i}$: terme d'inhibition/catalyseur, Q_m : produit d'activité ionique et $K_m(T)$ la constante d'équilibre.

Les constantes cinétiques dépendent de la température suivant la loi d'Arrhénius :

$$k_m(T) = k_m(298,15) \exp \left[-\frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]$$

Avec T : température (K), E_{ap} l'énergie d'activation de la réaction de dissolution/précipitation (J.mol^{-1}) et R , la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Certaines lois cinétiques expérimentales sont déterminées en fonction de l'acidité, de la neutralité ou de l'alcalinité du milieu. Les trois différents mécanismes de dissolution sont alors pris en compte en intégrant dans la base de données les activités des protons (a_{H^+}) et les activités des ions hydroxydes (a_{OH^-}). Les ordres n_1 et n_2 de réaction appliqués aux activités des protons et des hydroxydes sont également intégrés ($a_{H^+}^{n_1}$ et $a_{OH^-}^{n_2}$). Les énergies d'activation (E_a) peuvent être spécifiques du mécanisme de réaction ou identiques pour les trois types de milieu selon les données disponibles. Le tableau présenté en Annexe 5 « Données cinétiques utilisées sous Crunch » expose les espèces minérales utilisées en minéraux primaires et en minéraux secondaires.

Ces différents paramètres cinétiques proviennent de la littérature, et se basent notamment sur la revue des données de Palandri et Kharaka (2004) ainsi que d'autres sources bibliographiques plus spécifiques. Pour les minéraux argileux smectitiques et illitiques, les données cinétiques utilisées intègrent les paramètres issus des études de sensibilité sur les phases pures et basés sur les travaux de Golubev et al. (2006) à 25°C et Rozalen et al. (2009) à 70°C (Partie 2 – Chapitre 3) pour la dissolution des montmorillonites et de l'interstratifié illite/smectite.

En ce qui concerne la précipitation, les cinétiques de précipitation des minéraux intégrés sont approximées par l'opposé des cinétiques de dissolution par défaut ou en milieu neutre. Seule la cinétique de la calcédoine a été ajoutée (Rimstidt et Barnes, 1980).

Bien que l'on étudie le système pendant 10.000 ans, aucune réaction de dissolution et de précipitation, aussi rapide soit-elle, n'est considérée à l'équilibre. C'est pourquoi certains minéraux présentent des constantes de dissolution très élevées par rapport à d'autres minéraux (k (calcite) = $10^{-3} \text{ mol.m}^2.\text{s}^{-1}$, par exemple).

L'introduction de données cinétiques expérimentales obtenues sur phases argileuses purifiées dans un modèle intégré de réactivité de roche totale aux grandes échelles de temps et d'espace constitue l'une des originalités de ce travail. Les incertitudes sur les données thermodynamiques et les données cinétiques de minéraux argileux sont pour certains très grandes et justifient une étude de sensibilité. De plus, la plupart des données thermodynamiques disponibles dans les bases de données ont été déterminées par extrapolation à basses températures de données acquises à hautes températures ou via des corrélations entre des phases comparables ou de la même famille (Oelkers, 2009). C'est

notamment le cas des données thermodynamiques déterminées pour les montmorillonites dans la base EQ3/EQ6. Finalement, peu de ces données proviennent de mesures d'enthalpies expérimentales, malgré leur vaste champ d'application.

Les surfaces réactives jouent également un rôle très important car le taux de réaction est proportionnel à la surface réactive (Lagneau, 2007). Les surfaces spécifiques des argiles ont été introduites à partir de mesures expérimentales menées sur les échantillons de montmorillonites hydratées (Salles et al., 2009), et à partir d'approximations pour la kaolinite et l'illite.

Les surfaces spécifiques ont été choisies plutôt que les surfaces totales (bulk_surface). Ceci accélère notamment la dissolution des phases primaires. Pour la précipitation, la surface par défaut pour tous les minéraux secondaires est $100 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ de milieu poreux.

5.1.3. Minéralogie initiale

La composition choisie pour le modèle de roche argilo-gréseuse est proche de celle de l'échantillon de Chinle du Colorado présenté Partie 1 – Chapitre 1 (argiles $\geq 40\%$ en masse ; Carbonates à 14%). Pour la fraction argileuse, l'interstratifié illite/smectite réellement présent dans la roche du Colorado est estimé à hauteur de 35% en fraction volumique.

Dans les travaux de modélisation présentés, aucun modèle de solution solide illite/smectite n'a été introduit. La difficulté d'intégration de ce type de modèle au sein du code de calcul Crunch ainsi que la méconnaissance de données thermodynamiques spécifiques ne nous a pas permis son utilisation. Nous avons choisi de représenter l'I/S sous forme d'un assemblage à 80% d'illite magnésienne et à 20% de montmorillonite sodique. Ce cas est appelé « Couverture-Si-I80-S20 ».

Pour le modèle de roche argilo-gréseuse « Couverture-Si », le quartz et le feldspath potassique intégrés au modèle de roche atteignent 35% et 4% en fraction volumique respectivement. Les minéraux carbonatés, calcite et la dolomite atteignent 10% et 3% respectivement. Des quantités moindres de pyrite (2%) et de goethite (1%) sont aussi introduites. Le Tableau 7 répertorie les compositions minéralogiques en fraction volumique des trois sous-modèles étudiés pour la roche argilo-gréseuse dans ce chapitre 5.

Tableau 7 : Composition minéralogique (% volumique) du modèle de couverture étudié en contexte argilo-gréseux

| Minéralogie | Formule structurale | Couverture-Si (argilo-gréseuse) | | |
|--------------------|--|---------------------------------|--------------------------|-------------|
| | | Illite 80% / Smectite20% | Illite 20% / Smectite80% | I/S 100% |
| Illite-Mg | $\text{Si}_{3,4}\text{Al}_{2,35}\text{Mg}_{0,25}\text{K}_{0,85}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,29 | 0,08 | 0,00 |
| Montmorillonite_Na | $\text{Si}_4\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Na}_{0,33}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,06 | 0,27 | 0,00 |
| Interstratifié I/S | $\text{Si}_{3,565}\text{Al}_{2,15}\text{Fe}_{0,067}\text{Mg}_{0,218}\text{K}_{0,53}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,00 | 0,00 | 0,35 |
| Quartz | SiO_2 | 0,35 | 0,35 | 0,35 |
| Feldspath-K | Si_3AlKO_8 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Calcite | CaCO_3 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Dolomite | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Pyrite | FeS_2 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Goethite | $\text{FeO}(\text{OH})$ | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Porosité | | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Total | | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

5.1.4. Solution interstitielle de couverture

Les roches de couvertures argileuses présentent une faible porosité (proche de 10%). La solution interstitielle occupe plus ou moins bien cet espace poral mais sa composition demeure difficile à déterminer lors d'échantillonnages éventuels. En effet, cette solution est souvent « liée » du fait de la forte rétention au sein des espaces interfoliaires des minéraux argileux et des forces de rétention capillaire de la matrice rocheuse. L'eau libre associée à l'espace poral et au cortège minéral par capillarité est difficile à extraire pour les expérimentateurs la plupart du temps.

Gherardi et al. (2007) intègrent une solution de couverture avec un pH de 7,48 à 45°C pour leurs modélisations de transport réactif au sein de la couverture d'un réservoir gréseux du nord de l'Italie. Puisque la composition réelle de la solution interstitielle de couverture leur est inconnue, ils l'obtiennent en équilibrant par une modélisation de type batch une solution avec la composition de la roche de site disponible.

Dans cette étude, nous procédons de la même manière. La composition minéralogique du modèle de roche initiale est équilibrée avec une solution saline (force ionique 0,1) à 80°C. L'anhydrite, absente initialement, est à l'équilibre. Le quartz est proche de l'équilibre. Le Tableau 8 présente les compositions des solutions interstitielles des différents modèles. Le rapport solide/solution est donné en g.cm⁻³.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions interstitielles de la couverture argilo-gréseuse suivant la composition en I/S

| Caractéristiques physico-chimiques | Couverture argilo-gréseuse | |
|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Composition Illite - Smectite | Illite 80% / Smectite 20% | Illite 20% / Smectite 80% |
| T (°C) | 80 | 80 |
| pH | 6,5 | 6,5 |
| Eh (mV) | -181 | -181 |
| Rapport Solide/solution | 24817 | 24917 |
| Composition (mol.L ⁻¹) | | |
| Al ³⁺ | 4,16E-08 | 4,16E-08 |
| HCO ₃ ⁻ | 1,23E-03 | 1,23E-03 |
| Ca ²⁺ | 2,00E-02 | 2,00E-02 |
| Cl ⁻ | 7,39E-02 | 7,39E-02 |
| Fe ²⁺ | 2,81E-06 | 2,81E-06 |
| K ⁺ | 4,81E-03 | 4,81E-03 |
| Mg ²⁺ | 5,37E-03 | 5,37E-03 |
| Na ⁺ | 3,24E-02 | 3,24E-02 |
| SO ₄ ²⁻ | 6,60E-03 | 6,60E-03 |
| H ₄ SiO _{4(aq)} | 6,77E-04 | 6,77E-04 |
| Force ionique | 1,05E-01 | 1,05E-01 |

Les compositions physico-chimiques des solutions interstitielles sont supposées identiques quelque soit le modèle de roche argilo-gréseuse. De plus, ces concentrations sont invariantes suivant les différents cas de modélisations étudiés. En fait, les mêmes espèces sont conservées, seules les quantités, les surfaces et les échanges d'ions sont susceptibles de varier. Les différences d'évolution des deux modèles seront essentiellement dues aux évolutions cinétiques du cortège minéral.

Dans leurs modélisations de réactivité de la couverture du site de Sleipner, Gaus et al. (2005) ne disposent pas de la composition de la solution interstitielle à l'endroit même du site d'injection (off-shore). Ils l'extrapolent en utilisant la composition de la solution interstitielle d'une roche de couverture provenant de la même formation géologique (Utsira) mais située à plusieurs kilomètres du site de Sleipner (formation d'Oseberg, on-shore). Ensuite, par une modélisation de type « batch » (milieu fermé), ils équilibrent cette composition de solution avec la composition minéralogique de la roche de couverture Nordland Shale. Ils obtiennent une solution de pH 7,67 à 37°C.

5.1.5. Caractéristiques physiques et hydrogéologiques de la roche

La roche de couverture est un milieu saturé. La porosité de 10% est totalement remplie par la solution interstitielle. Les rapports solide/solution atteignent en moyenne 25 kg.L⁻¹ de solution interstitielle.

5.1.6. Caractéristiques du transport par diffusion

Dans cette première partie du travail, la couverture est considérée homogène et ne présentant aucun réseau de fractures ou de fissures. De plus, le code de calcul Crunch employé ne permet que le transport monophasique, c'est-à-dire d'une phase liquide dans un milieu poreux saturé. La diffusion est l'unique transport d'espèces aqueuses considéré dans les travaux de modélisation présentés en Partie 3.

Le traitement mathématique lié au transport réactif par diffusion est simplifié en considérant le même coefficient de diffusion pour toutes les espèces aqueuses même si cela représente une approximation de la réalité (Gherardi et al., 2007)

Dans les premiers calculs, le coefficient de diffusion effectif (D_e) est constant et fixé directement :

$$D_e = 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.$$

Par la suite, la dépendance du coefficient de diffusion effectif par rapport à la porosité est

$$D_e = D_0 \omega^{n_c}$$

pris en compte selon la loi d'Archie :

avec le coefficient de diffusion moléculaire à 25°C, $D_0 = 2,0.10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ω la porosité et le coefficient de cimentation $n_c = 2,5$.

Une énergie d'activation de la diffusion ($E_{a_{D_e}}$) est également considérée pour tenir compte de la température réelle de fond (80°C) et de l'effet sur la diffusion.

5.1.7. Echelle temporelle de modélisation

Pour l'évaluation de performance et de la sûreté du stockage des déchets radioactifs, les calculs doivent être réalisés sur des périodes de temps de l'ordre du million d'années (ANDRA, 2005).

Pour l'optimisation des différents piégeages du CO₂ au sein du réservoir et un temps de résidence suffisant pour un impact efficace de réductions des émissions industrielles de GES, une durée de calcul de sûreté sur 10 000 ans est très satisfaisante (IPCC, 2005).

L'évolution du transport réactif aux travers de différents critères (pH, porosité, fractions volumiques en minéraux, espèces aqueuses) dans la couverture est suivie à 100 ans, 500 ans, 1000 ans, 2500 ans, 5000 ans, 7500 ans et 10 000 ans.

D'autre part, les prévisions de durée d'injection de CO₂ dans le réservoir sont variables suivant les formations d'injection atteignant la dizaine d'années (Andre et al. 2007) mais ne dépassant pas 100 ans d'exploitation. Or, dans les modélisations présentées, la solution de réservoir acidifiée comme condition aux limites est appliquée pendant 10 000 ans. De ce point de vue, les résultats observés, comme la distance et l'importance de l'ouverture de la porosité, pourront être relativisés et discutés.

5.1.8. Maillage initial et échelle spatiale de modélisation

Dans les modélisations intégrées présentées, la géométrie du système géologique a été simplifiée pour se focaliser principalement sur l'évolution de la roche de couverture à l'interface avec le réservoir (ou la zone de transition) depuis l'échelle millimétrique jusqu'à l'échelle métrique. Ainsi, les processus majeurs de transport réactif peuvent être hiérarchisés et relativisés au niveau opérationnel en comparaison des échelles nanométrique et micrométrique considérées sur roches totales broyées et sur phases argileuses purifiées (Partie 1 et Partie 2 respectivement).

La roche est représentée comme une colonne à une dimension (1-D) avec une largeur de maille de 1 m et longueur totale de 10 m environ (12,34 m). La longueur de colonne de roche est discrétisée en 100 mailles de tailles progressives. Proche de la condition aux limites (Figure 31), le maillage est resserré avec 40 mailles de 1 mm, car c'est dans cette zone qu'ont lieu les interactions géochimiques majeures entre l'eau de réservoir et la roche. Puis, la deuxième zone de maillage comporte 30 mailles de 1 cm. La troisième zone est composée de 20 mailles de 10 cm et la dernière zone de 10 mailles de 1 m (Figure 31).

Ce découpage a été réalisé suite à des tests d'optimisation du maillage dans les zones d'interactions géochimiques fortes et aux résultats de la littérature (Gaus et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007 ; André et al., 2007 ; Bildstein et al., 2009) et les tests d'optimisation du temps de calcul pour effectuer le maximum de modélisation dans la durée impartie.

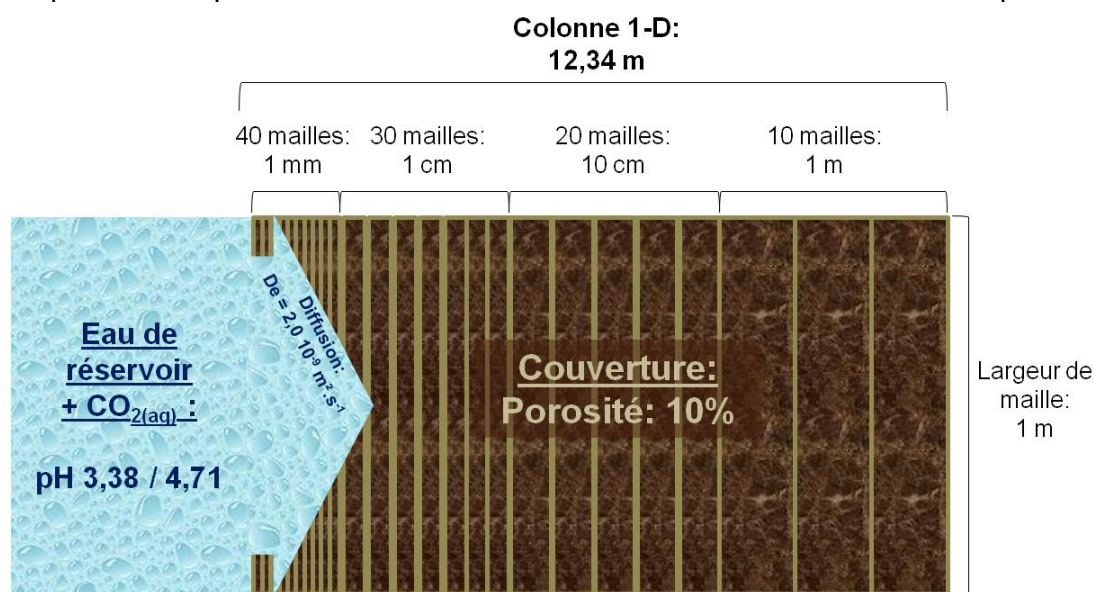


Figure 31 : Schéma du transport réactif par diffusion de la solution de réservoir enrichie en CO₂ dans la roche de couverture pendant 10 000 ans

5.1.9. Solutions salines enrichies en CO₂ des scénarios de sûreté et de référence

Dans le cadre d'une évaluation de sûreté complète, il est important de considérer tous les scénarios potentiellement envisageables malgré leur faible probabilité d'occurrence. Une injection risquée de CO_{2(SC)} dans le réservoir, trop proche de la couverture, pendant plusieurs années implique l'interaction géochimique directe de la bulle avec la formation de scellement. La solution interstitielle de couverture (équilibrée avec la roche depuis des millénaires) est acidifiée par le CO_{2(SC)}. Son pH chute de 6,50 à 3,38 à 80°C.

Dans les travaux de modélisation présenté, un premier scénario de diffusion aqueuse d'une solution acidifiée non tamponnée et enrichie en CO_{2(aq)} est donc traité.

Pour Bildstein et al. (2010), le scénario pénalisant évoqué est un cas de sûreté qui doit être intégré dans l'étude générale de site.

Si l'injection est bien réalisée plus bas dans le réservoir, cette acidification peut ensuite être tamponnée par la dissolution de minéraux carbonatés et sulfatés de la roche de stockage (calcite, dolomite, anhydrite). Le pH remonte à 4,71 en quelques heures. Puis la solution acidifiée et tamponnée peut diffuser dans la couverture. Ceci constitue un scénario nominal, cas de référence pour l'étude de sûreté, qui est présenté en deuxième partie de ce chapitre consacré au transport réactif au sein d'une roche argilo-gréseuse.

Les compositions des deux solutions équilibrées avec la couverture et soumises à l'injection de CO_{2(SC)} sont appliquées comme conditions aux limites inférieures au modèle de couverture argilo-gréseux (« Couverture-Si ») et sont répertoriées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Composition des deux solutions après injection de CO₂ pour le transport réactif par diffusion aqueuse dans la roche argilo-gréseuse

| Scénario | Sûreté (pénalisant) | Référence (nominal) |
|---|--|--------------------------------|
| Interaction avec réservoir | équilibre avec calcite + dolomite + anhydrite | |
| | non | |
| T (°C) | 80 | 80 |
| pH | 3,38 | 4,71 |
| Eh (mV) | 68 | -48 |
| Composition (mol.L⁻¹) | | |
| Al ³⁺ | 4,16E-08 | 3,21E-08 |
| HCO ₃ ⁻ | 1,00E+00 | 1,02E+00 |
| Ca ²⁺ | 2,00E-02 | 3,42E-02 |
| Cl ⁻ | 7,39E-02 | 7,39E-02 |
| Fe ²⁺ | 2,81E-06 | 8,05E-07 |
| K ⁺ | 4,81E-03 | 4,81E-03 |
| Mg ²⁺ | 5,37E-03 | 9,59E-03 |
| Na ⁺ | 3,24E-02 | 3,24E-02 |
| SO ₄ ²⁻ | 6,60E-03 | 5,79E-03 |
| H ₄ SiO _{4(aq)} | 6,77E-04 | 6,77E-04 |
| Force ionique | 1,06E-01 | 1,49E-01 |

5.2.RESULTATS DU CAS DE SURETE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO₂ NON TAMPONNEE ET RENOUVELEE

Les travaux de modélisation reposent sur les expériences menées sur la formation argilo-gréseuse Chinle du Plateau du Colorado, où a été défini un modèle de roche de couverture argilo-gréseuse avec une fraction argileuse à 80% d'illite et 20% de smectite « Couverture-Si – I80S20 ». Les 10% de porosité sont saturés par une solution interstitielle équilibrée avec le cortège minéral initial. Ce scénario pénalisant de sûreté lié à l'injection de CO₂ trop proche de la couverture et à l'arrivée de la bulle à l'interface avec la couverture est modélisée par la diffusion d'une solution équilibrée avec la roche de couverture et acidifiée par du CO_{2(SC)}. Cette contrainte imposée en condition aux limites migre dans la roche pendant 10 000 ans sans être tamponnée par la minéralogie du réservoir au préalable.

5.2.1. Evolution du pH

Initialement à pH 6,5, la solution interstitielle de roche de couverture chute en quelques jours à pH 3,38 à l'interface réservoir/couverture.

Trois zones distinctes d'évolution du pH « Z1 », « Z2 » et « Z3 » peuvent être délimitées suivant la profondeur de roche de couverture et la durée considérée. Après 10 000 ans, elles se distinguent par les caractéristiques suivantes (Figure 32) :

- ✓ La première zone de pH « Z1 » se situe de 0 à 40 cm dans la roche. Le pH y est le plus acide, de pH 3,38 en entrée de roche à pH 4,75 à 40 cm, soit environ une unité de pH de plus en quarante centimètres. C'est la zone où les réactions géochimiques les plus intenses ont lieu et où l'acidité est peu à peu tamponnée avec les minéraux carbonatés (calcite et dolomite).
- ✓ La deuxième zone de pH « Z2 » se situe de 40 cm à 2,8 m dans la roche. L'acidité a été tamponnée, de pH 4,7 en entrée à pH 6, soit de plus d'une unité de pH en deux mètres. La solution est moins agressive pour les minéraux.
- ✓ La troisième et dernière zone de pH « Z3 » est la zone la moins perturbée de la roche qui demeure à l'état physico-chimique initial. Elle s'étend donc de 2,8 m dans la roche jusqu'à la formation ou aux hétérogénéités supérieures, passant de pH 5,5 à pH 6,5, soit une unité de pH sur plus de dix mètres au bout de 10 000 ans.

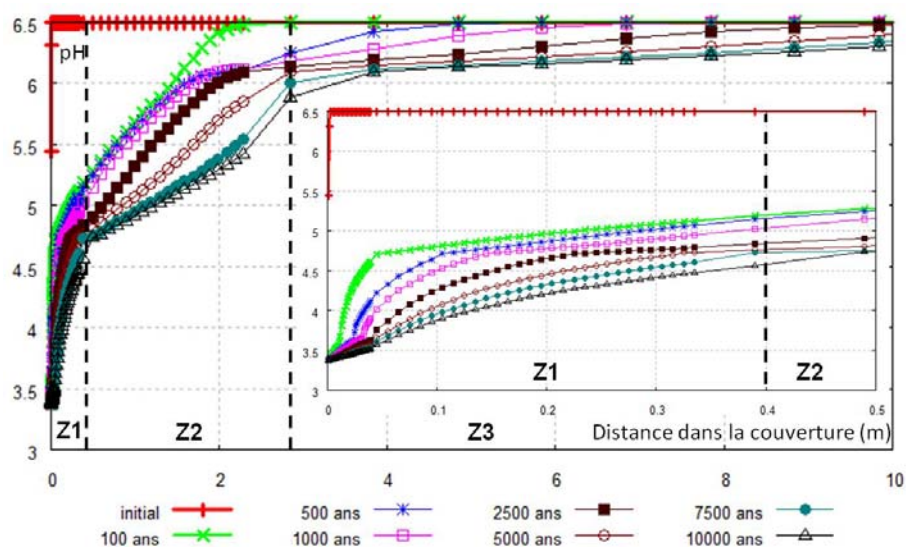


Figure 32 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : identification des zones Z1, Z2 et Z3

5.2.2. Evolution de la porosité

La porosité initiale de la roche est de 10%. Les ouvertures plus ou moins importantes de porosité se situent dans l'unique zone « Z1 » identifiée précédemment. C'est dans cette zone que l'acidité est la plus élevée et donc que la perturbation géochimique est la plus grande. La porosité évolue de deux manières distinctes identifiées dans les zones « Z1-a » et « Z1-b » (Figure 33) :

- ✓ La zone « Z1-a » correspond à une ouverture de plus de 50% dans les premières centaines d'années et de 40% à 10 000 ans depuis l'interface réservoir/couverture jusqu'à 4 cm dans la roche. La moitié de la fraction volumique de minéraux a été dissoute (soit 45%).
- ✓ La zone « Z1-b » correspond à une ouverture moyenne de 15% (soit 25% de porosité au total) de 4 cm à 40 cm. La dissolution de phases minérales est moins conséquente. L'ouverture de porosité peut aussi diminuer suite à la précipitation de minéraux secondaires. L'acidité imposée par la dissolution du $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ est peu à peu tamponnée et atteint pH 4,0.

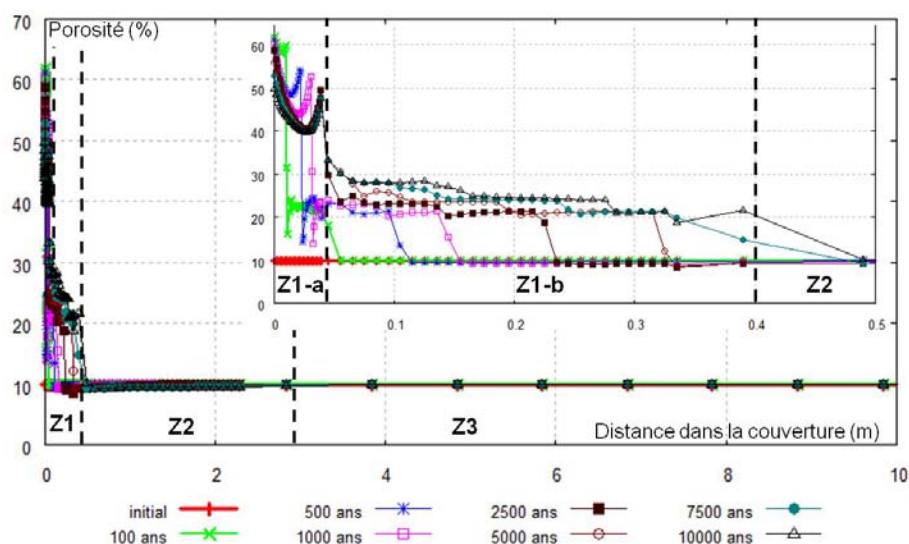


Figure 33 : Evolution de la porosité pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : identification des zones Z1-a et Z1-b

L'étude de la porosité est considérée hors compaction. Aucune rétroaction géomécanique n'est appliquée. Ce travail pourra être réalisé dans la perspective d'un couplage de codes de calcul « Chimie-Transport » et géomécanique.

5.2.3. Evolution des minéraux carbonatés (calcite, dolomite, sidérite)

La calcite et la dolomite sont les deux minéraux carbonatés primaires du modèle de roche « Couverture-Si – I80S20 ». Elles sont présentes à hauteur de 10% et 3% respectivement. Très sensibles à l'acidification du système dans la « Z1 », les deux minéraux carbonatés ont alors des cinétiques de dissolution élevées liées à une activité élevée des protons (de 10^{-3} à 10^{-4} mol.L⁻¹ contre $3,2 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ initialement).

La calcite est complètement dissoute sur 40 cm (zone « Z1 ») après 10 000 ans. Ensuite, elle demeure intacte à partir de 50 cm dans les niveaux « Z2 » et « Z3 », à hauteur de 10% (Figure 34).

Dans les 5000 premières années, la calcite reprécipite seulement dans la zone « Z1-b ». à hauteur de quelques % après le front de dissolution. Ce phénomène est lié à la diffusion de Ca^{2+} et CO_3^{2-} à cet endroit.

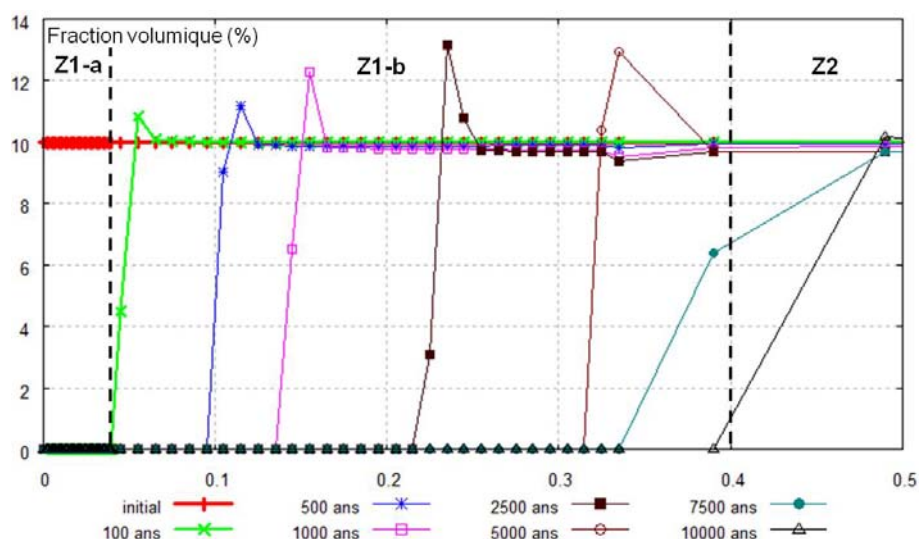


Figure 34 : Evolution de la calcite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

La dolomite est également complètement dissoute sur 40 cm dans la zone « Z1 » après 10 000 ans. Puis, elle reprécipite très peu dans la zone « Z2 » à hauteur de 0,5%. Durant les 5000 premières années, la dolomite reprécipite également dans la zone « Z1-b » (Figure 35).

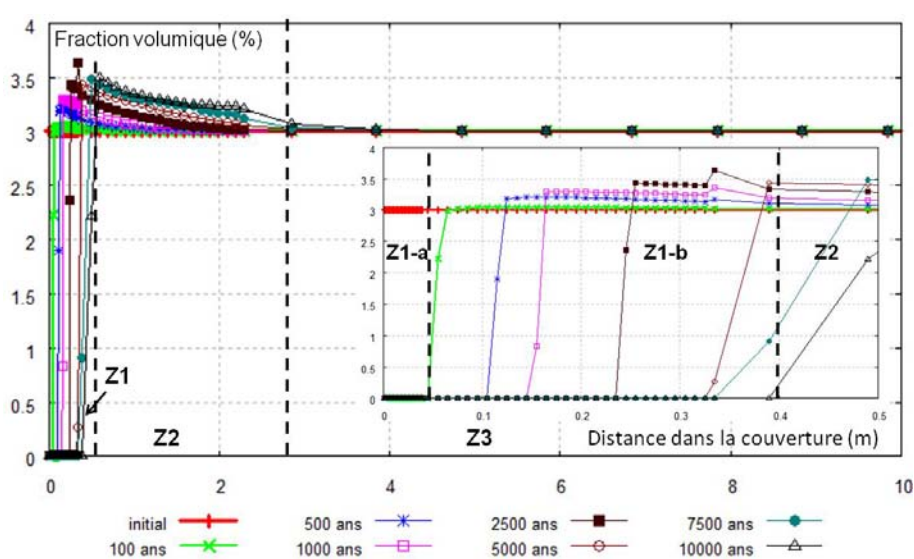


Figure 35 : Evolution de la dolomite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

Absente dans le cortège minéral initial, la sidérite précipite dans la zone « Z1-b » à hauteur de 2,5%. Puis, elle précipite également dans la zone « Z2 » à hauteur de 1,5%. Elle mobilise le fer lié à la dissolution de la montmorillonite initiale (*Fe-Montmorillonite_Mg*). Elle est absente dans la zone « Z3 » (Figure 36).

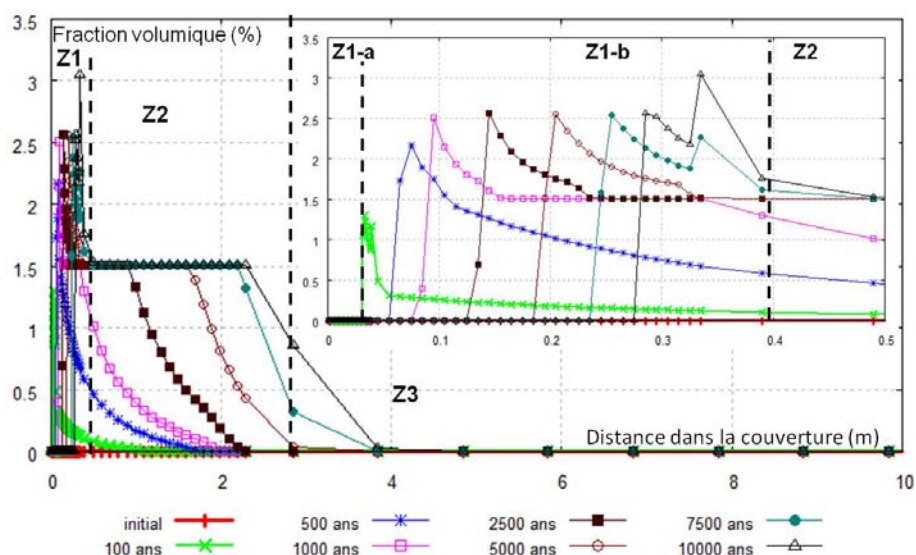


Figure 36 : Evolution de la sidérite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

Les évolutions des minéraux carbonatés primaires influent directement sur les évolutions de pH et de porosité. Lorsque le système est très acidifié, dans la zone « Z1 », la calcite et la dolomite sont dissoutes et la sidérite ne précipite pas. Par conséquent, la porosité augmente. Elle diminue cependant dans la zone « Z1-b » car des minéraux comme la sidérite précipitent.

Dans la zone « Z2 » plus tamponnée, les trois minéraux carbonatés ne se dissolvent pas et précipitent même en faibles quantités. La porosité reste alors à 10%.

Dans la zone « Z3 », ni le système carbonaté, ni la porosité n'évoluent.

La dawsonite, citée dans différents travaux de modélisation comme le « symbole du piégeage minéral du CO₂ » (Johnson et al., 2004 ; Gaus et al., 2005), ne précipite pas dans ce système argilo-gréseux.

5.2.4. Evolution des minéraux argileux (illite, montmorillonite, beidellites, kaolinite)

La roche de couverture est une roche avec une fraction argileuse majoritaire composée, pour ce modèle de couverture, de 29% d'illite et de 6% de montmorillonite sodique.

Sur la zone « Z1 », l'illite est complètement dissoute dans les 10 premiers centimètres de la roche après 10 000 ans. Puis, elle reprécipite au-delà de sa teneur initiale dans la zone « Z2 » (+ 6% en fraction volumique). Dans la zone « Z3 », elle demeure stable et non perturbée (Figure 37).

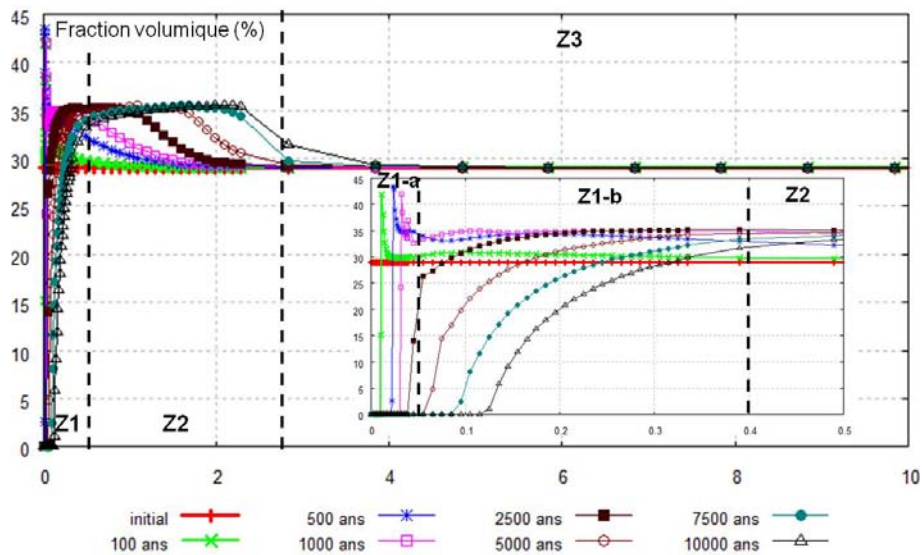


Figure 37 : Evolution de l'illite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

La montmorillonite suit un comportement un peu différent puisqu'elle se dissout tout du long des zones « Z1 » et « Z2 » après 10 000 ans. Elle reste intacte dans la zone « Z3 » (Figure 38).

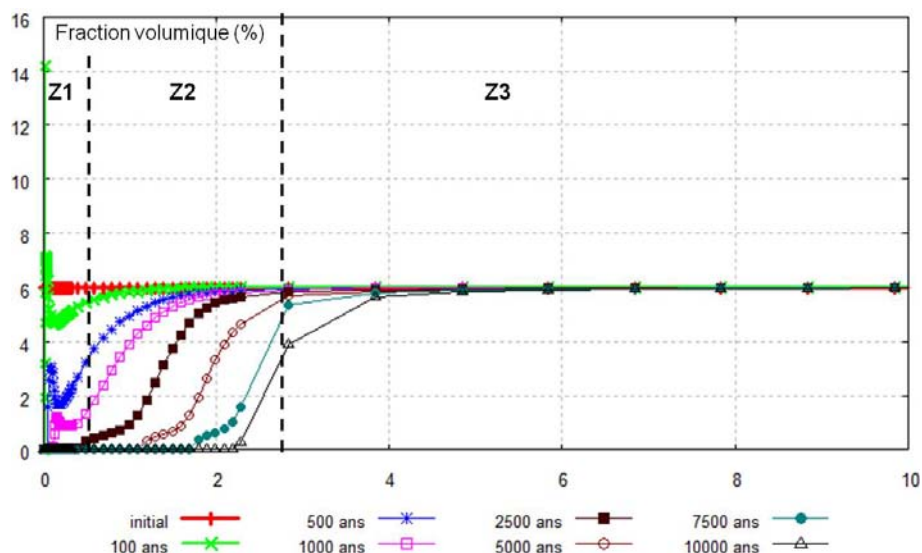


Figure 38 : Evolution de la montmorillonite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

La montmorillonite serait la source d'éléments pour la précipitation d'illite (Si, Al, Mg). Cependant, l'illite nécessite également du potassium pour se former lié à la dissolution de microcline.

Les beidellites sont des smectites, comme les montmorillonites (voir Partie 1 – Chapitre 4). Elles présentent également des cations interfoliaires (Ca, Mg dans la liste de minéraux secondaires de ce modèle). Absentes initialement, elles précipitent très fortement après diffusion de la solution de réservoir enrichie en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ dans la roche de couverture (Figure 39). Leur comportement est couplé à celui de l'illite. Dans la zone « Z1-a », elles commencent à précipiter profitant de la dissolution de l'illite et de la montmorillonite. Puis, elles atteignent un optimum de précipitation dans la zone « Z1-b ». La beidellite-Ca et la beidellite-Mg précipitent alors respectivement de 6% et de 20% à 10 cm dans la couverture. L'illite initiale est une illite-Mg. Lors de la dissolution, elle fournit donc du Mg au système que la beidellite-Mg intègre par la suite.

Après 10 cm, l'illite n'est plus que partiellement dissoute faisant diminuer les quantités de beidellites. Enfin dans la zone « Z2 », elles ne précipitent pas après 10 000 ans. Ceci est également lié au fait que l'illite demeure intacte puis précipite.

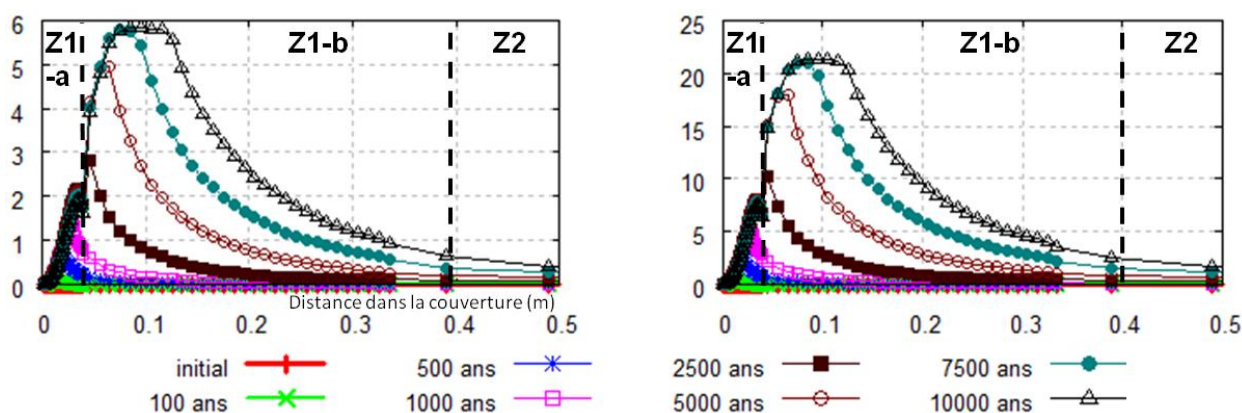


Figure 39 : Evolution des beidellites (beidellite-Ca à gauche et beidellite-Mg à droite) pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

Absente dans le cortège initial, la kaolinite est un minéral secondaire qui précipite en suivant la même évolution que les beidellites. Elle commence à précipiter dans la zone « Z1-a » (Figure 40). Puis, elle atteint une concentration optimale au début de la zone « Z1-b » et ne précipite plus dans la zone « Z2 » où les cations Si et Al qui la composent sont consommés par l'illitisation.

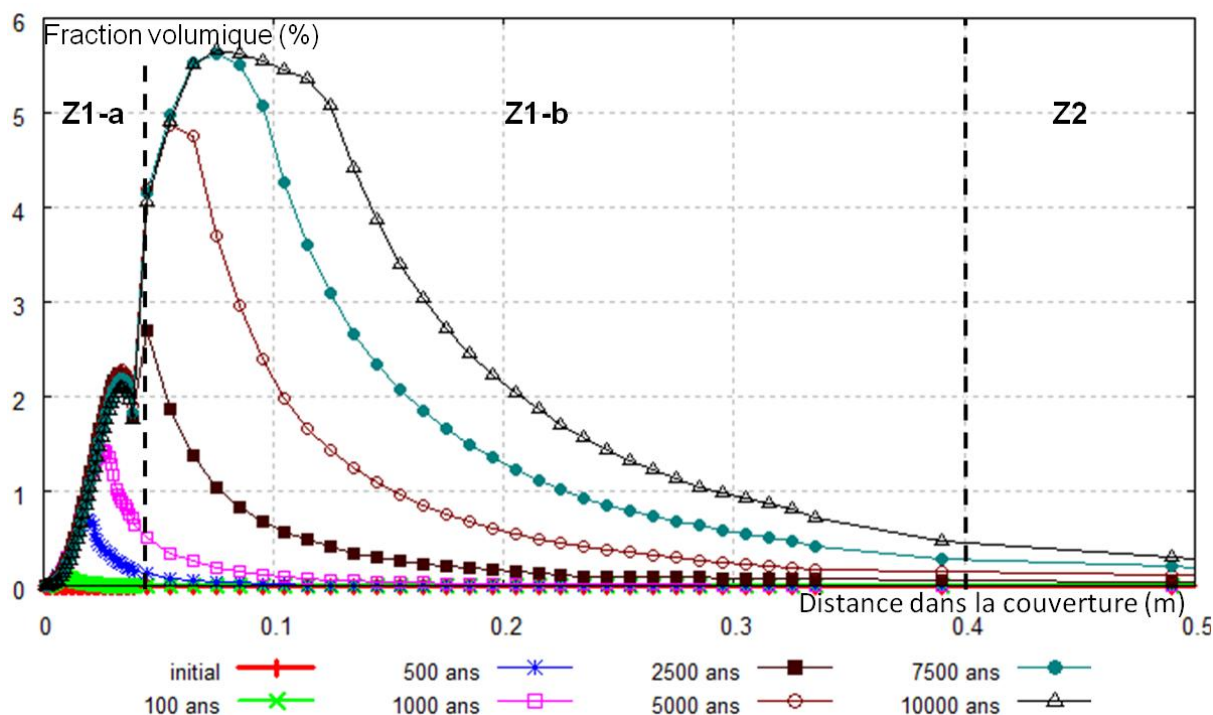


Figure 40 : Evolution de la kaolinite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

Les minéraux argileux présentent des évolutions couplées les unes aux autres. La montmorillonite-Na est le minéral argileux le plus sensible à la diffusion de la solution de réservoir avec $\text{CO}_{2(\text{aq})}$. Elle est dissoute sur les deux premières zones « Z1 » et « Z2 », où le pH a été acidifié.

L'illite est moins sensible aux pH acides. Elle est également complètement dissoute dans la zone « Z1-a ». Cependant, elle est moins touchée dans les niveaux supérieurs de la roche. Sur les zones « Z1-b » et « Z2 », elle précipite même à hauteur de 6% au dessus de sa fraction volumique initiale (29%). Parallèlement, la montmorillonite-Na est complètement dissoute, soit de 6% en fraction volumique.

L'illite et la montmorillonite-Na ont donc des comportements antagonistes sur les zones. Le phénomène d'illitisation se produit même dans la zone « Z2 » où l'illite précipite au détriment de la montmorillonite. Les beidellites et la kaolinite précipitent dans les premiers centimètres de roche aux dépens de l'illite et de la montmorillonite-Na.

La montmorillonite-Mg, la montmorillonite-Ca, les nontronites et les saponites, ajoutées comme minéraux secondaires, ne précipitent pas sur 10 000 ans.

Trois mécanismes importants et décisifs pour la limitation de l'ouverture de porosité se produisent donc dans ce matériau argileux. D'abord une transformation de montmorillonite en beidellite et une kaolinitisation s'opèrent (formation de beidellites et de kaolinite à partir de montmorillonite et d'illite) dans l'horizon « Z1-a » et le pH le plus acide. Puis, à mesure que le système est moins acidifié, la transformation de montmorillonite en beidellite (Équation 9 et Équation 10) et la kaolinitisation (Équation 11) laissent place à l'illitisation (formation d'illite à partir de montmorillonite ; Équation 12), plus importante et plus efficace pour la limitation de l'ouverture de porosité (Figure 41).

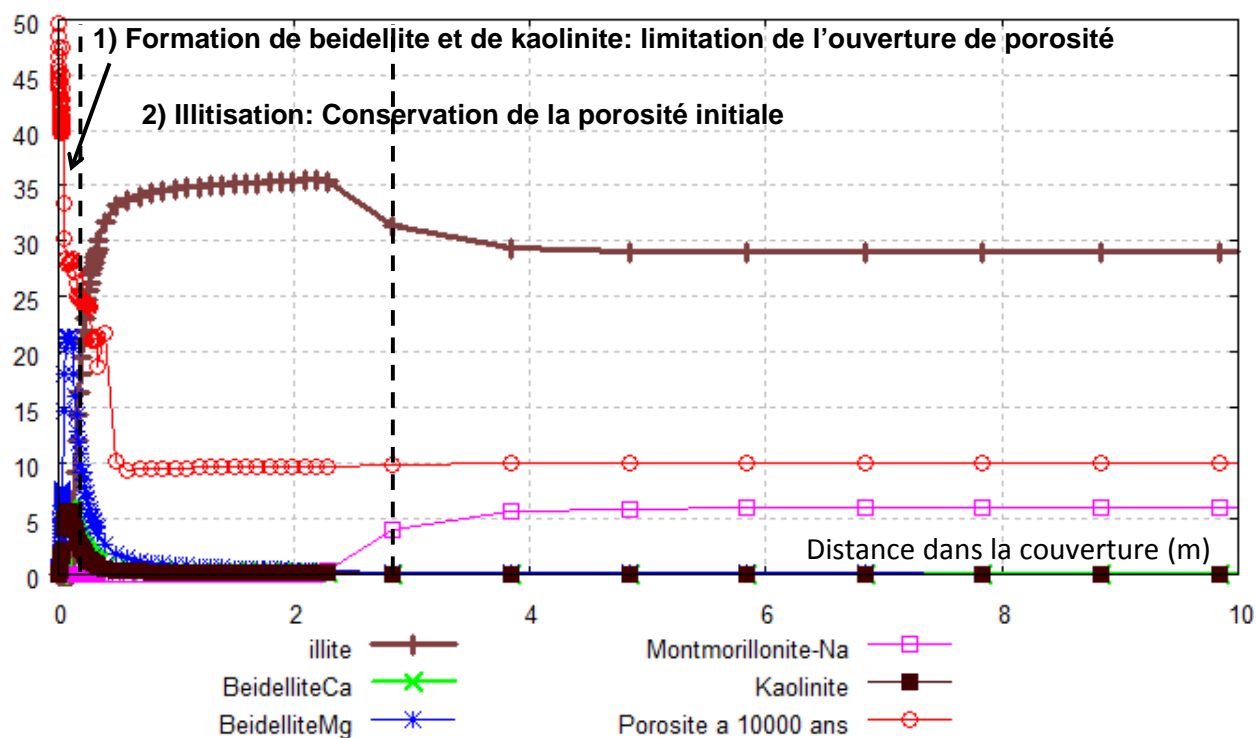
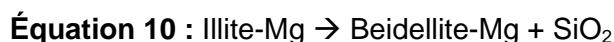


Figure 41 : Evolution de la fraction argileuse et de la porosité à 10 000 ans

5.2.5. Evolution des minéraux silicatés (quartz, microcline)

La roche de couverture de référence est une formation argilo-gréseuse. Elle est donc principalement composée de minéraux silicatés et notamment de quartz à hauteur de 35%. Le quartz n'est pas dissous dans la roche de couverture sur 10 m pendant 10 000 ans. Par contre, il précipite fortement dans la zone « Z1-a », puis plus modérément dans les zones « Z1-b » et « Z2 ».

Il n'est donc pas sensible à l'acidification du système géochimique. Il profite même de la dissolution massive d'autres minéraux silicatés (illite, montmorillonite-Na, microcline) pour précipiter de 18% dans la zone « Z1-a » où le pH est le plus bas. La silice permet également de réduire l'ouverture de porosité en précipitant dans la zone la plus réactive.

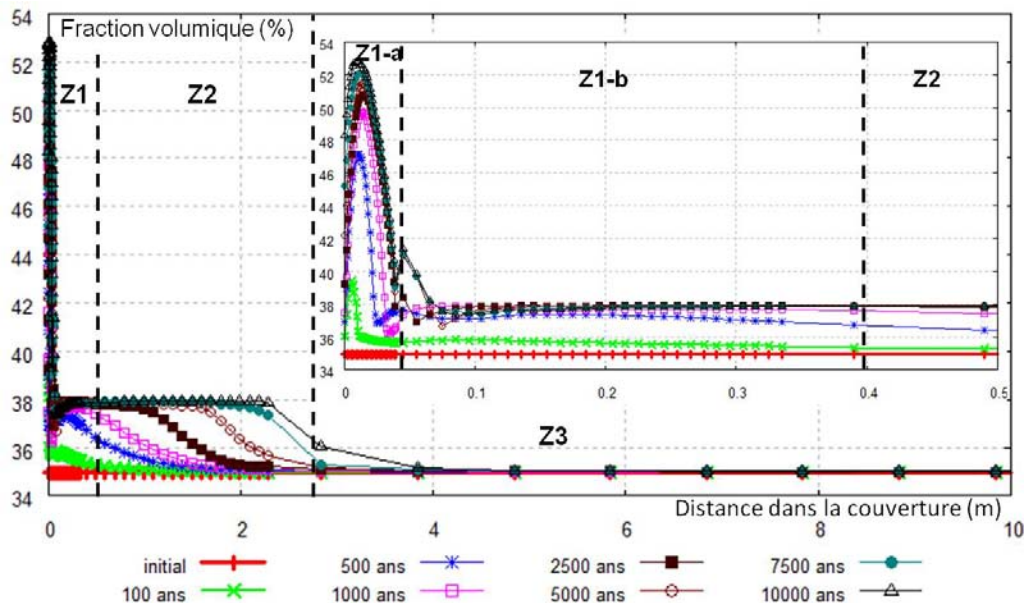


Figure 42 : Evolution du quartz pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

L'espèce silicieuse primaire introduite est du quartz. Or, nous savons que, au niveau expérimental (Partie 2), les espèces siliceuses qui reprécipitent suite à une attaque acide sont la plupart du temps des gels siliceux ou de la silice amorphe. Le quartz secondaire devrait alors être considéré comme de la silice amorphe, efficace toutefois pour la limitation d'ouverture de porosité. Une simulation a été réalisée en considérant la silice amorphe en minéral secondaire. Cependant, elle demeure sous-saturée du fait de la reprécipitation de l'espèce Quartz introduite initialement dans le modèle de roche argilo-gréseuse. Ceci montre l'une des limites de la version du code de calcul Crunch 2007 utilisée.

Le microcline est une forme thermodynamiquement plus stable de feldspath potassique retrouvée dans la formation argilo-gréseuse. C'est un minéral très sensible aux pH acides. Il est complètement dissous dans les zones « Z1 » et « Z2 » (comme la montmorillonite-Na), et intact dans la « Z3 » (Figure 43).

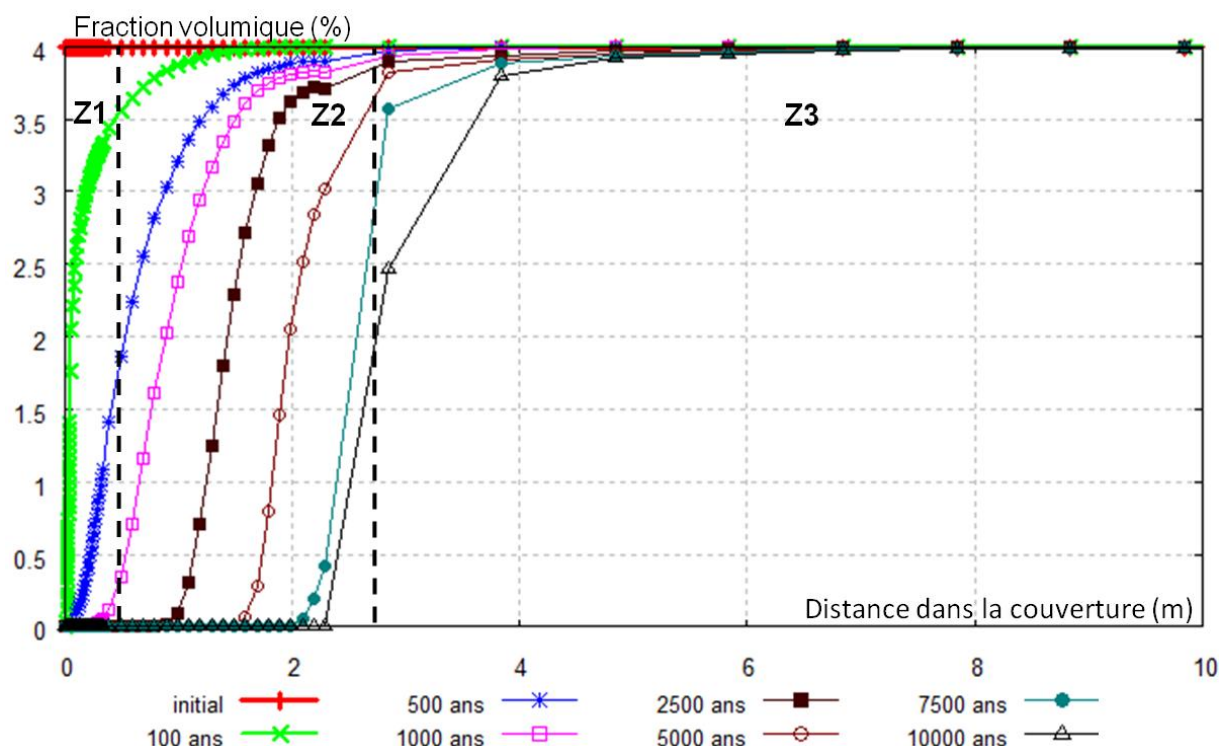


Figure 43 : Evolution du microcline pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

Le comportement du microcline est donc bien calé sur celui de la montmorillonite-Na dans les zones « Z1-b » et « Z2 ». Il apporte au système des cations K^+ nécessaires à la précipitation d'illite.

L'albite, l'anorthite et l'analcime ajoutées comme minéraux secondaires, ne précipitent pas sur 10 000 ans.

5.2.6. Evolution de la pyrite, de l'anhydrite et de la goethite

La goethite et la pyrite sont initialement présentes. L'anhydrite est ajoutée comme minéral secondaire. Ces fractions minérales représentent moins de 5 % au total. Cependant, elles restent susceptibles de jouer un rôle déterminant au niveau du redox et de la disponibilité de fer nécessaire à la précipitation de sidérite (Figure 36).

La goethite est très sensible aux pH acides et se dissout dans les zones « Z1 » et « Z2 » (Figure 44). Parallèlement, la sidérite précipite dans ces deux zones.

La pyrite précipite également mais uniquement dans la zone « Z1-a » puis est quelque peu dissoute dans les zones « Z1-b » et Z2 » (Figure 44).

L'anhydrite précipite à hauteur de 2% dans le niveau « Z1 » profitant de la dissolution de la calcite, de la dolomite et de la pyrite ainsi que du calcium en solution. Dans un deuxième temps, elle ne précipite plus qu'à hauteur de 0,5% dans le niveau « Z2 » (Figure 44). Le gypse ne précipite pas à 80°C.

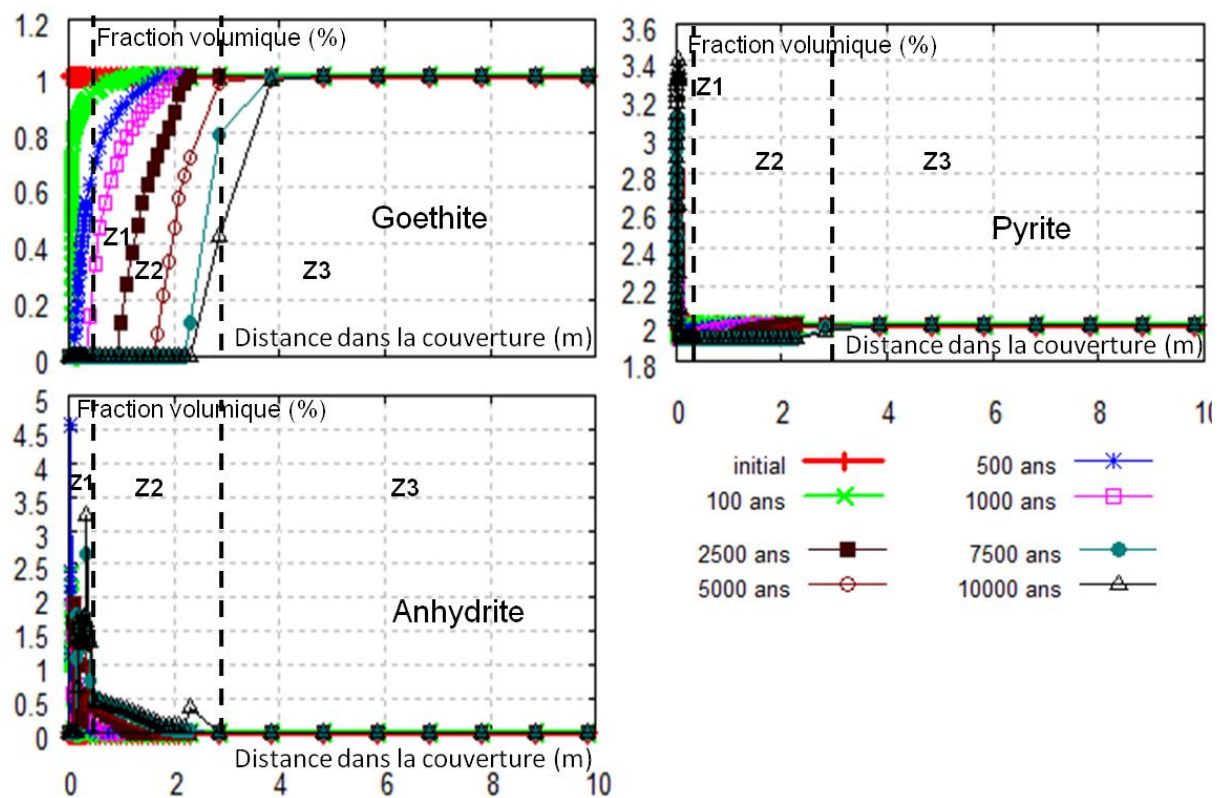


Figure 44 : Evolution de la goethite, de la pyrite et de l'anhydrite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 »

5.3. BILAN

Dans ce premier scénario de sûreté considéré, la diffusion au sein de la roche argilo-gréseuse « Couverture-Si – I80S20 » d'une solution acidifiée et constamment renouvelée s'avère être une condition aux limites très pénalisante. On observe une perturbation significative de pH et $[HCO_3^-]$ sur plus de 2 mètres (Zones « Z1 » et « Z2 ») après 10 000 ans.

Sur cette distance, la majorité des minéraux primaires sont dissous partiellement ou totalement. Par contre, l'ouverture de porosité n'a lieu que sur les 40 premiers centimètres de couverture du fait des reprécipitations.

Toutefois, ce ne sont pas les minéraux carbonatés qui sont majoritairement à l'origine de la limitation d'ouverture de porosité et de la migration de fluide dans la couverture, mais les silicates reprécipités ou néoformés et notamment des argiles (illite, beidellites, kaolinite).

Le piégeage minéral de CO_2 par précipitation de carbonates n'est donc pas significatif. Les modélisations réalisées par d'autres auteurs prédisent pourtant ce phénomène comme un mécanisme majeur de la séquestration du CO_2 dans les couvertures, notamment par la précipitation de calcite et de dawsonite (Johnson et al., 2004 ; Gaus et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007).

Dans notre étude, ce sont les argiles qui contribuent à la réduction de migration du CO_2 , par la transformation de montmorillonite en beidellite et la formation de kaolinite dans les quatre premiers centimètres d'une part (zone Z1-a), et l'illitisation dans les niveaux supérieurs d'autre part (zone « Z1-b » et « Z2 »). Le piégeage n'est alors pas minéral mais demeure physique et structural par réduction de l'ouverture de porosité (Figure 45).

Les formations de silice et de kaolinite sont aussi identifiées comme des mécanismes importants de réduction d'ouverture dans le premier niveau de couverture très altéré (Zone « Z1 »).

Le quartz précipite en très grande quantité dans les 5 premiers centimètres de roche profitant de la dissolution de tous les minéraux silicatés.

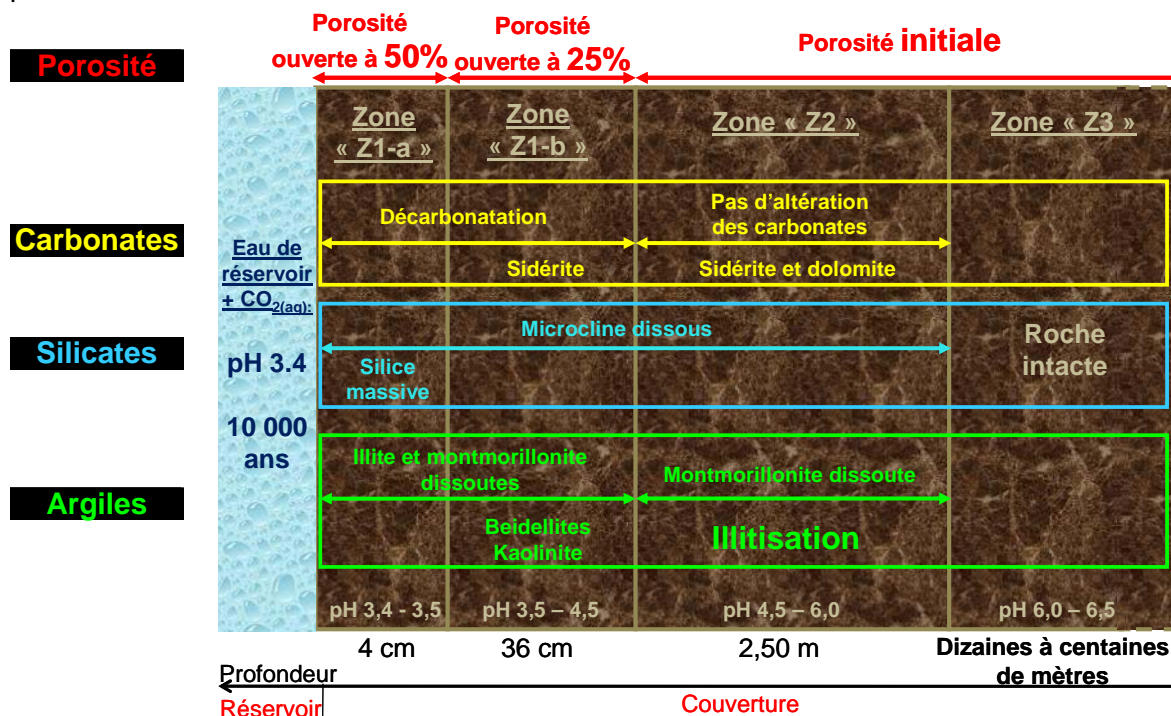


Figure 45 : Schéma-bilan de l'évolution géochimique de la roche de couverture « Couverture-Si - I80S20 » en scénario de sûreté sur 10 000 ans

5.4. RESULTATS DU CAS DE REFERENCE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO₂ ET TAMPONNEE PAR LE RESERVOIR

Dans le cas de sûreté, la condition aux limites imposée est une eau de réservoir équilibrée avec la roche de couverture, acidifiée par l'injection de CO₂, non tamponnée par la minéralogie du réservoir et constamment renouvelée.

Dans un scénario plus nominal, la roche de réservoir, composée entre autres de phases minérales carbonatées et d'anhydrite, tamponne cette acidification au sein même de la formation de stockage (Bildstein et al., 2009). La solution qui diffuse donc dans la couverture n'est plus aussi agressive que dans le premier exposé.

Pour simuler ce second scénario de transport réactif de CO₂ par diffusion aqueuse au sein des couvertures, la solution de réservoir acidifiée est équilibrée avec un assemblage minéral composé de calcite, dolomite et anhydrite. Très réactifs, ces trois minéraux s'équilibrent rapidement avec la solution acidifiée et la tamponnent de pH 3,38 à pH 4,71. Ils fournissent également des cations et des anions à la solution (Tableau 9). Le quartz est également rapidement à l'équilibre.

Initialement à pH 4,71, la solution acidifiée se propage peu dans la roche de couverture. Seule la diffusion dans deux mètres de roche est nécessaire pour tamponner l'acidité plus modérée de la solution de réservoir de 4,71 à 6,00. La majeure partie de la réactivité a donc lieu dans ces deux premiers mètres. Après 5 000 ans, la solution acidifiée est tamponnée à hauteur de pH 6,00 dès les premiers millimètres de roche (Figure 46).

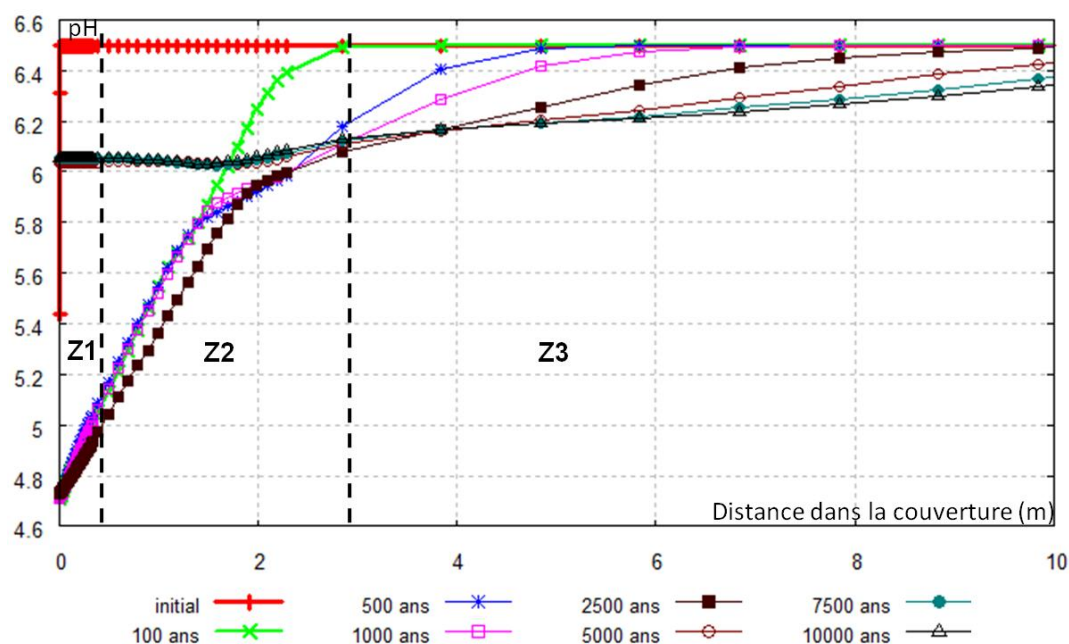


Figure 46 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : cas de la solution de réservoir tamponnée

Comme la solution de réservoir enrichie en CO_2 a été équilibrée préalablement avec les minéraux qui ont des cinétiques de dissolution rapides en conditions acides, la calcite, la dolomite et l'anhydrite ne se dissolvent donc plus mais précipitent, surtout dans les premiers centimètres de roche (calcite de 10 à 16% ; dolomite de 3 à 8%, anhydrite à 1%). L'ouverture de porosité est alors quasiment nulle (2% maximum) dans les premiers millimètres. Puis, elle se ferme très légèrement sur 2,5 m (Figure 47).

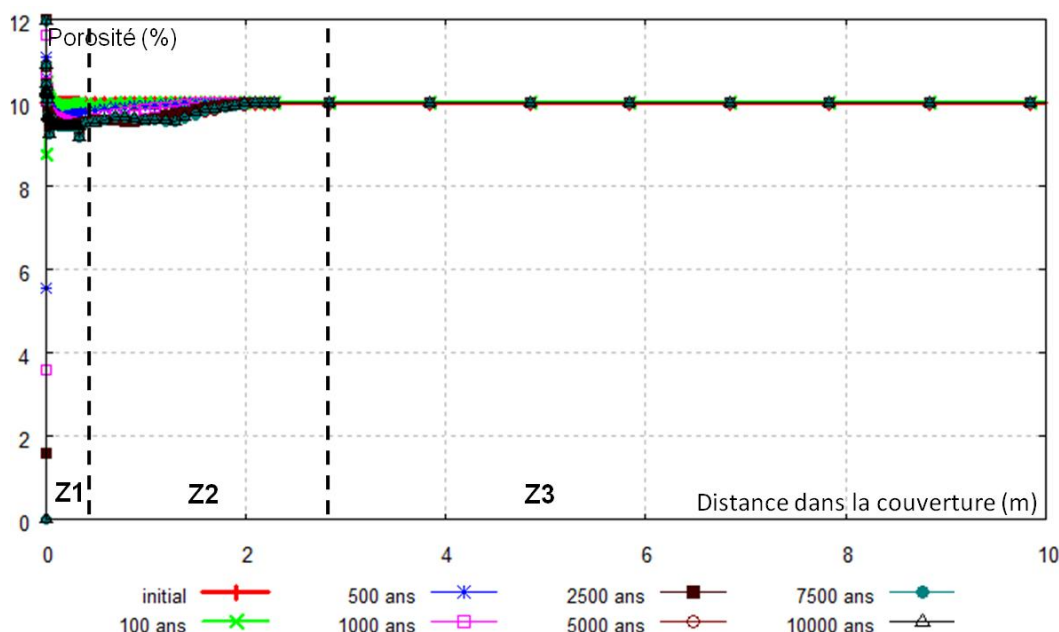


Figure 47 : Evolution de la porosité pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : cas de la solution de réservoir tamponnée

Le phénomène d'illitisation est de nouveau très bien marqué dans cette modélisation. La précipitation d'illite (+ 6%) dans la zone « Z1 » de la roche argileuse est directement couplée à la dissolution de la montmorillonite initiale (-6%) sur les mêmes distances. En parallèle et sur cette même zone, le quartz précipite de 35 à 38% tandis que le microcline initial est complètement dissous.

Les beidellites Ca et Mg et la kaolinite précipitent très peu contrairement aux modélisations avec une solution de réservoir à pH 3,38.

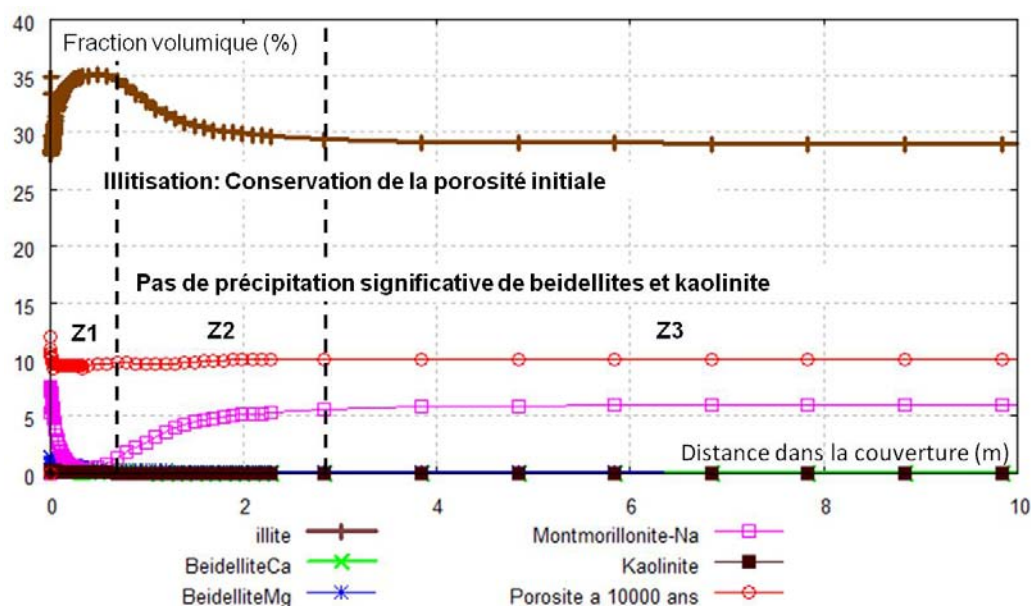


Figure 48 : Evolution de la fraction argileuse et de la porosité à 10 000 ans

Comme les dissolutions sont compensées par des précipitations, la porosité évolue peu. Aucune modification du régime hydrodynamique n'est donc à attendre, la porosité restant constante. Par contre, le fait de changer de minéralogie, notamment par illitisation, peut influencer sur les propriétés géomécaniques de la roche. Le passage d'une phase argileuse à 80% d'illite et 20% de smectite (intersratifié illite/smectite ordonné) vers une phase argileuse secondaire à 100% d'illite dans les 2 premiers mètres de la roche de couverture implique la perte de propriétés de gonflement, d'échange d'ions, et de sorption des smectites.

Pour la majorité des auteurs (Gherardi et al., 2007 ; Bildstein et al. 2009), le scénario de diffusion d'une eau de réservoir déjà tamponnée à pH 4.7 est le plus probable, notamment dû à la présence quasi-systématique de minéraux carbonatés dans le réservoir (même en petite quantité).

L'injection de CO₂ trop proche de la couverture est définie comme un cas de sûreté peu probable. Cependant, ce scénario pénalisant constitue un cas extrême pour une étude de sûreté, quelque soit le contexte géologique, qu'il est indispensable d'envisager en s'attachant à évaluer sa probabilité d'occurrence.

5.5. ETUDE DE SENSIBILITE SUR LA COMPOSITION DE LA FRACTION ARGILEUSE

Dans le cas de sûreté et le cas de référence, la fraction argileuse est représentée par 80% d'illite et 20% de smectite. Ces proportions sont introduites pour représenter un interstratifié illite/smectite majoritairement illitique et caractérisé dans les deux roches argileuses étudiées précédemment (Partie 1).

L'objectif de ce travail est de montrer le rôle des argiles dans la réactivité des couvertures argileuses en regard de l'agression géochimique due à la migration du CO₂.

Dans les résultats du cas de sûreté (scénario pénalisant), la transformation de montmorillonite en beidellite, la kaolinisation et surtout l'illitisation interviennent sur 10 000 ans de simulation pour réduire la migration du CO₂. Il apparaît alors intéressant de tester ces mécanismes réactionnels avec des fractions argileuses différentes de celle du cas de référence. Au niveau de l'analogue naturel du Colorado, cette fraction argileuse et le rapport illite/smectite varient également.

5.5.1. Changement des proportions illite – smectite (20% - 80%)

La première étude de sensibilité pertinente porte sur la variation des proportions d'illite et de smectite dans la roche initiale. Dans le modèle de roche argilo-gréseuse « Couverture-Si – I20S80 », on prend 20% d'illite-Mg et 80% de montmorillonite-Na.

Seules les évolutions des proportions d'illite et de montmorillonite-Na changent alors. En effet, on retrouve les mêmes zonations que dans le cas de référence (« Z1 », « Z2 », « Z3 »). Par contre, dans ce cas, la montmorillonite sodique est dissoute intégralement seulement dans la zone « Z1 », tout comme l'illite. Dans la zone « Z2 », elle n'est que partiellement dissoute, alors que l'illite précipite de 5 à 13%. Le phénomène d'illitisation est donc plus important. Les évolutions de porosité et de pH ne se distinguent par rapport au cas de référence (Figure 49).

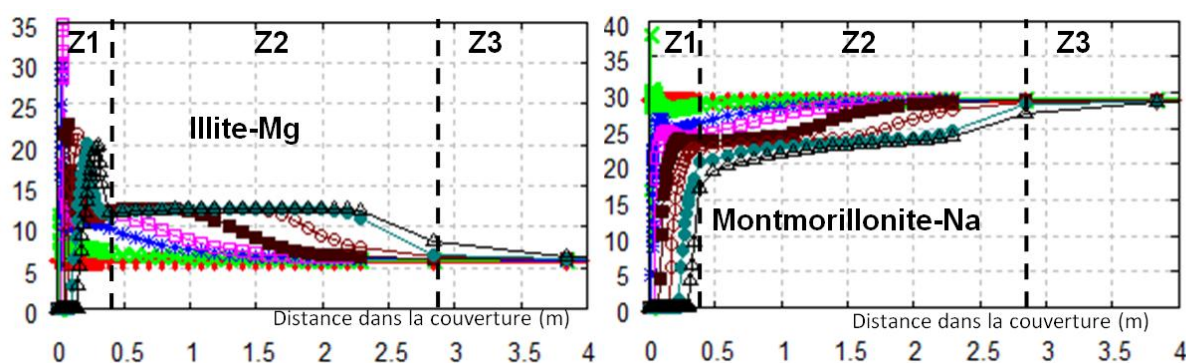


Figure 49 : Evolution de la l'illite et de la montmorillonite-Na pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I20-S80 »

L'augmentation de montmorillonite dans la fraction initiale accroît donc le phénomène d'illitisation, sous réserve que le stock de potassium (microcline dissous) soit suffisant pour la précipitation d'illite.

5.5.2. Assemblage à trois montmorillonites

La fraction de montmorillonite a aussi été testée en partageant la fraction de montmorillonite sodique du cas de référence avec deux autres montmorillonites, une calcique et une magnésienne. Cependant, deux montmorillonites sur trois demeurent sous-saturées. Ce résultat est lié au problème de la règle des phases et de la sur-détermination du système géochimique (sur-contrainte en cation aluminium, calcium, magnésium).

5.5.3. Introduction d'un interstratifié illite/smectite

La fraction argileuse a également été testée en remplaçant la fraction de montmorillonite sodique et d'illite du cas de référence par un interstratifié illite/smectite de la base de données THERMODDEM (Gaucher et al., 2009).

Cependant, l'I/S est moins stable dans nos conditions que les montmorillonites, les illites et les beidellites. Les différents tests lancés avec ce minéral n'ont pas été concluants. L'I/S demeurerait sous saturé quelque soit l'assemblage minéralogique de minéraux primaires et secondaires. Ceci est de nouveau lié au problème de la règle des phases et de la sur-détermination du système géochimique. D'autre part, les données thermodynamiques disponibles pour l'I/S de la base THERMODDEM peuvent être remises en question.

5.5.4. Bilan sur l'étude de la fraction argileuse

Seule une fraction argileuse composée de l'illite-Mg et de la montmorillonite-Na a pu être stabilisée avec le cortège de minéraux accessoires considérés et dans les conditions géochimiques imposées. Cependant, dans la réalité géologique des systèmes considérés, les phases argileuses testées coexistent. Ces tests de sensibilité soulèvent une fois de plus la fiabilité des données thermodynamiques disponibles pour les minéraux argileux de base, comme les montmorillonites et les illites. Dans des travaux futurs, il serait également intéressant d'introduire un minéral plus représentatif d'un interstratifié illite/smectite, telle qu'une solution solide, pour observer sa véritable évolution en conditions de stockage géologique de CO₂ et sa contribution au mécanisme réactionnel d'illitisation.

5.6. ETUDE DE SENSIBILITE SUR L'IMPACT DE L'ECHANGE D'IONS SUR LA REACTIVITE ET LE TRANSPORT

L'étude de l'importance de la fraction argileuse dans un modèle de roche de couverture passe par l'intégration du phénomène d'échange d'ions, tant il est important dans la géochimie des argiles.

Il existe différents modèles considérant un ou plusieurs sites d'échange sur l'illite (Tournassat *et al.* 2007), sur un mélange illite/smectite (Beaucaire *et al.*, 2008) ou sur la fraction argileuse (Motellier *et al.* 2003).

Dans notre cas, l'échange d'ions est appliqué à la fraction argileuse totale et les minéraux argileux n'ont pas été individualisés (comme cela peut aussi être réalisé avec Crunch).

On utilise les données de Motellier *et al.* (2003) déterminées sur la fraction argileuse de l'argilite du Callovo-Oxfordien (site de Bure). Les quatre sites d'échange d'ions ont donc été baptisés (BureA, BureB, BureC et BureD). Les quatre sites d'échange d'ions baptisés BureA, BureB, BureC et BureD ont des capacités d'échange cationique (CEC) et des coefficients de sélectivité différents pour chaque cation majeur considéré (Na, K), ainsi que pour les protons (H^+). Des modèles similaires peuvent être construits pour les éléments non considérés ici (Ca, Mg).

Cette définition de différents sites d'échange pour un même ensemble de phase argileuse repose sur l'hypothèse que les argiles agissent comme des échangeurs d'ions multi-sites. Les données sont issues de mesures réalisées pour le calcul de la composition de l'eau interstitielle d'une roche argileuses.

Ces données sont utilisées sur la fraction argileuse totale. Le cas de référence est constitué de 35% en volume de fraction argileuse et 10% d'eau. La densité de cette fraction est de 2.5. Un litre d'eau correspond à « 3,5 litres de roche ». Sachant que la densité de la phase argileuse est de l'ordre de 2,5, la masse de phase argileuse est $2.5 \times 3.5 = 8750$ grammes de phase argileuse par litre d'eau.

Les concentrations totales des quatre sites d'échange sont reportées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Concentrations totales des sites d'échange (d'après Motellier *et al.*, 2003)

| Sites | Equiv/Kg eau | Equiv/g solide |
|--------|--------------|----------------|
| BureA- | 1,27E+00 | 5,10E-05 |
| BureB- | 5,71E-01 | 2,30E-05 |
| BureC- | 1,81E+00 | 7,30E-05 |
| BureD- | 1,44E+00 | 5,80E-05 |

Les formulations mathématiques pour l'échange ainsi que les constantes de sélectivité K sont directement tirées de Motellier *et al.* (2003).

Cette étude de sensibilité est appliquée au scénario de sûreté. Au niveau du pH, l'échange d'ions permet de retarder la migration de protons vers les niveaux supérieurs de la roche. En effet, dans le cas avec échange d'ions, le pH revient à l'état initial à un mètre avant le cas de référence sans échange d'ion et ce, quelque soit la durée de réaction (Figure 50). Cependant, cela ne change rien au niveau de l'évolution de la porosité.

Aucun changement n'est visible sur les minéraux argileux. L'illite n'évolue pas au niveau dissolution/précipitation. La dissolution de la montmorillonite-Na et la précipitation des beidellites Ca et Mg non plus.

Par contre les précipitations de calcite, dolomite, anhydrite sont moins importantes (de quelques %) alors que leur dissolution n'évolue pas significativement.

L'échange d'ions est donc un retard pour la migration de l'acidité dans les niveaux supérieurs de la roche. Il restreint également la disponibilité des cations concernés (Ca, Mg, Na, K) pour la formation de minéraux limités par la concentration en ces éléments (calcite, dolomite, sidérite, anhydrite).

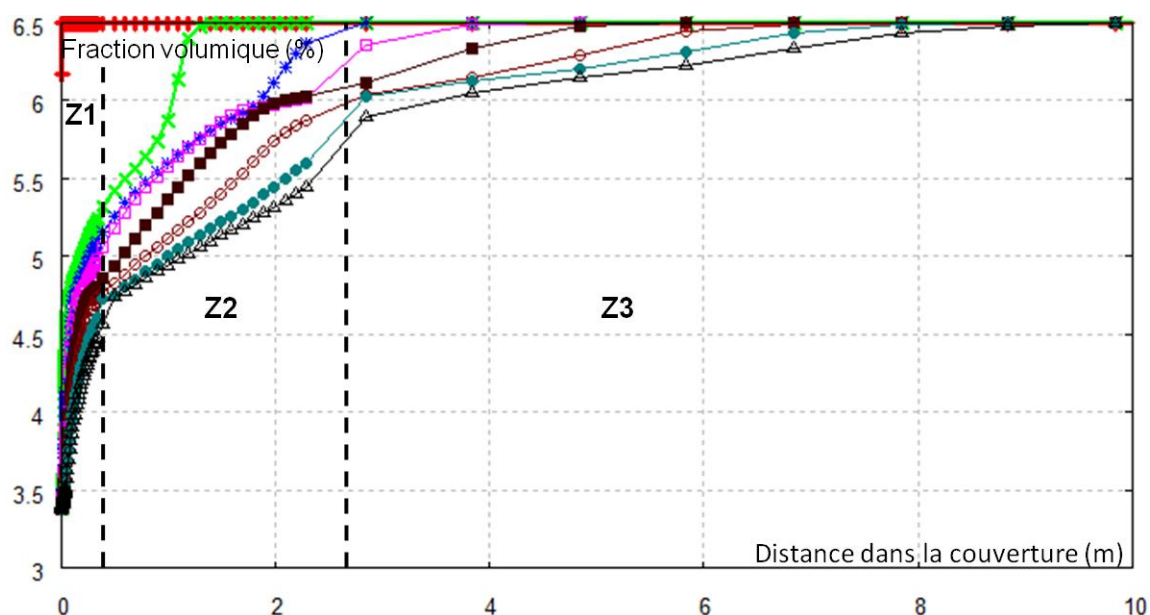


Figure 50 : Evolution du pH avec échange d'ions

En introduisant l'échange d'ion, on se place dans des conditions plus réalistes. Le scénario de sûreté considéré dans cette étude reste cependant très pénalisant.

Une des perspectives de ce travail serait d'intégrer aussi la complexation de surface en considérant les sites de sorption silanols ($>\text{Si-O}$) et aluminols ($>\text{Al-O}$) (Bradbury et Baeyens, 2009). Ce phénomène aurait bien plus d'influence sur la dissolution/précipitation des espèces argileuses, des aluminosilicates, des silicates et des espèces siliceuses plus généralement, notamment lié à la forte surface réactive des minéraux argileux et particulièrement des smectites.

Les phénomènes de protonation/déprotonation constituent également des points importants de l'évolution des argiles qui seraient judicieux d'intégrer dans de futurs travaux.

5.7. IMPACT DU MODELE DE SURFACE REACTIVE SUR LA GEOCHIMIE ET LE TRANSPORT

La réactivité d'une phase argileuse purifiée et réduite en poudre dans un réacteur fermé ou à circulation (Partie 2) n'est pas la même que celle de cette phase argileuse intégrée à un assemblage minéral (autres minéraux argileux et accessoires – Partie 1) de porosité faible (10%). En effet, les seules données expérimentales disponibles sur les matériaux argileux étaient leurs surfaces spécifiques respectives.

Un test de sensibilité est réalisé avec le scénario de sûreté. Les surfaces spécifiques de l'ensemble des minéraux primaires sont divisées par 100. La réactivité globale du système est alors moins forte et le pH moins rapidement tamponné.

Le pH remonte donc sur 50 cm de 3,38 à 4,8 (à 10 000 ans). Puis, il n'atteint un pH 5,8 qu'au bout de 10 m. L'extrapolation de la variation quasi linéaire du pH en fonction de la distance de propagation dans la roche implique que le pH n'atteint sa valeur initiale (6.5) qu'à 15 m au bout de 10000 ans. La propagation de la perturbation du pH de la solution interstitielle sera donc diffusée sur 15 mètre de roche alors qu'avec des surfaces spécifiques plus élevées, le pH initial n'est atteint qu'au bout de 10 mètres de diffusion dans la roche (Figure 51).

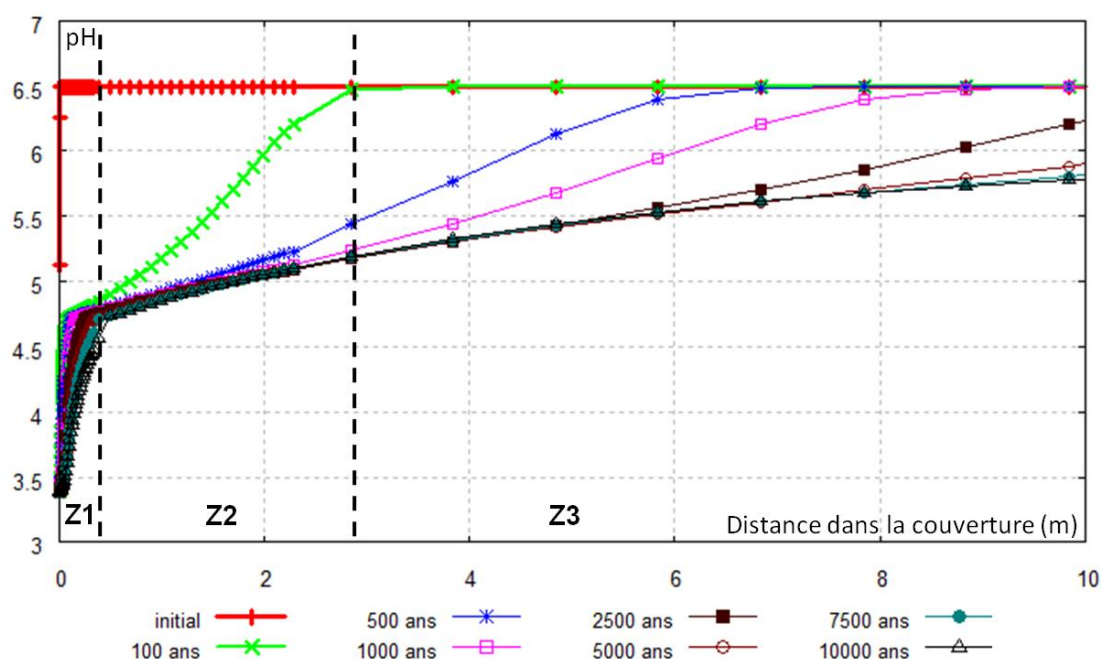


Figure 51 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : cas de diminution des surfaces spécifiques

Dans les 5 premiers centimètres, la porosité s'ouvre de 10 à 60%. La silice précipite moins et donc réduit moins significativement l'ouverture de porosité dans cette zone « Z1-a ». Puis elle s'ouvre à 20% (+10%) dans les 40 centimètres suivants, dans la zone « Z1-b ». retrouve sa valeur initiale (10%) à partir de 0,6 mètre au début de la zone « Z2 ».

L'influence de la surface spécifique sur la porosité n'est donc pas significative. La porosité n'est pas perturbée au-delà de 0,4 mètre (fin de la zone « Z1 ») avec des surfaces spécifiques 100 fois plus faibles (Figure 52).

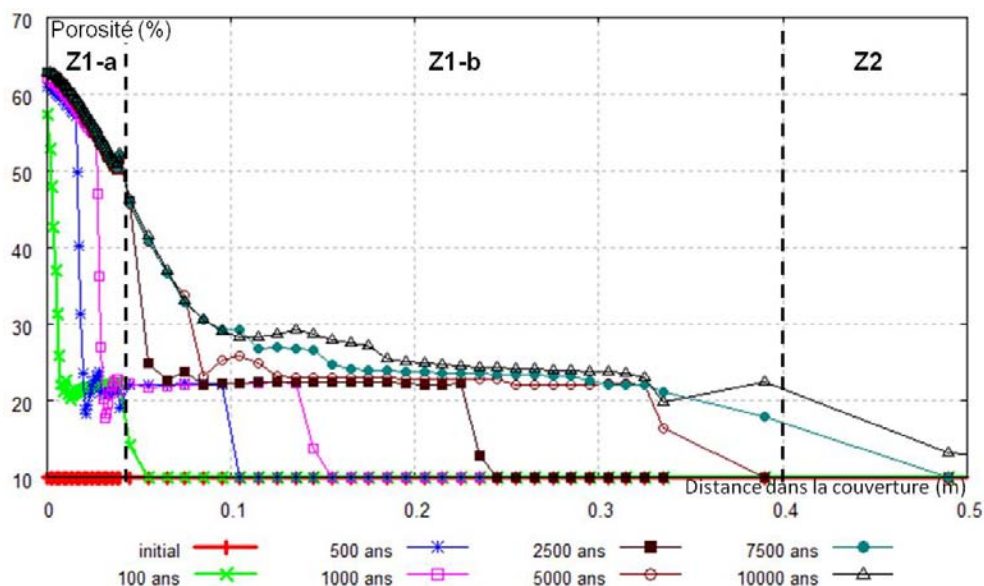


Figure 52 : Evolution de la porosité pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : diminution des surfaces spécifiques

L'évolution des minéraux carbonatés est inchangée avec cette diminution de la surface spécifique. Par contre, l'effet est plus significatif sur les minéraux argileux.

L'illite et la montmorillonite sont dissoutes sur plus courte distance (0,15m). La consommation de protons est donc moindre. Le pH remonte moins rapidement que dans le cas de surfaces spécifiques élevées considérées dans le cas de référence.

De même, le microcline et la goethite se dissolvent sur beaucoup moins de distance (0.25 m au lieu de 2.5 mètres).

Dans ce cas, l'illite ne reprécipite pas car les éléments nécessaires à sa formation ne sont plus disponibles dans les premiers centimètres (Figure 53).

La kaolinite, le quartz et la sidérite précipitent également en quantité moindre. Par contre, les beidellites précipitent toujours, dans la zone où l'illite et la montmorillonite sont dissoutes (zone « Z1-a » et début de la zone « Z1-b »).

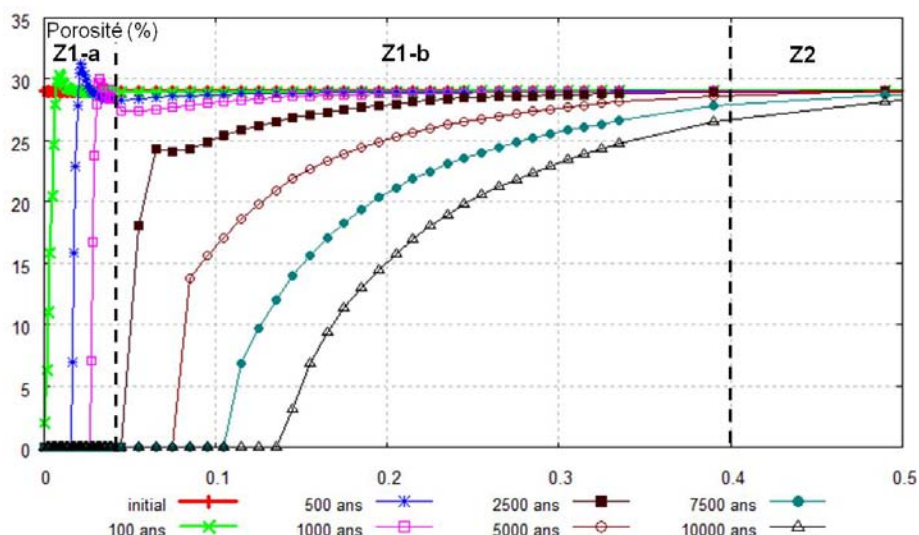


Figure 53 : Evolution de l'illite pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-Si – I80-S20 » : diminution des surfaces spécifiques

Dans le cas d'une diminution par 100 de la surface spécifique pour chaque minéral primaire, la réactivité dans les premiers centimètres est moins forte, car l'intensité de dissolution est plus faible dans cette première zone. La quantité de cations et d'anions dissous et potentiellement disponible diminue et la quantité de minéraux secondaires diminue très significativement. Mais la quantité de solide reste inchangée, donc la porosité n'évolue pas ou peu.

Dans le cas de référence, les surfaces spécifiques plus élevées impliquent au contraire une réactivité plus forte par une surface de contact solide/solution plus importante et donc une dissolution plus forte des minéraux primaires. Ces dissolutions fournissent les cations et certains anions (sulfates) nécessaires à la précipitation de phases secondaires. Le quartz, l'illite, l'anhydrite, la kaolinite, la sidérite précipitent alors très abondamment, surtout dans les premiers centimètres de la roche. Ceci provoque une diminution de l'ouverture de la porosité et une diminution de la migration du fluide réactif dans la roche.

Par contre, quelque soit la surface spécifique des minéraux primaires, les deux beidellites précipitent toujours en aussi grande quantité et avec toujours ce maximum de précipitation à 10 cm. Le contrôle n'est donc pas cinétique (dépendant de la surface spécifique) mais thermodynamique, et lié notamment à la sensibilité des données thermodynamiques disponibles pour les argiles. La transformation de montmorillonite en beidellite serait donc le mécanisme dominant de réactivité des argiles pour la limitation de l'ouverture de porosité par rapport à l'illitisation ou à la kaolinitisation.

Des calculs complémentaires réalisés sans beidellite en tant que minéral secondaire prédisent l'augmentation de précipitation de kaolinite et d'illite.

6. MODELE DE REACTIVITE D'UNE ROCHE DE COUVERTURE MARNEUSE « COUVERTURE-CC »

6.1. CONDITIONS INITIALES

Le modèle de roche considéré au chapitre précédent présente une formation argilo-gréseuse où une majorité de minéraux silicatés et argileux sont présents (35% d'argiles, 35% de quartz, 4% de feldspath-K). Une minorité de minéraux carbonatés a été intégrée (10% calcite, 3% de dolomite).

Pour juger de l'importance des minéraux argileux dans la conservation de la fonction de confinement d'une couverture, il est légitime de comparer leur comportement suivant les contextes géologiques. Le modèle de roche marneuse (argilo-carbonatée) « Couverture-CC – I80S20 conserve la même fraction argileuse en terme de quantité et de répartition d'illite et de montmorillonite-Na (Tableau 11). Seule la quantité de quartz diminue (de 35% à 5%) au profit de la calcite (de 10 à 40%).

Le rôle de la phase argileuse initiale et des minéraux argileux secondaires sur la limitation d'ouverture de porosité est alors discuté.

Tableau 11 : Composition minéralogique (% volumique) du modèle de roche de couverture marneuse étudiés en fonction de la proportion smectite/illite de son I/S

| Minéralogie | Formule structurale | Roche marneuse | |
|-----------------------------|--|---------------------------|---------------------------|
| | | Illite 80% / Smectite 20% | Illite 20% / Smectite 80% |
| Composition Illite/Smectite | | | |
| Illite-Mg | $\text{Si}_{3,4}\text{Al}_{2,35}\text{Mg}_{0,25}\text{K}_{0,85}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,29 | 0,08 |
| Montmorillonite_Na | $\text{Si}_4\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}\text{Na}_{0,33}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,06 | 0,27 |
| Interstratifié I/S | $\text{Si}_{3,565}\text{Al}_{2,15}\text{Fe}_{0,067}\text{Mg}_{0,218}\text{K}_{0,53}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | 0,00 | 0,00 |
| Quartz | SiO_2 | 0,05 | 0,05 |
| Feldspath-K | Si_3AlKO_8 | 0,04 | 0,04 |
| Calcite | CaCO_3 | 0,40 | 0,40 |
| Dolomite | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | 0,03 | 0,03 |
| Pyrite | FeS_2 | 0,02 | 0,02 |
| Goethite | $\text{FeO}(\text{OH})$ | 0,01 | 0,01 |
| Porosité | | 0,10 | 0,10 |
| Total | | 1,00 | 1,00 |

Le Tableau 12 et Tableau 13 donnent respectivement les compositions de la solution interstitielle et les compositions des solutions pour les deux scénarios considérés : un scénario de sûreté (pénalisant) et un scénario de référence (nominal). Le rapport solide/solution est donné en g.cm^{-3} .

Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions interstitielles du modèle de roche marneuse

| Caractéristiques physico-chimiques | Couverture marneuse | |
|---|---------------------------|---------------------------|
| Composition Illite - Smectite | Illite 80% / Smectite 20% | Illite 20% / Smectite 80% |
| T (°C) | 80 | 80 |
| pH | 6,5 | 6,5 |
| Eh (mV) | -181 | -181 |
| Rapport Solide/solution | 25002,19 | 25102,5 |
| Composition (mol.L⁻¹) | | |
| Al ³⁺ | 4,16E-08 | 4,16E-08 |
| HCO ₃ ⁻ | 1,23E-03 | 1,23E-03 |
| Ca ²⁺ | 2,00E-02 | 2,00E-02 |
| Cl ⁻ | 7,39E-02 | 7,39E-02 |
| Fe ²⁺ | 2,81E-06 | 2,81E-06 |
| K ⁺ | 4,81E-03 | 4,81E-03 |
| Mg ²⁺ | 5,37E-03 | 5,37E-03 |
| Na ⁺ | 3,24E-02 | 3,24E-02 |
| SO ₄ ²⁻ | 6,60E-03 | 6,60E-03 |
| H ₄ SiO _{4(aq)} | 6,77E-04 | 6,77E-04 |
| Force ionique | 1,05E-01 | 1,05E-01 |

Tableau 13 : Composition des solutions après injection de CO₂ pour le transport réactif par diffusion aqueuse dans la roche marneuse

| Scénario | Sûreté (pénalisant) | Référence (nominal) |
|---|------------------------|---|
| Interaction avec réservoir | non | équilibre avec calcite + dolomite + anhydrite |
| T (°C) | 80 | 80 |
| pH | 3,38 | 4,71 |
| Eh (mV) | 68 | -47 |
| Composition (mol.L⁻¹) | | |
| Al ³⁺ | 4,16E-08 | 3,21E-08 |
| HCO ₃ ⁻ | 1,00E+00 | 1,09E+00 |
| Ca ²⁺ | 2,00E-02 | 3,42E-02 |
| Cl ⁻ | 7,39E-02 | 7,39E-02 |
| Fe ²⁺ | 2,81E-06 | 8,94E-07 |
| K ⁺ | 4,81E-03 | 4,81E-03 |
| Mg ²⁺ | 5,37E-03 | 9,59E-03 |
| Na ⁺ | 3,24E-02 | 3,24E-02 |
| SO ₄ ²⁻ | 6,60E-03 | 5,79E-03 |
| H ₄ SiO _{4(aq)} | 6,77E-04 | 6,77E-04 |
| Force ionique | 1,06E-01 | 1,49E-01 |

6.2. RESULTATS DU CAS DE SURETE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO₂ NON TAMPONNEE ET RENOUVELEE

Dans le cas de la diffusion de la solution de réservoir non tamponnée, le pH décrit des évolutions proches de celles observées dans les zones délimitées « Z1 », « Z2 » et « Z3 » du cas de référence (Figure 54).

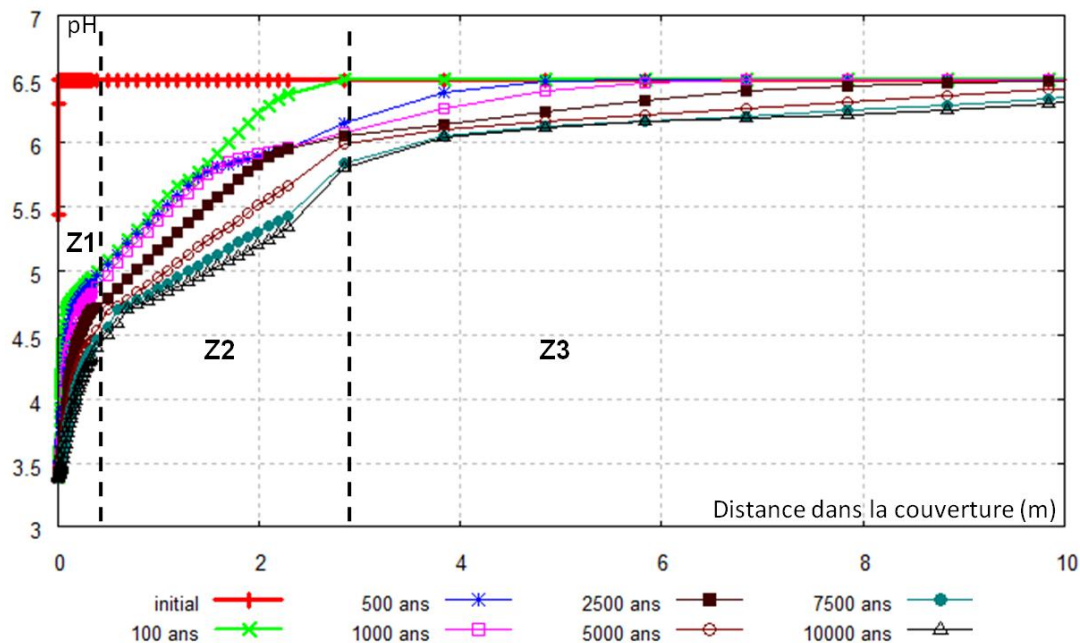


Figure 54 : Evolution du pH pendant 10 000 ans dans le modèle « Couverture-CC – I80-S20 » : identification des zones Z1, Z2 et Z3

Par contre, la minéralogie a changé en étant majoritairement carbonatée. Comme cela a été observé précédemment, la calcite et la dolomite ont des cinétiques de dissolution importantes à pH acide. Elles sont totalement dissoutes dans la zone « Z1 ». La diminution de la fraction volumique de minéraux primaires est donc plus importante que dans le cas de référence, d'où une ouverture de porosité plus importante dans la zone « Z1-a » jusqu'à 90%, puis dans la zone « Z1-b » à 50% (Figure 55). Les zones « Z2 » et « Z3 » conservent une porosité initiale de 10%, comme c'est le cas avec le modèle de roche argilo-gréseuse.

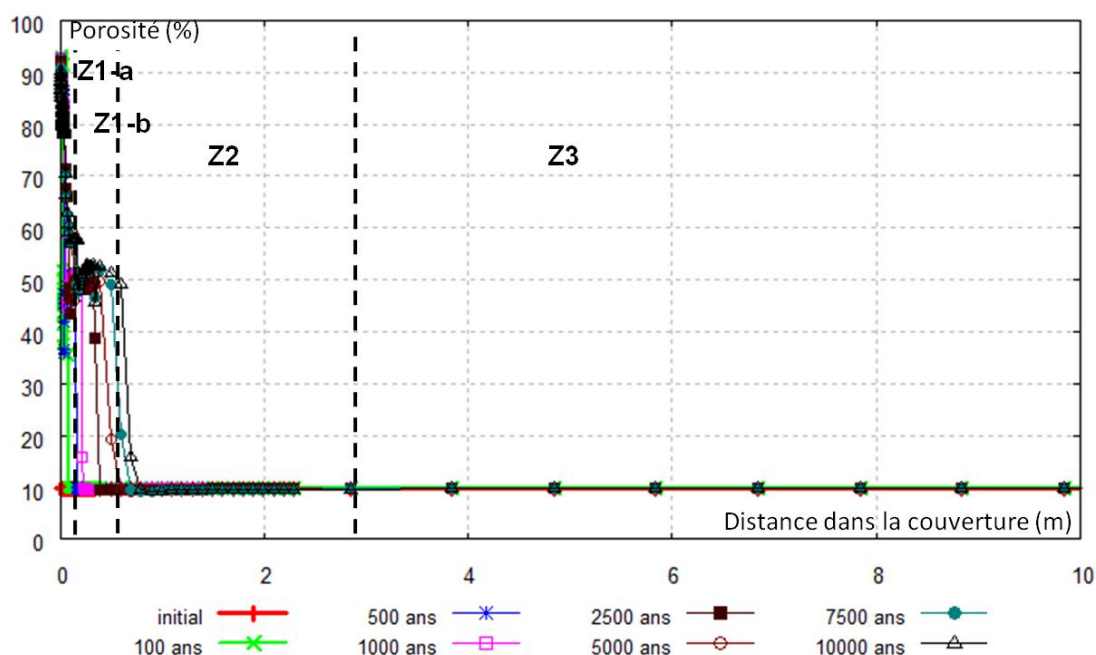


Figure 55 : Evolution de la porosité dans le cas « Couverture-CC – I80S20 »

Les autres minéraux ne montrent pas d'évolutions différentes de celles avec le modèle argilo-gréseux. La précipitation de phases siliceuses, la transformation de montmorillonite en beidellite, la kaolinitisation puis l'illitisation ont toujours lieu aux mêmes endroits dans la roche et dans les mêmes proportions. Ces néoformations étaient donc au maximum de leur capacité avec le premier modèle exposé. C'est pourquoi, avec le modèle de roche marneuse plus riche en carbonates et avec la même proportion initiale d'argiles, l'évolution de la porosité est aussi importante.

6.3. RESULTATS DU CAS DE REFERENCE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIÉE EN CO₂ ET TAMPONNÉE PAR LE RESERVOIR

Comme la roche argilo-gréseuse, la couverture marneuse a été soumise à la diffusion de la solution de réservoir équilibrée avec un assemblage minéralogique (calcite, dolomite, anhydrite) pour ce second scénario de diffusion aqueuse de CO₂.

Le pH de cette solution acidifiée et tamponnée est de 4.71 et la composition chimique (Tableau 14) reste identique à celle du chapitre précédent (Tableau 9). Le seul changement est donc la minéralogie de la couverture-CC qui possède 40% de calcite (contre 10%) et 5% de quartz (contre 35%).

Les évolutions de pH sont les mêmes que celles décrites pour le modèle argilo-gréseux avec la solution tamponnée. Après 5 000 ans, le pH est revenu à son état initial dans les premiers millimètres de la roche (Figure 56).

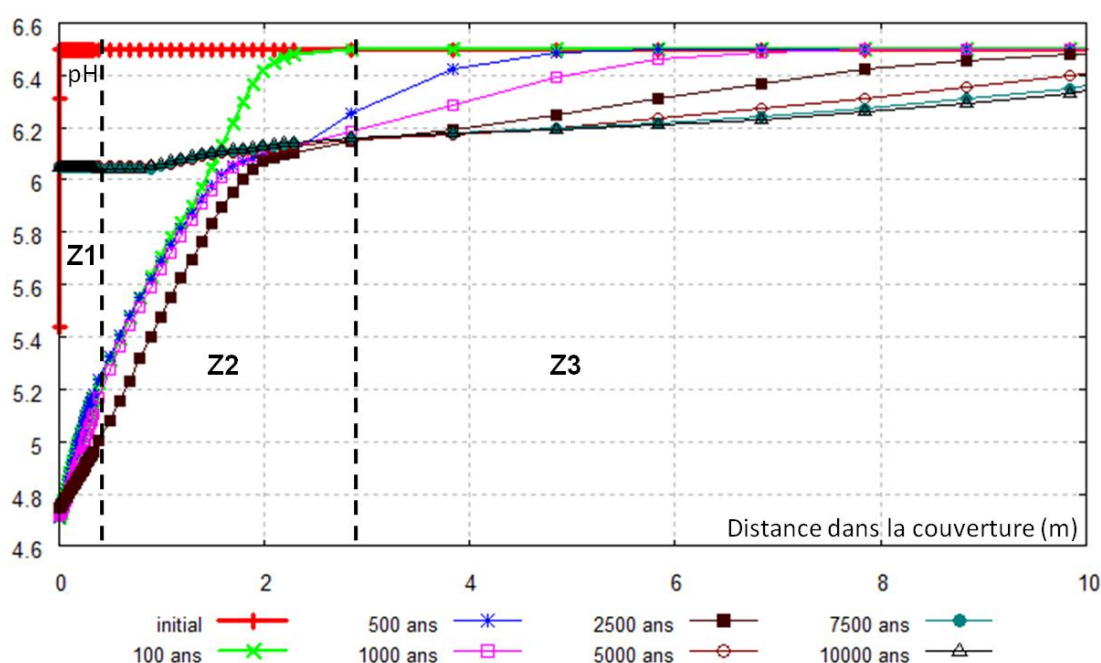


Figure 56 : Evolution du pH dans le cas « Couverture-CC – I80S20 » avec une solution de réservoir tamponnée

Comme avec le modèle argilo-gréseux avec solution de réservoir tamponnée, la porosité n'évolue quasiment pas (maximum +2% - Figure 57). La solution de réservoir étant déjà à l'équilibre avec la calcite et la dolomite, ces deux minéraux demeurent indemnes de toute altération.

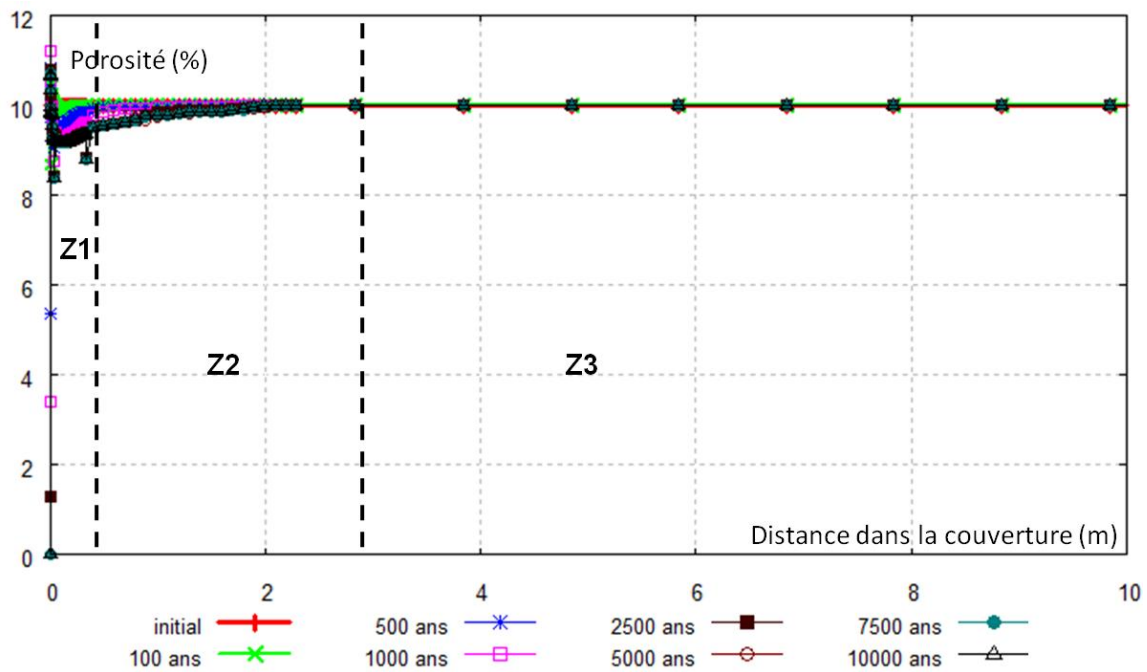


Figure 57 : Evolution de la porosité dans le cas « Couverture-CC – I80S20 » avec une solution de réservoir tamponnée

Seuls les minéraux argileux et accessoires se dissolvent et précipitent mais aucune évolution différente de celles observées avec le modèle argilo-gréseux n'a été observée.

6.4. BILAN

Dans un modèle de roche marneuse (argilo-carbonatée) et pour le scénario de sûreté pénalisant, les simulations numériques montrent que l'ouverture de porosité est plus importante qu'avec le modèle de roche argilo-gréseux. Ceci est directement lié à la dissolution des minéraux carbonatés plus abondants initialement (calcite, dolomite). Ils sont en effet totalement dissous quelque soit le modèle de roche. Ceci conduit à une ouverture de porosité plus importante (90% en « Z1-a », puis 50% en « Z1-b »). Les calculs impliquant la roche argilo-carbonatée montrent également une réactivité minéralogique se traduisant par la précipitation de minéraux argileux secondaires dans les mêmes proportions qu'avec la roche argilo-gréseuse.

Toutefois, dans le second scénario plus nominal avec migration de solution de réservoir tamponnée à pH 4,7, aucune différence significative n'est observée dans la réactivité des deux modèles de roche.

Les couvertures argilo-carbonatées n'offrent donc pas non plus cette capacité de piégeage minéral du CO₂ dans nos conditions de simulation (T, pH) comme cela est reporté par ailleurs dans la littérature (Johnson et al., 2005; Gaus et al., 2005; Xu et al., 2005; White et al., 2005; Gherardi et al., 2007). La calcite, la dolomite, la sidérite ou la dawsonite ne précipitent pas significativement dans aucun des modèles de roche de couverture considérés.

Le seul piégeage du CO₂ dans la couverture demeure physique par limitation de la migration lié à la précipitation des argiles (illite, beidellite, kaolinite) et des phases silicatées (quartz, silice).

CONCLUSION

SYNTHESE

Les modélisations réalisées dans cette partie de la thèse visent à décrire la diffusion aqueuse de CO_2 au sein de deux modèles de couvertures argileuses homogènes en conditions de stockage géologique profond à échelle métrique sur 10 000 ans. Ces simulations visent également à prédire l'évolution des propriétés des couvertures à long terme. Deux scénarios de diffusion ont été exposés : un scénario de sûreté où la solution acidifiée est non tamponnée et renouvelée ; un scénario plus nominal où la solution acidifiée est tamponnée dans le réservoir.

Les modélisations intègrent les paramètres cinétiques expérimentaux déterminés dans la Partie 2 de la thèse et simulent les chemins réactionnels identifiés sur les minéraux argileux (Partie 2) et sur les minéraux carbonatés (Partie 1). Les modélisations intégrées montrent pour la première fois le rôle respectif des minéraux argileux et carbonatés dans la conservation de la fonction de confinement de la couverture et dans le cadre du SGC.

Pour le scénario pénalisant, la perturbation prédite dans la couverture n'excède pas 3 mètres en 10 000 ans, avec une zone de forte ouverture de porosité dans les 40 premiers centimètres. Pour le scénario nominal, l'ouverture de porosité ne dépasse pas 2%.

La phase argileuse (présente à hauteur de 35% dans les deux modèles de roche) réagit, s'altère et se transforme en présence de fluide acide riche en CO_2 . La formation de smectite secondaire (beidellite) et de kaolinite dans la zone la plus exposée au fluide, puis la formation d'illite dans les niveaux supérieurs moins altérés, couplée à la précipitation de phases siliceuses, constituent trois grands chemins réactionnels qui permettent de limiter l'ouverture de porosité. Le processus d'illitisation de la montmorillonite initiale, identifié expérimentalement sur minéraux argileux purifiés (Partie 2) et roches de couverture (Partie 1), est confirmé par la modélisation sur plusieurs mètres au bout de 10 000 ans. C'est là un résultat de modélisation qui jusqu'à présent n'avait jamais été produit, et qui donne de la robustesse à l'intégration des résultats expérimentaux à long terme.

Dans la zone la plus altérée (0-40 cm), la smectite précipite sous deux formes : beidellite-Ca et beidellite-Mg, tandis que les saponites et les nontronites ne précipitent pas. Les phases argileuses trioctaédriques magnésiennes ne se forment donc pas et la montmorillonite-Na initiale est dissoute. Les beidellites sont donc les deux seules formes de smectites stables dans ce modèle. Dans cette zone de pH bas, la disponibilité importante en aluminium favorise leur formation (en accord avec Al incorporé dans le tétraèdre observé dans la Partie 2 – Chapitre 4). Si ces deux smectites ne sont pas introduites en tant que minéraux secondaires, c'est la kaolinite qui précipite en quantité plus importante (13,5% contre 5,5% dans le cas de référence) et la porosité est plus ouverte (35% contre 25%). Ce chemin réactionnel n'est pas observé dans les expériences sur roches naturelles (Partie 1), mais est retrouvé dans la littérature (Kaszuba et al., 2003 ; 2005).

La précipitation de phases siliceuses, représentées par le quartz dans nos modélisations, est aussi un mécanisme important à considérer mais qui intervient le plus dans la zone la plus réactive directement à l'interface réservoir/couverture (« Z1-a »).

De leur côté, les minéraux carbonatés se dissolvent et tamponnent l'acidité du système. Les précipitations de minéraux carbonatés secondaires n'ont pas une influence significative sur l'évolution de la porosité du système dans le scénario le plus pénalisant. Les précipitations de dolomite et sidérite ne sont pas assez conséquentes pour compenser l'ouverture de porosité, ni dans le modèle argilo-gréseux (calcite à 10%), ni dans le modèle marneux (calcite à 40%). Le piégeage minéral n'apparaît donc pas dans ces conditions de modélisation, tout comme la précipitation significative de calcite et de dawsonite.

DISCUSSION

Les modélisations intégrées réalisées dans cette thèse considèrent des minéraux primaires et secondaires identifiés expérimentalement sur deux roches argileuses de couverture : une roche argilo-gréseuse et une roche argilo-carbonatée (Partie 1). Ces minéraux primaires et secondaires sont également retrouvés dans les travaux de la littérature (Kaszuba et al., 2003 ; 2005 ; Johnson et al., 2005 ; Gaus et al., 2005 ; Xu et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007 ; Bildstein et al., 2009).

Deux scénarios de diffusion aqueuse du CO₂ ont été exposés : un scénario de sûreté où l'injection de CO₂ serait réalisée trop proche de la couverture, et un scénario de référence avec une injection au cœur du réservoir. Communément, les simulations numériques exposées décrivent la réactivité au sein des roches de couvertures homogènes au travers du scénario nominal, où la solution acidifiée est tamponnée par la minéralogie du réservoir (Johnson et al., 2005 ; Gaus et al., 2005). Xu et al. (2005) puis Gherardi et al. (2007) considèrent aussi le transport réactif par advection dans une roche de couverture fracturée.

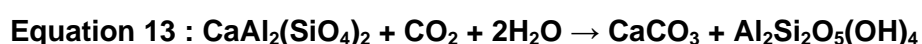
Le Tableau 14 résume les résultats des travaux antérieurs menés sur le transport réactif de CO₂ au sein de couvertures argileuses et permet notamment de comparer les conditions initiales (T, solution initiale, surface réactive, minéralogie), les précipitations et les évolutions de porosité.

Tableau 14 : Etude comparative entre les modélisations de transport réactif de CO₂ dans des couvertures argileuses de la littérature et celles de nos travaux

| Références | Sites | T (°C) | Minéraux primaires | Minéraux secondaires | Transport | Porosité | Surface réactive | Durée de modélisation (années) | Solution + CO ₂ | Code de calcul |
|-------------------------------|--------------------|--------|---|---|------------------------|--|------------------|--------------------------------|---|----------------|
| <i>Johnson et al. (2005)</i> | Sleipner (gréseux) | 37 | muscovite, chlorite-Mg, quartz, feldspath-K | Dawsonite , magnésite, kaolinite, muscovite, SiO ₂ | Diffusion Advection | 5% initiale et colmatage | NC | 20 ans puis 200 ans | Solution de réservoir + CO _{2(aq)} | NUFT |
| <i>Gaus et al. (2005)</i> | Sleipner (gréseux) | 37 | Albite/anorthite, feldspath-K, illite, calcite, clinocllore, sidérite, calcédoine, kaolinite, calcite pyrite, smectite Quartz, kaolinite, smectite-Na, albite, anorthite, feldspath-K, calcite, dolomite, illite, hématite | Calcite , kaolinite , calcédoine, dolomite, magnésite, dawsonite | Diffusion Advection | 2% initiale, faible ouverture puis colmatage | SSA/100 | 15000 ans | Solution de réservoir + CO _{2(aq)} | Phreeqc |
| <i>White et al. (2005)</i> | Colorado (gréseux) | 54 | Quartz, kaolinite, smectite-Na, albite, anorthite, feldspath-K, calcite, dolomite, illite, hématite | kaolinite , calcite , (dawsonite dans le réservoir) | Diffusion | 2% initiale | SSA/100 | 1000 ans | Solution de réservoir + CO _{2(aq)} | Chem TOUGH2 |
| <i>Xu et al. (2005)</i> | Gréseux | 75 | Quartz, kaolinite, calcite, illite, Oligoclase, feldspath-K, smectite-Na, chlorite, hématite, kérogène | Quartz, hématite, illite , pyrite, dawsonite , ankérite, albite | Diffusion Advection | 10% initiale faible ouverture puis colmatage sur 4 m | SSA/10000 | 100000 ans | Solution de réservoir + CO _{2(SC)} | Toughreact |
| <i>Gherardi et al. (2007)</i> | Italie (gréseux) | 45 | Illite, kaolinite, smectite-Na, muscovite, calcite dolomite | Calcite , dawsonite, ankérite, anhydrite, dolomite, Na-smectite | Diffusion Advection | 15 à 17% dans 1er mm puis 0% sur 1 cm | SSA/10000 | 500 ans | Solution de réservoir + CO _{2(SC)} | Toughreact |
| Cette étude | Gréseux | 80 | Illite, smectite-Na, quartz, calcite, dolomite, microcline, pyrite, goethite | Illite , quartz , beidellite-Ca , beidellite-Mg , kaolinite , sidérite, dolomite | Diffusion | 10% à 60% sur 1er cm puis 20% sur 40 cm pas de colmatage | SSA | 10000 ans | Solution de couverture + CO _{2(aq)} (pH 3,4) | Crunch |
| Cette étude | Gréseux | 80 | Illite, smectite-Na, quartz, calcite, dolomite, microcline, pyrite, goethite | Illite , quartz , beidellite-Ca , beidellite-Mg , kaolinite, sidérite, calcite , dolomite , anhydrite | Diffusion | 10% à 12% sur 1er cm puis colmatage à 9% sur 2 m | SSA | 10000 ans | Solution de réservoir + CO _{2(aq)} (pH 4,7) | Crunch |
| Cette étude | Carbonaté | 80 | Illite, smectite-Na, quartz, calcite, dolomite, microcline, pyrite, goethite | Illite , quartz , beidellite-Ca , beidellite-Mg , kaolinite , sidérite, dolomite | Diffusion | 10% à 90% sur 1er cm puis 50% sur 40 cm pas de colmatage | SSA | 10000 ans | Solution de couverture + CO _{2(aq)} (pH 3,4) | Crunch |
| Cette étude | Carbonaté | 80 | Illite, smectite-Na, quartz, calcite, dolomite, microcline, pyrite, goethite | Illite , quartz , beidellite-Ca , beidellite-Mg , kaolinite, sidérite, calcite , dolomite , anhydrite | Diffusion | 10% à 12% sur 1er cm puis colmatage à 9% sur 2 m | SSA | 10000 ans | Solution de couverture + CO _{2(aq)} (pH 4,7) | Crunch |

Dans les travaux antérieurs tant expérimentaux que de modélisation, la carbonatation est identifiée comme étant le piégeage majeur du système par précipitation de calcite, dolomite, ankérite, magnésite et dawsonite. Dans nos modélisations comme dans les expériences, les précipitations de dolomite et de calcite ont été identifiées mais ne sont pas significatives, quelque soit le scénario décrit.

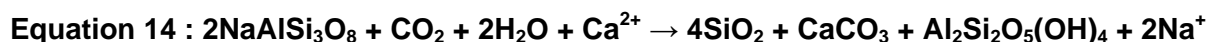
Pourtant, Gaus et al. (2005) suggèrent que ce sont les interactions géochimiques avec les aluminosilicates de la couverture qui dominent sur le long terme, c'est-à-dire sur une échelle de 10 000 ans. Ils ont également fait varier la composition en albite et en anorthite (plagioclases) de leur modèle de roche. Rappelons que ces minéraux ne sont pas présents dans nos compositions des roches de couverture utilisées en expérience et modélisation. Contrairement aux cas de modélisation réalisés ici, *i.e.*, en l'absence de plagioclase, les auteurs montrent que l'anorthite présente la plus grande réactivité face au fluide acidifié enrichi en carbonates dissous et permet la formation de calcite et de kaolinite dans les premiers centimètres (Equation 13).



Dans ce cas de figure, les minéraux carbonatés et argileux formés diminuent la porosité de la couverture et le transport de fluide réactif n'atteint que 1,5 m dans la couverture. En effet, la porosité n'augmente que dans le premier mètre de couverture par dissolution de la calcite et de l'anorthite. Puis la porosité diminue au maximum de 2,8% (par rapport à la porosité initiale) dans les 5 mètres suivants, ce qui provoque un retard de diffusion.

Même si une grande quantité d'anorthite est attaquée, la couverture remplit correctement son rôle de confinement de CO_2 et conserve son intégrité grâce notamment au phénomène rétroactif de colmatage par précipitation de carbonates, d'argiles et de quartz.

Par contre, lorsque les plagioclases de la couverture sont majoritairement composés d'albite, la réactivité est moins importante que précédemment. Dans les premiers centimètres de la roche, il y a formation de calcédoine (fort pouvoir de colmatage), de calcite et de kaolinite en quantités moindres (Equation 14).



Dans ce cas, les minéraux formés en moindres quantités n'ont pratiquement aucun effet sur la variation de porosité avec une variation maximum de 0,05%. Le retard à la diffusion du fluide est donc quasiment nul et l'impact du CO_2 est identifié jusqu'à 8 mètres dans la couverture.

Dans les travaux de Gherardi et al. (2007), les ions H^+ et Ca^{2+} en solution, après la dissolution du $\text{CO}_{2(g)}$ et de la calcite, diffusent dans la couverture et permettent la reprécipitation de calcite près de l'interface avec fermeture de la porosité. Les réactions géochimiques concernant les autres minéraux de la couverture sont beaucoup moins significatives et ne modifient pas la porosité.

Les études de modélisations de Xu et al. (2005), Johnson et al. (2005) et White et al. (2005) prédisent également le piégeage minéral à long terme du CO_2 par précipitation majoritaire de calcite et de dawsonite (liée à l'apport en sodium du réservoir). Mais globalement, quelle que soit l'étude, l'impact du CO_2 sur l'ouverture de porosité est très faible (+ 2 à 5%) et tend même, la plupart du temps, à la fermer (Johnson et al., 2005).

En ce qui concerne la fraction argileuse, Johnson et al. (2005) et White et al. (2005) prédisent la précipitation de kaolinite secondaire. L'illitisation de la montmorillonite par dissolution du microcline (feldspath-K) décrite dans nos modélisations n'est pas prédite dans la littérature en conditions de SGC. Par contre, la précipitation de muscovite liée à la dissolution de la chlorite-Mg et de feldspath-K est simulée (Johnson et al., 2005), ainsi que la précipitation d'illite (+25% sur les 50 premiers centimètres) liée à la dissolution d'oligoclase

et de feldspath-K (Xu et al., 2005). Nos travaux de modélisations présentent l'originalité de considérer les minéraux argileux comme espèces centrales de la réactivité géochimique de la couverture. Nous montrons aussi dans les deux scénarios étudiés que le CO₂ n'est pas piégé sous forme minérale (carbonates, dawsonite) mais physique par rétroaction sur la migration, liée à la précipitation d'argiles et de silicates.

La température de 80°C ainsi que les surfaces spécifiques utilisées dans nos modélisations (SSA 100 à 1000 fois supérieures pour les minéraux argileux primaires) peuvent expliquer ces différences de réactivité avec, dans un premier temps, la dissolution totale de la smectite et de l'illite initiales, puis, dans un second temps, la précipitation de beidellite, kaolinite puis d'illite, aux dépens de phases carbonatées.

Lors des modélisations, nous nous sommes aussi heurtés aux problèmes de disponibilité de données thermodynamiques et cinétiques représentatives des différentes phases argileuses. Les minéraux argileux disponibles dans la base de données Thermoddem ont été intégrés en tant que minéraux secondaires (beidellites, nontronites, saponites, chlorites) lors des premières itérations pour considérer l'ensemble des chemins réactionnels potentiels. Les précipitations d'illite et de kaolinite ont été simulées en accord avec les résultats expérimentaux. Par contre, les précipitations de beidellites Ca et Mg ont uniquement été prédites par la modélisation à grande échelle. Elles précipitent au détriment de plus de kaolinite et d'illite. Cette problématique des bases de données reste donc entière mais une avancée notable a été réalisée sur les fractions argileuses lors de cette thèse.

Dans nos modélisations du cas de sûreté pénalisant (solution de réservoir non tamponnée à pH 3,4), ce piégeage minéral n'est pas simulé. Mais il est prédit, en faible quantité cependant, avec l'illitisation, pour le scénario de migration d'une solution de réservoir tamponnée (pH 4,7), avec la précipitation de dolomite et de calcite (mais pas de dawsonite). La porosité n'évolue alors que de quelques % (ouverture puis colmatage) dans les premiers décimètres de roche.

CONCLUSION GENERALE

SYNTHESE

Les travaux de cette thèse permettent d'avoir une vision multi-échelle de l'évolution de roches de couvertures argileuses complexes impliquées dans un système de stockage géologique du CO₂ (SGC). La stratégie mise en œuvre depuis l'échelle expérimentale sur phases purifiées jusqu'à la modélisation intégrative à grandes échelles de temps (10 000 ans) et d'espace (échelle métrique) nous a permis d'identifier certains processus géochimiques prépondérants, d'afficher leur cohérence entre expérimentation et modélisation et de souligner leur impact opérationnel. Ils permettent en effet de proposer un modèle réactionnel intégrant l'impact sur les propriétés géochimiques et hydrogéologiques lié à l'injection de CO₂.

Plus fondamentalement, ces travaux apportent de nouveaux paramètres quantitatifs (cinétiques) et mettent en évidence de nouvelles transformations structurales (illitisation en milieu acide). Plus largement, cette étude contribue à l'acquisition de données qualitatives (réactivité de roches argileuses à long terme) et quantitatives (distance de pénétration du CO₂ dans la formation de couverture) répondant ainsi à une partie de l'évaluation générale de performance et de sûreté du SGC.

Les expériences de réactivité sur roches totales montrent que le principal effet du CO_{2(SC)} est l'acidification de la solution. Celle-ci entraîne une déstabilisation majoritaire des phases minérales carbonatées initiales. La réactivité des minéraux argileux au sein des roches brutes est plus lente et moins marquée. Le processus d'illitisation de l'I/S en milieu acide est amorcé lorsqu'une source de potassium est disponible (dissolution du feldspath-K).

Les minéraux carbonatés initiaux substitués en fer (dolomite ferrifère) se dissolvent abondamment, ainsi que la calcite, alors que les minéraux substitués en Mg sont plus stables (dolomite, calcite-Mg). La dissolution de ces minéraux intervient directement sur le contrôle du pH du système. La précipitation prioritaire de dolomite est observée, ce qui indiquerait la plus grande stabilité thermodynamique des minéraux carbonatés magnésiens dans les conditions expérimentales.

Les expériences de réactivité sur les deux minéraux argileux purifiés en conditions de SGC ont été réalisées avec un dispositif original comprenant, entre autres, une "cage à argile", et démontrent un processus réactionnel spécifique d'illitisation en milieu acide. Ceci confirme les amorces de formation d'illite observées sur roches totales en conditions de SGC. Les formations d'illite à partir d'un interstratifié illite/smectite, et d'un intermédiaire réactionnel smectitique riche en potassium à partir d'une montmorillonite-Na nécessitent également une source de potassium et d'aluminium dans le système (dissolution de feldspath-K). La précipitation de nodules siliceux est aussi observée.

Ces réactions couplées sont reproduites par la modélisation. Le calage du modèle de réactivité sur les observations expérimentales (pH et [SiO₂]_{tot}, R_{Si}) permet de valider les données thermodynamiques et cinétiques déterminées ou choisies pour la smectite. Ces données sont ensuite utilisées pour les calculs intégrés de la modélisation numérique à plus grande échelle spatio-temporelle. Pour l'interstratifié illite/smectite, la création d'une solution solide sera nécessaire dans de futurs travaux, ainsi que l'introduction de données thermodynamiques spécifiques et réalistes de ce minéral complexe.

La modélisation intégrative du transport réactif au sein de roches de couvertures a permis de confirmer, de quantifier et de hiérarchiser, sur le long terme, les réactions géochimiques observées, sur le court terme, dans les expériences sur phases argileuses purifiées et sur roches argileuses brutes. Ce travail de modélisation 1-D de diffusion aqueuse du CO₂ dans deux modèles de couverture (argilo-gréseuse et argilo-carbonatée) a montré que la roche scellante n'est altérée que sur les 3 premiers mètres, avec une ouverture de porosité maximale de + 50 % dans les 40 premiers centimètres dans le scénario le plus pénalisant (interaction avec un fluide à pH 3,4 renouvelé pendant 10 000 ans).

En outre, les résultats de modélisation montrent que la dissolution des minéraux carbonatés permet de tamponner partiellement l'attaque acide du fluide enrichi en CO₂. Cependant, l'originalité de cette étude repose sur l'intégration dans un modèle de réactivité d'un nouveau chemin réactionnel d'illitisation en milieu acide mettant en jeu les minéraux argileux et jouant un rôle fondamental de la fonction de barrière chimique.

Les réactions de transformation de montmorillonite en beidellite, de kaolinisation et d'illitisation se présentent comme étant les phénomènes majeurs de limitation d'ouverture de la porosité lors de l'altération géochimique due à l'interaction de CO₂ avec des roches argileuses. Lorsque la beidellite n'est pas autorisée à précipiter, c'est la précipitation de kaolinite et d'illite qui augmente. La précipitation de phases siliceuses dans les premiers centimètres de la roche est aussi un facteur important qui permet de limiter l'ouverture la porosité.

L'ensemble de la réactivité des roches de couvertures souligne certains chemins réactionnels susceptibles d'avoir un impact direct en termes opérationnels, à savoir sur la cohésion mécanique des roches et leur stabilité géochimique.

Sur le court terme (période d'injection), l'altération des ciments carbonatés est susceptible d'ouvrir la porosité de la roche et de créer d'éventuels chemins préférentiels pour l'écoulement du fluide réactif. De plus, ceci est à même d'altérer la structure de la roche et sa tenue mécanique.

Sur le moyen et long terme (période de sûreté), l'altération des phases argileuses, notamment au travers du processus d'illitisation, réduit significativement le volume d'occupation de la fraction argileuse. La réaction globale d'illitisation s'accompagne de précipitation de silice. L'ouverture finale de porosité consécutive au processus d'illitisation résulte du bilan entre ces deux termes réactionnels.

Sur le court, moyen et long terme, le moteur de la réactivité géochimique est l'acidité du système. Dans un scénario de sûreté pénalisant (diffusion d'une solution renouvelée à pH 3,4 pendant 10 000 ans), la couverture argileuse homogène est fortement altérée sur les premiers centimètres de roche (ouverture de porosité de 10 à 60%), puis altérée plus modérément sur les 40 cm suivants (limitation de l'ouverture de porosité de 10 à 20% par illitisation). La roche de couverture, qui peut mesurer plusieurs centaines de mètres, remplit donc bien ses fonctions de scellement du CO₂ dans le réservoir, sous réserve d'une injection de CO₂ en deçà de la pression d'entrée capillaire.

Dans un scénario de référence (migration d'une solution à pH 4,7 pendant 10 000 ans), la porosité n'est que peu perturbée (ouverture de 2% sur le 1^{er} cm de roche puis colmatage à 1% sur les 40 cm suivants), les fonctions de confinement et de scellement sont alors complètement remplies par la couverture.

Ces travaux de thèse s'inscrivent directement dans la démarche globale d'évaluation de performance et de sûreté, en fournissant des données quantitatives et qualitatives sur l'évolution des propriétés de la couverture en conditions de SGC. En considérant donc une couverture homogène (sans fissure, fracture, hétérogénéité de composition) et continue à l'échelle du modèle local, le stockage géologique de CO₂ s'avère performant et sûr du point de vue géochimique.

La démarche, les résultats, les interprétations, les lacunes de données et les interrogations exposés lors de cette étude montrent la complexité pour une étude exhaustive du système Couverture/CO₂/solution saline au niveau géochimique. La difficulté de modélisation et d'intégration des résultats expérimentaux sur des grandes échelles de temps et d'espace représentatives pour un stockage performant et sûr à long terme, demeure aussi un défi scientifique et technologique pour les travaux de recherche actuels et futurs.

L'évaluation de performance et de sûreté d'un site potentiel de stockage géologique de CO₂ doit donc à tout prix prendre en compte ces difficultés de R&D, afin de faire du stockage géologique de CO₂ une solution industrielle efficace et réelle face aux émissions croissantes de CO₂ vers l'atmosphère et à la perturbation générale du cycle mondial du carbone.

PERSPECTIVES

Cette thèse a permis de démontrer la pertinence d'une approche intégrée multi-échelle de temps et d'espace en combinant expérience, analogue naturel et modélisation dans la description globale de la réactivité d'un site de SGC. Ces travaux permettent une hiérarchisation des processus réactionnels en termes d'impact sur la performance et la sûreté du stockage en considérant notamment l'importance de la composition en minéraux argileux de ces formations de scellement.

L'ILLITISATION EN MILIEU ACIDE

Un processus d'illitisation en milieu acide est proposé pour la première fois suite aux résultats expérimentaux de réactivité d'un interstratifié illite/smectite et d'une smectite en conditions de SGC (T, salinité, pH). Cependant, les quantités d'illite ou de phase intermédiaire illitique demeurent assez faibles et trop sensibles pour pouvoir, respectivement, réaliser un bilan de masse juste de ce processus et décrire plus précisément la précipitation d'illite. Ceci supporte de futurs développements en géochimie fondamentale des argiles, notamment vis-à-vis du rôle du proton.

Des expériences complémentaires où la durée de réaction et la disponibilité de potassium et d'aluminium (par dissolution du feldspath-K) seraient augmentées, favoriseraient l'illitisation. D'autre part, un suivi du pH in-situ permettrait de comprendre plus précisément le rôle du proton dans ce processus, et notamment décrire plus clairement son intégration dans le réseau cristallin des argiles, les couches octaédriques et la déstabilisation consécutive des feuillets.

Au niveau de la modélisation, des minéraux plus proches de la réalité expérimentale doivent être intégrés aux bases de données thermodynamiques et cinétiques pour pouvoir simuler le processus d'illitisation en milieu acide. Les variations de teneurs en Si, Al et K sont alors centrales dans ce processus.

Le modèle d'intégration d'un I/S (solution solide, phase à part entière) dans les codes de calculs reste un problème ouvert, comme le montrent les travaux de Meunier et Velde (1989), Cuadros et Linares (1996), Blanc et al. (2007) et Nourtier-Mazauric et al. (2005).

VERS UNE MODELISATION INTEGREE « CHIMIE-TRANSPORT » PLUS REALISTE

Suite aux résultats des scénarios de transport réactif de CO₂ au sein des couvertures argileuses, présentés dans cette thèse, l'aspect géochimique a été bien traité dans le cas d'une couverture homogène et continue régionalement. Pour une évaluation de performance et de sûreté complète, des scénarios de couvertures présentant des réseaux de fissures et de fractures, des hétérogénéités de composition devront également être pris en compte.

D'autre part, seul le transport diffusif est traité dans nos modélisations. Un transport advectif peut aussi être introduit notamment dans un cas fracturé (Gherardi et al., 2007), ou dans le cas d'une injection de CO₂ provoquant une percée capillaire dans la roche de couverture.

Enfin, la migration du CO₂ est considéré monophasique dans nos travaux, avec du CO₂ totalement dissous dans la solution (CO_{2(aq)}). Or, nous avons vu expérimentalement que dans les conditions de pression et de température, il est à l'état supercritique (CO_{2(SC)}). Des modélisations du transport réactif de CO₂ en milieu diphasique (CO_{2(aq)}/CO_{2(SC)}) sont donc

nécessaires pour s'approcher au mieux de la réalité. Un outil de modélisation comme Toughreact permettrait cette étude complémentaire (Xu et al., 2005 ; Gherardi et al., 2007), en considérant également l'effet déshydratant joué par le CO₂ supercritique (Xu et al., 2006).

Afin d'évaluer le devenir du système de SGC à grande échelle (bassin sédimentaire à 10 000 ans), la modélisation intégrée devra s'appuyer sur les caractérisations d'analogues naturels, comme les sites de paléocirculations et de circulations de CO₂ sur le Plateau du Colorado (Haszeldine et al., 2005 ; Blanchet et al., 2008), qui sont des points de vérification à long terme des résultats prédits par les codes de calculs.

INTEGRATION DE LA PROBLEMATIQUE DE TRANSPORT REACTIF DE CO₂ DANS LA REALITE GEOMECHANIQUE ET BIOGEOCHIMIQUE DU SYSTEME REEL DE STOCKAGE

Les travaux expérimentaux et de modélisation présentés dans la thèse n'offrent qu'une vision partielle de la complexité du comportement des couvertures et du système Eau/Roche/Fluide lors de l'injection de CO₂ et sur le long terme. Lors de la phase de pré-injection, de nombreuses études complémentaires au niveau géochimique, biogéochimique, géomécanique, hydrogéologique doivent être agrégées, couplées pour enfin être intégrées au document final d'évaluation de performance et de sûreté d'un site de stockage

Dans un réservoir réel, des hétérogénéités de composition sont également retrouvées. L'étude de De Lima et al. (2009) montrent que le réservoir potentiel de SGC du Paraná présente des niveaux stratigraphiques riches en interstratifiés illite/smectite, en smectites, en kaolinite, notamment dans les niveaux de charbon.

Les résultats de thèse sont donc applicables pour l'étude de la réactivité des niveaux argileux lors de l'étude des hétérogénéités des réservoirs.

D'autre part, l'**activité microbienne** est à l'origine de divers processus géochimiques comme la biominéralisation. Malgré le stress lié à l'injection de CO₂, des microorganismes seraient susceptibles de coloniser l'environnement de réservoir, notamment dans les réservoirs de pétrole épuisés particulièrement riches en matière organique. Dans les environnements géothermaux, des colonies bactériennes sont bien adaptées aux conditions physiques (pression, température) et chimiques (acidité) et peuvent se développer dans les réseaux de porosité néoformés (Mauclaire et al., 2007). Cependant, leur développement nécessite l'**apport de nutriments indispensables** à leur croissance et leur survie dans ces environnements profonds.

Une des réactions possibles dans l'environnement de réservoir est la **réduction des sulfates** en sulfures. Lors de l'injection, Emberley et al., 2005 notent une diminution des ions sulfates au profit de l'augmentation d'ions sulfures en solution. L'arrivée de CO₂ pourrait être à l'origine d'une augmentation de l'activité des bactéries sulfato-réductrices.

Les ligands réactionnels, et plus particulièrement les ligands organiques, ont encore un rôle prépondérant dans la précipitation des minéraux argileux (Stumm, 1992). Dans les travaux de Golubev et al. (2006) sur la dissolution des smectites, les auteurs font aussi varier les concentrations en ligands organiques susceptibles d'être synthétisés par les microorganismes du sol (acétate, oxalate, citrate, ...). Ils notent une **augmentation significative de la vitesse de dissolution des smectites** (d'un facteur 3) dans le cas de fortes concentrations en **ligands organiques** (0,01 à 0,1 M). Alors que, pour les aluminosilicates classiques, des concentrations de ligands organiques beaucoup plus faibles suffisent à influencer sur leur cinétique de dissolution. Les ligands organiques synthétisés par la vie microbienne n'auraient donc que peu d'effet sur les minéraux argileux gonflants dans les intervalles de concentrations naturellement rencontrés.

Dans le cadre plus général de l'étude des microorganismes en présence de minéraux silicatés, Rogers & Bennett (1998) et Rogers & Bennett (2004) montrent que l'**apport de nutriments** Fe et P issus de la dissolution de silicates et de phosphates permet le développement de microorganismes spécifiques à ces éléments, la production de ligands organiques synthétisés et donc un effet direct sur l'augmentation de la dissolution des silicates (riches en Fe et P) concernés.

D'autre part, le $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ peut compromettre le développement bactérien. Ce fluide possède en effet de bonnes capacités de solvant et s'avère agressif pour les membranes biologiques. Par contre, les minéraux sont peu solubles dans le $\text{CO}_{2(\text{SC})}$. Ils peuvent donc être « **stérilisés** » **par ce fluide** lors de la migration de la bulle de CO_2 supercritique dans le réservoir en détruisant toute vie microbienne, comme c'est le cas dans son utilisation industrielle ou dans le milieu hospitalier.

Par ailleurs, comme c'est le cas des argiles (Busch et al., 2008), la **matière organique** présente initialement dans le réservoir possède une **capacité de sorption du $\text{CO}_{2(\text{SC})}$** (IPCC, 2005). Plus largement, les phases d'hydrocarbures (huile ou gaz) vont aussi avoir un impact sur la migration de CO_2 et son piégeage potentiel. Cependant, les simulations de réservoir ne considèrent pas encore ces phases dans le bilan des processus géochimiques lors du stockage de CO_2 .

La majorité des sites de stockage est actuellement réalisée au sein de réservoirs d'hydrocarbures en production (Weyburn-Canada) ou dits « épuisés ». Ces réservoirs contiennent toujours des phases huileuses et gazeuses qui être intégrées aux systèmes géochimiques étudiés (intégration de kérogène dans Xu et al. (2005)). En effet, elles seront le siège de phénomènes biogéochimiques complexes (sorption de CO_2 et de protons, sorption d'éléments, influence sur le redox, activité microbienne).

Enfin, une des problématiques majeures pour l'étude biogéochimique de l'évolution d'un site de stockage est aussi la composition du fluide injecté. Les impuretés présentes à l'issue de l'étape de captage peuvent considérablement modifier le système géochimique initialement modélisé. Les travaux expérimentaux conduits sur l'impact de l'injection de gaz acides et réducteurs (H_2S , NO_x , SO_x , O_2 , benzène) montrent un bouleversement des conditions redox au sein du réservoir (Jacquemet 2006). De plus, en cas de migration vers des niveaux d'aquifères d'eau douce, certaines de ces impuretés peuvent s'avérer toxiques pour l'Homme et l'Environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- ALTANER, S. P. (1986). Comparison of Rates of Smectite Illitization with Rates of K-Feldspar Dissolution. *Clays and Clay Minerals* **34**(5), 608-611.
- ALTANER, S. P. & BETHKE, C. M. (1988). Interlayer Order in Illite Smectite. *American Mineralogist* **73**(7-8), 766-774.
- ALTANER, S. P. & YLAGAN, R. F. (1997). Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals* **45**(4), 517-533.
- ALTIN, O. OZBELGE, H. O. & DOGU, T. (1999). Effect of pH in an Aqueous Medium on the Surface Area, Pore Size Distribution, Density, and Porosity of Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* **217**(1), 19-27.
- AMRAM, K. & GANOR, J. (2005). The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(10), 2535-2546.
- AMRHEIN, C. & SUAREZ, D. L. (1988). The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(12), 2785-2793.
- ANDRA. 2005. Evaluation of the feasibility of a geological repository in argillaceous formation. An English synthesis. *Dossier ANDRA 2005*. 241 p. (available online: <http://www.andra.fr/download/andra-international-en/document/editions/266va.pdf>).
- ANDRE, L. AUDIGANE, P. AZAROUAL, M. & MENJOZ, A. (2007). Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management* **48**(6), 1782-1797.
- ARMITAGE, P. FAULKNER, D. WORDEN, R. & ILLIFE, J. (2007). Caprock effects of geological sequestration of carbon dioxide. *Geophysical Research Abstracts* **8**(08622).
- AUDIGANE, P. GAUS, I. CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. PRUESS, K. & XU, T. (2007). Two-dimensional reactive transport modeling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. *American Journal of Science* **307**, 974-1008.
- AZAROUAL M., FOUILLAC C., MATRAY J.M. 1997. Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, II Activity of aqueous silica and solid silica in deep solutions from the sedimentary Paris basin. *Chemical Geology* **140**, 167-179.
- BACHU, S. GUNTER, W. D. & PERKINS, E. H. (1994). Aquifer disposal of CO₂: Hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management* **35**(4), 269-279.
- BANFIELD J.F. ET EGGLETON R.A., 1990. Analytical transmission microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays & Miner.*, **38**, 77-89.
- BARBERI, F. CARAPEZZA, M. L. RANALDI, M. & TARCHINI, L. (2007). Gas blowout from shallow boreholes at Fiumicino (Rome): Induced hazard and evidence of deep CO₂ degassing on the Tyrrhenian margin of Central Italy. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **165**(1-2), 17-31.
- BAUER, A. & BERGER, G. (1998). Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80°C. *Applied Geochemistry* **13**(7), 905-916.
- BEAUCAIRE, C. MICHELOT, J. L. SAVOYE, S. & CABRERA, J. (2008). Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry* **23**(8), 2182-2197.
- BEER, J. J. (2005). *Sequence stratigraphy of fluvial and lacustrine deposits in the lower part of the Chinle Formation, South Central Utah, United States: Paleoclimatic and Tectonic implications* University of Minnesota.
- BELL, T. E. (1986). Microstructure in Mixed-Layer Illite Smectite and Its Relationship to the Reaction of Smectite to Illite. *Clays and Clay Minerals* **34**(2), 146-154.
- BÉNÉZETH, P. PALMER, D. A. ANOVITZ, L. M. & HORITA, J. (2007). Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(18), 4438-4455.
- BERG, A. & BANWART, S. A. (2000). Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chemical Geology* **163**(1-4), 25-42.

- BERGAYA, F. & LAGALY, G. (2001). Surface modification of clay minerals. *Applied Clay Science* **19**(1-6), 1-3.
- BERNER, R. A. (1992). Weathering, plants, and the long-term carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**(8), 3225-3231.
- BERTIER, P. SWENNEN, R. LAENEN, B. LAGROU, D. & DREESSEN, R. (2006). Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *Journal of Geochemical Exploration* **89**(1-3), 10-14.
- BETHKE, C. M. VERGO, N. & ALTANER, S. P. (1986). Pathways of Smectite Illitization. *Clays and Clay Minerals* **34**(2), 125-135.
- BICKMORE, B. R. BOSBACH, D. HOCELLA, M. F. CHARLET, L. & RUFE, E. (2001). In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms. *American Mineralogist* **86**(4), 411-423.
- BILDSTEIN O., KERVÉVAN C., LAGNEAU V., DELAPLACE P., CRÉDOZ A., AUDIGANE P., PERFETTI E. , JULLIEN M. 2010. Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment . Oil and Gas Science and Technology.
- BILDSTEIN, O. CREDOZ, A. GENIAUT, G. JULLIEN, M. LILLO, M. PETRONIN, J.-C. POZO, C. & RAYNAL, J. (2007). Géocarbonate-intégrité : études des interactions fluide-roche et intégration des mécanismes pour l'évaluation du confinement des couvertures. (Ed N. t. NT-2007-035): CEA.
- BILDSTEIN, O. JULLIEN, M. CRÉDOZ, A. & GARNIER, J. (2009). Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia* **1**(1), 3237-3244.
- BILDSTEIN, O. TROTIGNON, L. PERRONNET, M. & JULLIEN, M. (2006). Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **31**(10-14), 618-625.
- BISCHOF, G. (1863). *Lehrbuch der Chemischen und Physikalischen Geologi*. Bonn: Adolf Marus.
- BISH, D. L. WILLIAM CAREY, J. VANIMAN, D. T. & CHIPERA, S. J. (2003). Stability of hydrous minerals on the martian surface. *Icarus* **164**(1), 96-103.
- BLANC, P. BIEBER, A. FRITZ, B. & DUPLAY, J. (1997a). A short range interaction model applied to illite/smectite mixed-layer minerals. *Physics and Chemistry of Minerals* **24**, 574-581.
- BLANC, P. FRITZ, B. & DUPLAY, J. (1997b). Prise en compte de l'ordre à courte distance dans un modèle de solution solide illite/smectite. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **325**(8), 553-558.
- BLANCHET, B. (2008). Mineralogical reaction paths in geological units during storage of CO₂ : Example of the natural analog of the Moab region , Utah. In *CMS Clay Gumbo* (Ed ACS), New Orleans.
- BLUM, A. E. & LASAGA, A. C. (1991). The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(8), 2193-2201.
- BRADBURY, M. H. & BAEYENS, B. (2005). Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(17), 4187-4197.
- BRADBURY, M. H. & BAEYENS, B. (2009). Sorption modelling on illite. Part II: Actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(4), 1004-1013.
- BRADY, P. V. & WALTHER, J. V. (1989). Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(11), 2823-2830.
- BRANDT, F. BOSBACH, D. KRAWCZYK-BARSCH, E. ARNOLD, T. & BERNHARD, G. (2003). Chlorite dissolution in the acid pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(8), 1451-1461.

- BROMHAL, G. S. FERER, M. & SMITH, D. H. (2006). Simulating Vertical Migration of CO₂ from a Geologic Sequestration Site. In *Fall Meeting 2005* (Ed A. G. Union).
- BUSCH, A. ALLES, S. GENSTERBLUM, Y. PRINZ, D. DEWHURST, D. N. RAVEN, M. D. STANJEK, H. & KROOSS, B. M. (2008). Carbon dioxide storage potential of shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2**(3), 297-308.
- CAMA, J. & GANOR, J. (2006). The effects of organic acids on the dissolution of silicate minerals: A case study of oxalate catalysis of kaolinite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(9), 2191-2209.
- CAMA, J. GANOR, J. AYORA, C. & LASAGA, C. A. (2000). Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(15), 2701-2717.
- CAMA, J. GANOR, J. & LASAGA, A. C. (1994). The kinetics of smectite dissolution. *Mineralogical magazine* **58**(A), 140-141.
- CAMA, J. METZ, V. & GANOR, J. (2002). The effect of pH and temperature on kaolinite dissolution rate under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(22), 3913-3926.
- CARROLL, S. A. & KNAUSS, K. G. (2005). Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chemical Geology* **217**(3-4), 213-225.
- CASES J.M. 2007. « Utiliser les argiles au quotidien: pourquoi ? ». Open conference. 3rd International Meeting on Clay in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement. 17-20 September, Lille (France).
- CAVANAGH, A. WILKINSON, M. & HASZELDINE, S. (2006). CO₂ Sequestration Site Performance: Processes of Storage Seal Failure and Overburden Migration. In *Fall Meeting*: AGU.
- CAWLEY, S. J. SAUNDERS, M. R. LE GALLO, Y. CARPENTIER, B. HOLLOWAY, S. KIRBY, G. A. BENNISON, T. WICKENS, L. WIKRAMARATNA, R. BIDSTRUP, T. ARKLEY, S. L. B. BROWNE, M. A. E. & KETZER, J. M. (2005). The Ncgas Project--Assessing the Potential for Eor and CO₂ Storage at the Forties Oilfield, Offshore UK. In *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations* pp. 713-750. Amsterdam: Elsevier Science.
- CHAMBERLIN, T. C. (1899). An attempt to frame a working hypothesis of the cause of glacial periods on an atmospheric basis. *Journal of Geology* **7**, 545-584.
- CHIQUET, P. DARIDON, J.-L. BROSETA, D. & THIBEAU, S. (2007). CO₂/water interfacial tensions under pressure and temperature conditions of CO₂ geological storage. *Energy Conversion and Management* **48**(3), 736-744.
- CLARET F. 2001. Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1. 160 p.
- CREDOZ, A. BILDSTEIN, O. JULLIEN, M. RAYNAL, J. PÉTRONIN, J.-C. LILLO, M. POZO, C. & GENIAUT, G. (2009). Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. *Energy Procedia* **1**(1), 3445-3452.
- CUADROS, J. (2006). Modeling of smectite illitization in burial diagenesis environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(16), 4181-4195.
- CUADROS, J. & ALTANER, S. P. (1998). Characterization of mixed-layer illite-smectite from bentonites using microscopic, chemical, and X-ray methods: Constraints on the smectite-to-illite transformation mechanism. *American Mineralogist* **83**(7-8), 762-774.
- CUADROS, J. & LINARES, J. (1996). Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(3), 439-453.
- DE LA FUENTE, S. CUADROS, J. & LINARES, J. (2002). Early stages of volcanic tuff alteration in hydrothermal experiments: Formation of mixed-layer illite-smectite. *Clays and Clay Minerals* **50**(5), 578-590.
- DE LIMA V., JULLIEN M., BILDSTEIN O., CREDOZ A., PETRONIN J-C., EINLOFT S., KETZER J-M., SBRISSA G., CUNHA P. 2009. Geochemical reactivity of caprock in the Paraná Basin (Southern Brazil) in the presence of CO₂. Poster. XIV International Clay Conference. Castellana. June 2009.

- DE MALET, C. (2008). La séquestration du CO₂ plébiscitée par le public. In *Le Figaro* p. 12.
- DENIAU, I. DEVOL-BROWN, I. DERENNE, S. BEHAR, F. & LARGEAU, C. (2008). Comparison of the bulk geochemical features and thermal reactivity of kerogens from Mol (Boom Clay), Bure (Callovo-Oxfordian argillite) and Tournemire (Toarcian shales) underground research laboratories. *Science of The Total Environment* **389**(2-3), 475-485.
- DEVIDAL, J.-L. SCHOTT, J. & DANDURAND, J.-L. (1997). An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(24), 5165-5186.
- DEXTREIT R., 1957. L'argile qui guérit, mémento de médecine naturelle. Editions « vivre en harmonie ». 189 p.
- DJEVANSIR, R. D. (1987). Relationships between clay minerals, low temperatures, high pore pressures, and oil and gas reservoirs at great depths in the Baku archipelago, U.S.S.R. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **1**(2), 155-162.
- DO CAMPO, M. DEL PAPA, C. JIMÉNEZ-MILLÁN, J. & NIETO, F. (2007). Clay mineral assemblages and analcime formation in a Palaeogene fluvial-lacustrine sequence (Maíz Gordo Formation Palaeogene) from northwestern Argentina. *Sedimentary Geology* **201**(1-2), 56-74.
- DOUGHTY, C. BENSON, S. M. PRUESS, K. GALE, J. & KAYA, Y. (2003). Capacity Investigation of Brine-Bearing Sands for Geologic Sequestration of CO₂. In *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference* pp. 1645-1648. Oxford: Pergamon.
- DOUGHTY, C. PRUESS, K. BENSON, S. M. HOVORKA, S. KNOX, P. R. & GREEN, C. T. (2001). Capacity investigation of brine-bearing sands of the Frio Formation for geologic sequestration of CO₂. In *First National Conference on Carbon Sequestration* p. 16. Washington, D.C., United States: USDOE-NETL.
- DUAN, Z. MOLLER, N. & WEARE, J. H. (2003). Equations of state for the NaCl-H₂O-CH₄ system and the NaCl-H₂O-CO₂-CH₄ system: Phase equilibria and volumetric properties above 573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(4), 671-680.
- DUAN, Z. MOLLER, N. & WEARE, J. H. (2006a). A high temperature equation of state for the H₂O-CaCl₂ and H₂O-MgCl₂ systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(15), 3765-3777.
- DUAN, Z. & SUN, R. (2003). An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* **193**(3-4), 257-271.
- DUAN, Z. SUN, R. ZHU, C. & CHOU, I. M. (2006b). An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Marine Chemistry* **98**(2-4), 131-139.
- DUAN, Z. & ZHANG, Z. (2006). Equation of state of the H₂O, CO₂, and H₂O-CO₂ systems up to 10 GPa and 2573.15 K: Molecular dynamics simulations with ab initio potential surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(9), 2311-2324.
- DUDEK, T. CUADROS, J. & FIORE, S. (2006). Interstratified kaolinite-smectite: Nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. *American Mineralogist* **91**(1), 159-170.
- EBERL, D. & HOWER, J. (1976). Kinetics of Illite Formation. *Geological Society of America Bulletin* **87**(9), 1326-1330.
- EBERL, D. D. & SRODON, J. (1988). Ostwald Ripening and Interparticle-Diffraction Effects for Illite Crystals. *American Mineralogist* **73**(11-12), 1335-1345.
- EGGLETON R.A. ET BUSEK P.R., 1980. High-resolution electron microscopy of feldspar weathering. *Clays and Clay Min.*, **30**, 11-20.
- EMBERLEY, S. HUTCHEON, I. SHEVALIER, M. DUROCHER, K. GUNTER, W. D. & PERKINS, E. H. (2004). Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Energy* **29**(9-10), 1393-1401.

- EMBERLEY, S. HUTCHEON, I. SHEVALIER, M. DUROCHER, K. MAYER, B. GUNTER, W. D. & PERKINS, E. H. (2005). Monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage through produced fluid sampling at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry* **20**(6), 1131-1157.
- ENNIS-KING, J. & PATERSON, L. (2007). Coupling of geochemical reactions and convective mixing in the long-term geological storage of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1**(1), 86-93.
- ESLINGER E. ET GLASSMAN, 1993. Geothermometry and geochronology using clay minerals – An introduction. *Clays and Clay minerals*. Vol. 41, n°2, p 117-118.
- FILHO ORLANDI, V. KREBS JORNADA, A. S. & GIFFONI, L. E. (2002). Coluna White: Excursao virtual pela Serra do Rio do Rastro. Seção padrao das unidades do Gondwana no Sul do Brasil. (Ed S. R. d. P. Alegre), p. 55.
- FLEURY, M. BERNE, P. & BACHAUD, P. (2009). Diffusion of dissolved CO₂ in caprock. *Energy Procedia* **1**(1), 3461-3468.
- FOURNET, M. J. (1833). Mémoire sur la décomposition des minerais d'origine ignée et leur conversion en Kaolin. *Ann. de Chimie et Physique* **5**, 240-256.
- FRAYSSE, F. POKROVSKY, O. S. SCHOTT, J. & MEUNIER, J.-D. (2009). Surface chemistry and reactivity of plant phytoliths in aqueous solutions. *Chemical Geology* **258**(3-4), 197-206.
- FRIEDMANN, S. J. (2007). Geological Carbon Dioxide Sequestration. In *Elements* pp. 179-184.
- FURRER, G. ZYSSET, M. & SCHINDLER, P. W. (1993). Weathering kinetics of montmorillonite: Investigations in batch and mixed-flow reactors. *Geochemistry of Clay-Pore Fluids Interactions*.
- GAILHANOU, H. VAN MILTENBURG, J. C. ROGEZ, J. OLIVES, J. AMOURIC, M. GAUCHER, E. C. & BLANC, P. (2007). Thermodynamic properties of anhydrous smectite MX-80, illite IMt-2 and mixed-layer illite-smectite ISCz-1 as determined by calorimetric methods. Part I: Heat capacities, heat contents and entropies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(22), 5463-5473.
- GANOR, J. CAMA, J. & METZ, V. (2003). Surface protonation data of kaolinite--reevaluation based on dissolution experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* **264**(1), 67-75.
- GAUCHER, E. C. BLANC, P. BARDOT, F. BRAIBANT, G. BUSCHAERT, S. CROUZET, C. GAUTIER, A. GIRARD, J.-P. JACQUOT, E. LASSIN, A. NEGREL, G. TOURNASSAT, C. VINSOT, A. & ALTMANN, S. (2006). Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale. *Comptes Rendus Geosciences* **338**(12-13), 917-930.
- GAUCHER, E. , TOURNASSAT C., PEARSON F.J. 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **73**(2), 6470-6487
- GAUS, I. AZAROUAL, M. & CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. (2005). Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology* **217**(3-4), 319-337.
- GEESEY, G. G. & MITCHELL, A. C. (2008). Need or direct measurements of coupled microbiological and hydrological processes at different scales in porous media systems. *Journal of Hydrologic Engineering* **13**(1), 28-36.
- GHERARDI, F. PANICHI, C. GONFIANTINI, R. MAGRO, G. & SCANDIFFIO, G. (2005). Isotope systematics of C-bearing gas compounds in the geothermal fluids of Larderello, Italy. *Geothermics* **34**(4), 442-470.
- GHERARDI, F. XU, T. & PRUESS, K. (2007). Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir. *Chemical Geology* **244**(1-2), 103-129.
- GHOBARAKAR, H. & SCHÄF, O. (1999). Effect of temperature on hydrothermal synthesis of analcime and viséite. *Materials Science and Engineering B* **60**(3), 163-167.

- GOLUBEV, S. V. BAUER, A. & POKROVSKY, O. S. (2006). Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(17), 4436-4451.
- GOLUBEV, S. V. POKROVSKY, O. S. & SCHOTT, J. (2005). Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. *Chemical Geology* **217**(3-4), 227-238.
- GRATALOUP, S. BONIJOLY, D. BROSSE, E. DREUX, R. GARCIA, D. HASANOV, V. LESCANNE, M. RENOUX, P. & THORAVAL, A. (2009). A site selection methodology for CO₂ underground storage in deep saline aquifers: case of the Paris Basin. *Energy Procedia* **1**(1), 2929-2936.
- GRIM, R.E. (1968). *Clay Mineralogy*. New York, Mc Graw-Hill, 596 p.
- GUNTER, W. D. PERKINS, E. H. & HUTCHEON, I. (2000). Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Applied Geochemistry* **15**(8), 1085-1095.
- GUNTER, W. D. PERKINS, E. H. & MCCANN, T. J. (1993). Aquifer disposal of CO₂-rich gases: Reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management* **34**(9-11), 941-948.
- HANOR, J. (1994). Origin of Saline Fluids in Sedimentary Basins. Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins. *Geological Society* **78**, 151-174.
- HANOR, J. S. (2001). Reactive transport involving rock-buffered fluids of varying salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(21), 3721-3732.
- HARTT, C. F. (1853). *Geologia e Geografia fisica do Brasil*. Sao Paulo. Companhia Editorial Nacional.
- HASZELDINE, S. LU, J. WILKINSON, M. & MCLEOD, G. (2006). Long-timescale interaction of CO₂ storage with reservoir and seal: Miller and Brae natural analogue fields North Sea. In *GHG-8* (Ed I. GHG), Trondheim.
- HASZELDINE, S. QUINN, O. ENGLAND, G. WILKINSON, M. SHIPTON, Z. K. EVANS, J. P. HEATH, J. CROSSEY, L. BALLENTINE, C. J. & GRAHAM, C. M. (2005). Natural geochemical analogues for carbon dioxide storage in deep geological porous reservoirs, a United Kingdom perspective. *Oil & gas science and technology* **60**, 33-49.
- HEDRICK, J. L. & TAYLOR, L. T. (1990). Supercritical fluid extraction strategies of aqueous based matrices. *Journal of High Resolution Chromatography* **13**(5), 312-316.
- HILDENBRAND, A. & KROOSS, B. M. (2003). CO₂ migration processes in argillaceous rocks: pressure-driven volume flow and diffusion. *Journal of Geochemical Exploration* **78-79**, 169-172.
- HOLLOWAY, S. PEARCE, J. M. HARDS, V. L. OHSUMI, T. & GALE, J. (2007). Natural emissions of CO₂ from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy* **32**(7), 1194-1201.
- HOLMQVIST, J. (2001). *Modelling Chemical Weathering in Different Scales*. Lund.
- HOLT, T. JENSEN, J. I. & LINDEBERG, E. (1995). Underground storage of CO₂ in aquifers and oil reservoirs. *Energy Conversion and Management* **36**(6-9), 535-538.
- HORSCH, S. SERHATKULU, G. GULARI, E. & KANNAN, R. M. (2006). Supercritical CO₂ dispersion of nano-clays and clay/polymer nanocomposites. *Polymer* **47**(21), 7485-7496.
- HORTON, D. G. (1985). Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in the Amethyst vein system, Creede district, Colorado, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **91**(2), 171-179.
- HOSTERMAN J.W., and PATTERSON S.H. 1992. Bentonite and fuller's earth resources of United State of America: *U.S. Geological Survey Professional Paper* **1522**, Plate 1, 45 p.
- HOWARD, J. J. (1980). Sedimentation-Rates and Illite-Smectite Diagenesis. *Aapg Bulletin-American Association of Petroleum Geologists* **64**(5), 725-725.
- HOWARD, J. J. (1981). Lithium and Potassium Saturation of Illite-Smectite Clays from Inter-Laminated Shales and Sandstones. *Clays and Clay Minerals* **29**(2), 136-142.
- HOWARD, J. J. (1991). Porosimetry Measurement of Shale Fabric and Its Relationship to Illite Smectite Diagenesis. *Clays and Clay Minerals* **39**(4), 355-361.

- HOWER, J. & MOWATT, T. C. (1966). Mineralogy of Illites and Mixed-Layer Illite/Montmorillonites. *American Mineralogist* **51**(5-6), 825-8.
- HUANG W-L., LONGO J.M., PEVEAR D.R., 1993. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays and Clay minerals*. Vol. 41, n°2, p 162-177.
- HUBERT G., 2009. Réactivité expérimentale au CO₂ de roches d'une couverture argileuse et d'un reservoir carbonate du Bassin de Paris. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 397 p.
- HUERTAS, F. J. CABALLERO, E. JIMENEZ DE CISNEROS, C. HUERTAS, F. & LINARES, J. (2001). Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry* **16**(4), 397-407.
- HUERTAS, F. J. CHOU, L. & WOLLAST, R. (1999a). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: kinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20), 3261-3275.
- HUERTAS, F. J. CUADROS, J. & LINARES, J. (1995). Modelling of potassium exchange in a natural, polyionic montmorillonite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry* **10**(3), 347-355.
- HUERTAS, F. J. FIORE, S. HUERTAS, F. & LINARES, J. (1999b). Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chemical Geology* **156**(1-4), 171-190.
- HUERTAS, F. J. HIDALGO, A. ROZALÉN, M. L. PELLICIONE, S. DOMINGO, C. GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A. ANDRADE, C. & ALONSO, C. (2009). Interaction of bentonite with supercritically carbonated concrete. *Applied Clay Science* **42**(3-4), 488-496.
- HUERTAS, F. J. LEI, C. & WOLLAST, R. (1998). Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(3), 417-431.
- IPCC (2005). Special Report on Carbon Capture and Storage. (Ed C. U. Press), United Kingdom and New York, NY, USA: Intergovernmental Panel on Climate Change Groupe III [Metz, B., Davidson O. De Coninck H. C. Loos M. Meyer L. A.].
- IPCC (2007). Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Core Writing Team, Pachauri, R.K. and Reisinger, A. (Eds.), IPCC, Geneva, Switzerland. pp 104
- JACQUEMET N. 2006. Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. Thèse de Dcotorat. Université Raymond Poincaré – Nancy I (24/01/2006).
- JOHNSON, J. W. NITAO, J. J. & MORRIS, J. P. (2005). Reactive Transport Modeling of Cap-Rock Integrity During Natural and Engineered CO₂ Storage. In *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations* pp. 787-813. Amsterdam: Elsevier Science.
- JORDAN, G. HIGGINS, S. R. EGGLESTON, C. M. SWAPP, S. M. JANNEY, D. E. & KNAUSS, K. G. (1999). Acidic dissolution of plagioclase: in-situ observations by hydrothermal atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20), 3183-3191.
- JORDAN, G. POKROVSKY, O. S. GUICHET, X. & SCHMAHL, W. W. (2007). Organic and inorganic ligand effects on magnesite dissolution at 100 °C and pH = 5 to 10. *Chemical Geology* **242**(3-4), 484-496.
- JULLIEN, M. RAYNAL, J. KOHLER, E. & BILDSTEIN, O. (2005). Physicochemical reactivity in clay-rich materials: Tools for safety assessment. *Oil & Gas Science and Technology- Revue De L Institut Francais Du Petrole* **60**(1), 107-120.
- KALINOWSKI, B. E. & SCHWEDA, P. (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(3), 367-385.
- KALINOWSKI, B. E. & SCHWEDA, P. (2007). Rates and nonstoichiometry of vermiculite dissolution at 22°C. *Geoderma* **142**(1-2), 197-209.
- KARACAN, C. O. (2007). Swelling-induced volumetric strains internal to a stressed coal associated with CO₂ sorption. *International Journal of Coal Geology* **72**(3-4), 209-220.

- KARACAN, C. O. & MITCHELL, G. D. (2003). Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *International Journal of Coal Geology* **53**(4), 201-217.
- KASZUBA, J. P. JANECKY, D. R. & SNOW, M. G. (2003). Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* **18**(7), 1065-1080.
- KASZUBA, J. P. JANECKY, D. R. & SNOW, M. G. (2005). Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology* **217**(3-4), 277-293.
- KETZER, J. M. IGLESIAS, R. EINLOFT, S. DULLIUS, J. LIGABUE, R. & DE LIMA, V. (2009). Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. *Applied Geochemistry* **24**(5), 760-767.
- KHARAKA Y.K., COLE D.R., HOVORKA S.D., GUNTER W.D., KNAUSS K.G., FREIFELD B.M. 2006. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. *Geology* **34**(7), 577-580.
- KNAUSS, K. G. & THOMAS J, W. (1989). Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(7), 1493-1501.
- KOHLER, É. (2005). La réactivité des matériaux argileux sous gradient thermique. *Thèse de Doctorat*. Université d'Evry.
- KOHLER, É. (2006). Investigation des couvertures d'intérêt pour le piégeage du CO₂ en réservoir géologique dans le bassin de Paris: Caractérisation minéralogique et réactivité physico-chimique en milieu enrichi en CO₂. In *Rapport d'avancement post-doctoral* (Ed IFP).
- KOHLER E., PARRA T., VIDAL O. 2009. Clayey cap-rock behavior in H₂O-CO₂ media at low pressure and temperature conditions: an experimental approach. *Clays and Clay Minerals* **57**(5), 616-637.
- KOHLER, S. J. BOSBACH, D. & OELKERS, E. H. (2005). Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(8), 1997-2006.
- KOHLER, S. J. DUFAUD, F. & OELKERS, E. H. (2003). An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(19), 3583-3594.
- KOIDE, H. TAKAHASHI, M. TSUKAMOTO, H. & SHINDO, Y. (1995). Self-trapping mechanisms of carbon dioxide in the aquifer disposal. *Energy Conversion and Management* **36**(6-9), 505-508.
- KOMADEL, P. SCHMIDT, D. MADEJOVÁ, J. & CÍCEL, B. (1990). Alteration of smectites by treatments with hydrochloric acid and sodium carbonate solutions. *Applied Clay Science* **5**(2), 113-122.
- KREFT, E. BERNSTONE, C. MEYER, R. MAY, F. ARTS, R. OBDAM, A. SVENSSON, R. ERIKSSON, S. DURST, P. GAUS, I. VAN DER MEER, B. & GEEL, C. (2007). "The Schweinrich structure", a potential site for industrial scale CO₂ storage and a test case for safety assessment in Germany. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1**(1), 69-74.
- KRUMM, S. (1999). The Erlangen geological and mineralogical software collection. *Computers & Geosciences* **25**(4), 489-499.
- LAGACHE, M. (1965). Contribution à l'étude de la dissolution des feldspaths, dans l'eau, entre 100 et 200°C, sous diverses pressions de CO₂ et application à la synthèse de minéraux argileux. *Bulletin de la Société de Minéralogie et de Cristallographie* **88**, 223-253.
- LAGACHE, M. (1976). New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO₂ charged water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**(2), 157-161.
- LAGNEAU, V. (2007). Géocarbène Intégrité: rapport d'avancement 2, modélisations préliminaires des expériences de réactivité sur échantillons de SMB, simulations prospectives 1D, 2D. In *R070615VLAGE* (Ed R. Technique), p. 108. ENSMP.

- LANTENOIS, S. (2003). *Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C*. Thèse de Doctorat. Université d'Orléans.
- LANTENOIS, S. CHAMPALLIER, R. BENY, J. M. & MULLER, F. (2007a). Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. *Applied Clay Science* 38 (3-4), 165-178.
- LANTENOIS, S. LANSON, B. MULLER, F. BAUER, A. JULLIEN, M. & PLANÇON, A. (2005). Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays and Clay Minerals* 53(6), 597-612.
- LANTENOIS, S. NEDELLEC, Y. PRELOT, B. ZAJAC, J. MULLER, F. & DOUILLARD, J. M. (2007b). Thermodynamic assessment of the variation of the surface areas of two synthetic swelling clays during adsorption of water. *Journal of Colloid and Interface Science* 316(2), 1003-1011.
- LASAGA, A. C. (1984). Chemical-Kinetics of Water-Rock Interactions. *Journal of Geophysical Research* 89(NB6), 4009-4025.
- LE GALLO, Y. MARCELO KETZER, J. CARPENTIER, B. RUBIN, E. S. KEITH, D. W. GILBOY, C. F. WILSON, M. MORRIS, T. GALE, J. & THAMBIMUTHU, K. (2005). Assessing the risks of geological storage of CO₂ in mature oil fields. In *Greenhouse Gas Control Technologies* 7 pp. 1295-1300. Oxford: Elsevier Science Ltd.
- LEE, J.-W. PARK, J. CHUN, M.-K. LEE, K.-M. LEE, J.-H. KANG, J.-M. LEE, H. & SANG-EON PARK, J.-S. C. A. K.-W. L. (2004). CO₂ Hydrate Kinetics in Electrolyte Solutions Containing Clay Minerals. In *Studies in Surface Science and Catalysis* pp. 209-212. Elsevier.
- LI, D. & DUAN, Z. (2007). The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250°C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. *Chemical Geology* 244(3-4), 730-751.
- LI, Z. DONG, M. LI, S. & HUANG, S. (2006). CO₂ sequestration in depleted oil and gas reservoirs--caprock characterization and storage capacity. *Energy Conversion and Management* 47(11-12), 1372-1382.
- LINDEBERG, E. & WESSEL-BERG, D. (1997). Vertical convection in an aquifer column under a gas cap of CO₂. *Energy Conversion and Management* 38(Supplement 1), S229-S234.
- MAJCHRZAK-KUCEBA, I. & NOWAK, W. (2005). A thermogravimetric study of the adsorption of CO₂ on zeolites synthesized from fly ash. *Thermochimica Acta* 437(1-2), 67-74.
- MALMSTROM, M. & BANWART, S. (1997). Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(14), 2779-2799.
- MANN M.E., BRADLEY R.S., HUGUES M.K. 1998. Global-scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. *Nature*, 392, pp.779-787.
- MAUCLAIRE, L. MCKENZIE, J. A. SCHWYN, B. & BOSSART, P. (2007). Detection and cultivation of indigenous microorganisms in Mesozoic claystone core samples from the Opalinus Clay Formation (Mont Terri Rock Laboratory). *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 232-240.
- MCPHERSON, B. J. O. L. & COLE, B. S. (2000). Multiphase CO₂ flow, transport and sequestration in the Powder River Basin, Wyoming, USA. *Journal of Geochemical Exploration* 69-70, 65-69.
- MERRILL, G. P. (1906). *A Treatise on Rocks, Rock Weathering and soils*. New York: McMillan.
- METZ, V. AMRAM, K. & GANOR, J. (2005a). Stoichiometry of smectite dissolution reaction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(7), 1755-1772.
- METZ, V. RAANAN, H. PIEPER, H. BOSBACH, D. & GANOR, J. (2005b). Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(10), 2581-2591.
- MEUNIER A., 2003. Argiles. GB Science Publisher. Paris. 433 p.

- MEUNIER, A. & VELDE, B. (1989). Solid-Solutions in I/S Mixed-Layer Minerals and Illite. *American Mineralogist* **74**(9-10), 1106-1112.
- MICHARD, G. & BASTIDE, J.-P. (1988). Etude geochimique de la nappe du dogger du bassin parisien. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **35**(1-2), 151-163.
- MILLER S.L. 1955. Production of some organic compounds under possible primitive Earth conditions. *Journal of the American Chemical Society* **77**(9), 2351-2361.
- MONTES-H, G. FRITZ, B. CLEMENT, A. & MICHAU, N. (2005a). Modelling of geochemical reactions and experimental cation exchange in MX80 bentonite. *Journal of Environmental Management* **77**(1), 35-46.
- MONTES-H, G. FRITZ, B. CLEMENT, A. & MICHAU, N. (2005b). A simplified method to evaluate the swelling capacity evolution of a bentonite barrier related to geochemical transformations. *Applied Geochemistry* **20**(2), 409-422.
- MONTES-H, G. MARTY, N. FRITZ, B. CLEMENT, A. & MICHAU, N. (2005c). Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. *Applied Clay Science* **30**(3-4), 181-198.
- MONTES-HERNANDEZ, G. PIRONON, J. & VILLIERAS, F. (2006). Synthesis of a red iron oxide/montmorillonite pigment in a CO₂-rich brine solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **303**(2), 472-476.
- MOORE, J. ADAMS, M. ALLIS, R. LUTZ, S. & RAUZI, S. (2005). Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO₂ in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology* **217**(3-4), 365-385.
- MOTELLIER, S. LY, J. GORGEON, L. CHARLES, Y. HAINOS, D. MEIER, P. & PAGE, J. (2003). Modelling of the ion-exchange properties and indirect determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-Oxfordian low-water-content formation. *Applied Geochemistry* **18**(10), 1517-1530.
- MULLER N., QI R., MACKIE E., PRUESS K., BLUNT M.J. 2009. CO₂ injection impairment due halite precipitation. *Energy Procedia* **1**(1), 3507-3514.
- MYER, L. R. BENSON, S. M. BYRER, C. COLE, D. DOUGHTY, C. A. GUNTER, W. HOVERSTEN, G. M. HOVORKA, S. JOHNSON, J. W. KNAUSS, K. G. KOVSCEK, A. LAW, D. LIPPMANN, M. J. MAJER, E. L. VAN DER MEER, B. MOLINE, G. NEWMARK, R. L. OLDENBURG, C. M. ORR JR, F. M. PRUESS, K. TSANG, C.-F. GALE, J. & KAYA, Y. (2003). The GEO-SEQ Project: A Status Report. In *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference* pp. 1625-1628. Oxford: Pergamon.
- NAGY, K. L. (1995). Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In *Chemical weathering rates of Silicates minerals* Eds A. F. White & S. L. Brantley), pp. 173-233. Washington: Mineralogical Society of America.
- NAGY, K. L. BLUM, A. E. & LASAGA, A. C. (1991). Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3; the dependence on solution saturation state *American Journal of Science* **291**, 649-686.
- NOONER, S. L. EIKEN, O. HERMANRUD, C. SASAGAWA, G. S. STENVOLD, T. & ZUMBERGE, M. A. (2007). Constraints on the in situ density of CO₂ within the Utsira formation from time-lapse seafloor gravity measurements. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1**(2), 198-214.
- NOURTIER-MAZAURIC, E. GUY, B. FRITZ, B. BROSSE, E. GARCIA, G. & CLEMENT, A. (2005). Modelling the dissolution/precipitation of ideal solid solutions. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* **60**(2), 401-415.
- NUTTAL, B. C. EBLE, C. BUSTIN, R. M. DRAHOVZAL, J. A. RUBIN, E. S. KEITH, D. W. GILBOY, C. F. WILSON, M. MORRIS, T. GALE, J. & THAMBIMUTHU, K. (2005). Analysis of Devonian black shales in kentucky for potential carbon dioxide sequestration and enhanced natural gas production. In *Greenhouse Gas Control Technologies 7* pp. 2225-2228. Oxford: Elsevier Science Ltd.
- OELKERS, E. H. (2001). General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(21), 3703-3719.

- OELKERS, E. H. & GISLASON, S. R. (2001). The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH=3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(21), 3671-3681.
- OELKERS, E. H. & SCHOTT, J. (2005). Geochemical aspects of CO₂ sequestration. *Chemical Geology* **217**(3-4), 183-186.
- OELKERS, E. H. SCHOTT, J. & DEVIDAL, J. L. (2001). On the interpretation of closed system mineral dissolution experiments: Comment on "Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study" by Huertas et al. (1999). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(23), 4429-4432.
- OELKERS E., 2009. Thermodynamics and kinetics of fluid rock interactions, a useful set of lies and deceptions. Short Course in Goldschmidt Congress. Davos. June, 19th-21st.
- OKAMOTO, I. LI, X. & OHSUMI, T. (2005). Effect of supercritical CO₂ as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage. *Energy* **30**(11-12), 2344-2351.
- OZGEN KARACAN, C. (2003). An effective method for resolving spatial distribution of adsorption kinetics in heterogeneous porous media: application for carbon dioxide sequestration in coal. *Chemical Engineering Science* **58**(20), 4681-4693.
- PALANDRI, J. L. & KHARAKA, Y. K. (2005). Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO₂ sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chemical Geology* **217**(3-4), 351-364.
- PALANDRI, J. L. ROSENBAUER, R. J. & KHARAKA, Y. K. (2005). Ferric iron in sediments as a novel CO₂ mineral trap: CO₂-SO₂ reaction with hematite. *Applied Geochemistry* **20**(11), 2038-2048.
- PALANDRI, J. L. & KHARAKA, Y. K. (2005). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. USGS in cooperation with NETL (USDOE). Open file report 2004-1068. Menlo Park, California, 64 p.
- PERRIN, A.-S. PROBST, A. & PROBST, J.-L. (2008). Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: Implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(13), 3105-3123.
- PERRONNET, M., 2004. Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique. Application au stockage des déchets radioactifs en site argileux. Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Geosciences Department, Nancy, France
- PERRONNET, M. VILLIERAS, F. JULLIEN, M. RAZAFITIANAMAHARAVO, A. RAYNAL, J. & BONNIN, D. (2007). Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(6), 1463-1479.
- PIRONON, J. HUBERT, G. DELAY, J. VINSOT, A. BILDSTEIN, O. M., J. CHIQUET, P. BROSETA, D. LAGNEAU, V. & (2007). Are "caprocks" safe seals for CO₂? In *First French-German Symposium on geological storage of CO₂*. Potsdam (Germany).
- POKROVSKY, O. S. GOLUBEV, S. V. & JORDAN, G. (2009a). Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 °C and 30 atm pCO₂. *Chemical Geology* **265**(1-2), 33-43.
- POKROVSKY, O. S. GOLUBEV, S. V. & MIELCZARSKI, J. A. (2006). Kinetic evidences of the existence of positively charged species at the quartz-aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **296**(1), 189-194.
- 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**(3-4), 239-255.
- POKROVSKY, O. S. GOLUBEV, S. V. SCHOTT, J. & CASTILLO, A. (2009b). 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**(1-2), 20-32.

- POKROVSKY, O. S. & SCHOTT, J. (1999). Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. II. kinetics and mechanism of magnesite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(6), 881-897.
- POKROVSKY, O. S. & SCHOTT, J. (2004). Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(1), 31-45.
- POKROVSKY, O. S. SCHOTT, J. & CASTILLO, A. (2005c). Kinetics of brucite dissolution at 25°C in the presence of organic and inorganic ligands and divalent metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(4), 905-918.
- PRUESS, K. GARCIA, J. KOVSCEK, T. OLDENBURG, C. RUTQVIST, J. STEEFEL, C. & XU, T. (2004). Code intercomparison builds confidence in numerical simulation models for geologic disposal of CO₂. *Energy* **29**(9-10), 1431-1444.
- QUEROL, X. PLANA, F. ALASTUEY, A. & LÓPEZ-SOLER, A. (1997). Synthesis of Na-zeolites from fly ash. *Fuel* **76**(8), 793-799.
- RAMÍREZ, S. VIEILLARD, P. BOUCHET, A. CASSAGNABÈRE, A. MEUNIER, A. & JACQUOT, E. (2005). Alteration of the Callovo-Oxfordian clay from Meuse-Haute Marne underground laboratory (France) by alkaline solution. I. A XRD and CEC study. *Applied Geochemistry* **20**(1), 89-99.
- RAYNAL J., JULLIEN M., Experimental and Macroscopic evidence of the anomalous state of the water in a clay system, *Clay Science* **2006**, 12, 52-56
- REGNAULT, O. LAGNEAU, V. CATALETTE, H. & SCHNEIDER, H. (2005). Etude expérimentale de la reactivité du CO₂ supercritique vis-a-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique de CO₂. *Comptes Rendus Geosciences* **337**(15), 1331-1339.
- RIMSTIDT, J. D. & BARNES, H. L. (1980). The Kinetics of Silica-Water Reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**(11), 1683-1699.
- RODGERS, W. B. & RODGERS, R. E. (1848). On the decomposition and partial solution of minerals and rocks by pure water and water charged with carbonic acid. *American Journal of Science* **5**, 401-405.
- ROGERS, J. R. & BENNETT, P. C. (1998). Feldspars as a source of nutrients for microorganisms. *American Mineralogist* **83**, 1532-1540.
- ROGERS, J. R. & BENNETT, P. C. (2004). Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates. *Chemical Geology* **203**(1-2), 91-108.
- ROJAS J., GIOT D., LENINDRE Y.M., CRIAUD A., FOUILLAC C., BRACH M., MENJOZ A., MARTIN J.C., LAMBERT M. 1989. Caractérisation et modélisation du réservoir géothermique du Dogger, Bassin Parisien, France. *Rapport final CCE, EN 3G-0046-F(CD), BRGM R 30 IRG SGN 89*.
- ROSENBERG, P. E. KITTRICK, J. A. & AJA, S. U. (1990). Mixed-layer illite/smectite: A multiphase model. *American Mineralogist* **75**, 1182-1185.
- ROZALÉN, M. BRADY, P. V. & HUERTAS, F. J. (2009). Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science* **333**(2), 474-484.
- ROZALÉN, M. HUERTAS, F. J. & BRADY, P. V. (2009). Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(13), 3752-3766.
- ROZALÉN, M. L. HUERTAS, F. J. BRADY, P. V. CAMA, J. GARCÍA-PALMA, S. & LINARES, J. (2008). Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(17), 4224-4253.
- RUTQVIST, J. BIRKHOLZER, J. T. & TSANG, C.-F. (2007). Coupled reservoir-geomechanical analysis of the potential for tensile and shear failure associated with CO₂ injection in multilayered reservoir-caprock systems. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **45**(2), 132-143.

- SALDI, G. D. KÖHLER, S. J. MARTY, N. & OELKERS, E. H. (2007). Dissolution rates of talc as a function of solution composition, pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(14), 3446-3457.
- SALLES, F., 2006, Hydratation des argiles gonflantes: sequence d'hydratation multi-echelle et determination des energies macroscopiques à partir des proprietes microscopiques, Ph.D. Thesis, Universite Paris VI.
- SALLES, F. BEURROIES, I. BILDSTEIN, O. JULLIEN, M. RAYNAL, J. DENOYEL, R. & VAN DAMME, H. (2008). A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. *Applied Clay Science* **39**(3-4), 186-201.
- SÁNCHEZ, L. CUEVAS, J. RAMÍREZ, S. RIUIZ DE LEÓN, D. FERNÁNDEZ, R. VIGIL DELA VILLA, R. & LEGUEY, S. (2006). Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Applied Clay Science* **33**(2), 125-141.
- SARKISYAN, S. G. (1972). Origin of authigenic clay minerals and their significance in petroleum geology. *Sedimentary Geology* **7**(1), 1-22.
- SAVAGE, D. WALKER, C. ARTHUR, R. ROCHELLE, C. ODA, C. & TAKASE, H. (2007). Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **32**(1-7), 287-297.
- SCHNOOR, J. L. (1990). Kinetics of Chemical Weathering: A Comparison of Laboratory and Field Weathering Rates In *Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters*. (Ed J. W. Sons), pp. 475-504. New York.
- SERHATKULU, G. K. DILEY, C. & GULARI, E. (2006). Supercritical CO₂ intercalation of layered silicates. *The Journal of supercritical fluids* **39**(2), 264-270.
- SOROKHTIN, 2008. A cold spell soon to replace global warming. RIA-NOVOSTI 03/01/2008, available online: <http://en.rian.ru/analysis/20080103/94768732.html>.
- SPYCHER, N. PRUESS, K. & ENNIS-KING, J. (2003). CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(16), 3015-3031.
- SRODON, J. (1980). Precise Identification of Illite-Smectite Interstratifications by X-Ray-Powder Diffraction. *Clays and Clay Minerals* **28**(6), 401-411.
- SRODON, J. (1981). X-Ray-Identification of Randomly Interstratified Illite-Smectite in Mixtures with Discrete Illite. *Clay Minerals* **16**(3), 297-304.
- SRODON, J. (1984). Mixed-Layer Illite-Smectite in Low-Temperature Diagenesis - Data from the Miocene of the Carpathian Foredeep. *Clay Minerals* **19**(2), 205-215.
- SRODON, J. (1999). Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **27**, 19-53.
- SRODON, J. ANDREOLI, C. ELSASS, F. & ROBERT, M. (1990). Direct High-Resolution Transmission Electron-Microscopic Measurement of Expandability of Mixed-Layer Illite Smectite in Bentonite Rock. *Clays and Clay Minerals* **38**(4), 373-379.
- SRODON, J. & EBERL, D. D. (1984). Illite. *Reviews in Mineralogy* **13**, 495-544.
- SRODON, J. EBERL, D. D. & DRITS, V. A. (2000). Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism. *Clays and Clay Minerals* **48**(4), 446-458.
- SRODON, J. MORGAN, D. J. ESLINGER, E. V. EBERL, D. D. & KARLINGER, M. R. (1986). Chemistry of Illite Smectite and End-Member Illite. *Clays and Clay Minerals* **34**(4), 368-378.
- STEUDEL, A. BATENBURG, L. F. FISCHER, H. R. WEIDLER, P. G. & EMMERICH, K. (2009). Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science* **44**(1-2), 105-115.
- STILLINGS, L. L. & BRANTLEY, S. L. (1995). Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(8), 1483-1496.
- STUMM, W. (1992). *Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. United States: New York, NY (United States) ;John Wiley Sons.

- STYRIAKOVÁ, I. STYRIAK, I. MALACHOVSKÝ, P. VECERA, Z. & KOLOUSEK, D. (2007). Bacterial clay release and iron dissolution during the quality improvement of quartz sands. *Hydrometallurgy* **89**(1-2), 99-106.
- SUN, R. & DUAN, Z. (2005). Prediction of CH₄ and CO₂ hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(18), 4411-4424.
- TAKAHASHI, T. OHKUBO, T. SUZUKI, K. & IKEDA, Y. (2007). High resolution solid-state NMR studies on dissolution and alteration of Na-montmorillonite under highly alkaline conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **106**(1-3), 284-297.
- TANS P., 2008. Monthly mean atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory, Hawaii. NOAA/ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/cgg/trends).
- TAZIEFF, H. (1989). Mechanisms of the Nyos carbon dioxide disaster and of so-called phreatic steam eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **39**(2-3), 109-116.
- TERTRE, E. CASTET, S. BERGER, G. LOUBET, M. & GIFFAUT, E. (2006). Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 °C: Experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(18), 4579-4599.
- THOMPSON, M. R. LIU, J. KRUMP, H. KOSTANSKI, L. K. FASULO, P. D. & RODGERS, W. R. (2008). Interaction of supercritical CO₂ with alkyl-ammonium organoclays: Changes in morphology. *Journal of Colloid and Interface Science* **324**(1-2), 177-184.
- TORP, T. A. & GALE, J. (2004). Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy* **29**(9-10), 1361-1369.
- TOURNASSAT, C. GAILHANOU, H. CROUZET, C. BRAIBANT, G. GAUTIER, A. LASSIN, A. BLANC, P. & GAUCHER, E. C. (2007). Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(5), 1098-1114.
- TROTIGNON, L. & BILDSTEIN, O. (2005). Modélisation géochimique des argilites du Callovo-Oxfordien : élaboration et application d'un modèle utilisable dans des scénarios de champ proche simplifié (contribution au Projet NFPRO). In *Note technique NT-2005-026* (Ed CEA): CEA.
- TURPAULT, M. P. & TROTIGNON, L. (1994). The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO₃ at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(13), 2761-2775.
- VELDE B., 1995. Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment. Springer-Verlag Edition. Berlin. 334 p.
- VELDE, B. & HOWER, J. (1963). Petrological Significance of Illite Polymorphism in Paleozoic Sedimentary Rocks. *American Mineralogist* **48**(11-2), 1239-8.
- VOGT, T. & LARQUÉ, P. (2002). Clays and secondary minerals as permafrost indicators: examples from the circum-Baikal region. *Quaternary International* **95-96**, 175-187.
- WALEK, T. T. SAITO, F. & ZHANG, Q. (2008). The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash. *Fuel* **87**(15-16), 3194-3199.
- WHITE, A. F. & BRANTLEY, S. L. (1995). *Chemical weathering rates of silicate minerals*. Washington: Mineralogical Society of America.
- WIGAND, M. O. (2006). Fluid-Rock Interactions at the Interface between Reservoir Rock and Cap Rock: An Experimental Case Study Regarding Mineral Trapping at 54 and 200°C. In *Fall Meeting* (Ed AGU).
- WOLFF-BOENISCH, D. GISLASON, S. R. & OELKERS, E. H. (2006). The effect of crystallinity on dissolution rates and CO₂ consumption capacity of silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(4), 858-870.
- WORDEN, R. H. (2006). Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO₂ storage for greenhouse gas reduction. *Marine and Petroleum Geology* **23**(1), 61-77.

- XU, T. APPS, J. A. PRUESS, K. & YAMAMOTO, H. (2007). Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation. *Chemical Geology* **242**(3-4), 319-346.
- XU, T. & PRUESS, K. (2004). Numerical Simulation of Injectivity Effects of Mineral Scaling and Clay Swelling in a Fractured Geothermal Reservoir. In *Annual Meeting* (Ed G. R. Council).
- XU, T. SONNENTHAL, E. SPYCHER, N. & PRUESS, K. (2006). TOUGHREACT--A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration. *Computers & Geosciences* **32**(2), 145-165.
- YANG, L. & STEEFEL, C. I. (2008). Kaolinite dissolution and precipitation kinetics at 22°C and pH 4. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(1), 99-116.
- YLAGAN, R. F. ALTANER, S. P. & POZZUOLI, A. (2000). Reaction mechanisms of smectite illitization associated with hydrothermal alteration from Ponza Island, Italy. *Clays and Clay Minerals* **48**(6), 610-631.
- YOKOMORI, Y. & IDAKA, S. (1998). The crystal structure of analcime. *Microporous and Mesoporous Materials* **21**(4-6), 365-370.
- ZWEIGEL, P. LINDEBERG, E. MOEN, A. WESSEL-BERG, D. RUBIN, E. S. KEITH, D. W. GILBOY, C. F. WILSON, M. MORRIS, T. GALE, J. & THAMBIMUTHU, K. (2005). Towards a methodology for top seal efficacy assessment for underground CO₂ storage. In *Greenhouse Gas Control Technologies 7* pp. 1323-1328. Oxford: Elsevier Science Ltd.
- ZYSSET, M. & SCHINDLER, P. W. (1996). The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(6), 921-931.

ANNEXES

1. PROTOCOLE DE PURIFICATION DES PHASES ARGILEUSES ECHANGEES AU SODIUM

L'objectif de cette manipulation est triple : La décarbonatation de matériaux argileux (roche argileuse, bentonite), l'extraction de la fraction $< 2\mu\text{m}$ et l'échange au sodium des phases argileuses.

L'opération de purification permet d'abord d'éliminer les minéraux carbonatés présents dans le matériau puis d'en récupérer les argiles par gravitation en les séparant des minéraux accessoires (quartz, silicates...) et de les échanger au Na.

Le protocole présenté ci-après suit la procédure de récupération de fraction fine énoncé par Krumm (1999).

Décarbonatation

Le but de cette opération est d'éliminer les minéraux carbonatés présents dans la roche.

On introduit dans un bêcher de 1 L :

100 g de matériau réduit en poudre

600 mL d'eau déionisée

On maintient en agitation en contrôlant le pH pendant 10 heures.

On rajoute ensuite progressivement du HCl, à 1 mol.L^{-1} .



On veille à ne pas descendre en dessous de pH 4 afin d'éviter d'altérer les minéraux argileux.

On complète ensuite à 1L avec de l'eau déionisée

On centrifuge ensuite à 2000 tr/min pendant 5 min.

On jette le surnageant après avoir vérifié sa limpidité.

Dispersion et séparation granulométrique

Le but de cette étape est d'extraire la fraction argileuse $< 2\mu\text{m}$ des fractions granulométriques plus importantes ainsi que d'échanger la fraction argileuse au sodium.

On récupère le culot de centrifugation et on le remet en suspension avec de l'eau déionisée.

On peut utiliser les ultrasons pour casser les agrégats par séquence de 30 secondes au maximum afin de ne pas déstabiliser les phases argileuses

On ajoute de la soude (NaOH) à 0,1M pour amener le pH à 8-9 et saturer la solution en cations sodiques et ainsi favoriser l'échange d'ion.



On agite 10 heures pour avoir une suspension homogène.

On verse dans les pots de centrifugation existants jusqu'au trait 600 mL.

On centrifuge 1 min 55s à 750 tr/min (à partir du moment où la centrifugeuse atteint la vitesse désirée).

On récupère ensuite le surnageant entre les repères 600 et 400 mL.

Caractéristiques :

Axe-surface de la suspension (repère 600 mL) = 9,3 cm

Axe-coupeure (repère 400 mL) = 12,1 cm

Durée = 1 min 55 sec à 750 trs/min

Coupeure granulométrique : 2 μ m e.s.d.

Il faut veiller à ne pas agiter la solution lorsqu'on la sort de la centrifugeuse afin de ne pas remettre en suspension la fraction à plus grande granulométrie.

Ces opérations de remise en suspension et de centrifugation sont réitérées afin de récupérer le maximum de suspension argileuse.

La suspension argileuse (< 2 μ m) est ensuite rincée à l'eau déionisée deux fois.

Les suspensions argileuses récupérées sont ensuite déposées dans des coupelles afin d'être séchées par simple évaporation à l'étuve à 25°C ventilée puis broyées.

2. PROTOCOLE D'EXPERIMENTATION EN REACTEUR SOUS PRESSION ET EN TEMPERATURE

L'objectif de cette série d'expériences est d'évaluer l'effet de la présence de CO_2 à l'état supercritique sur des roches de couverture. Pour cela, nous allons tenter d'approcher les conditions présentes dans un réservoir destiné à recevoir du CO_2 . Nous allons donc introduire dans un réacteur une solution saline et des roches de couverture réduite en poudre avec du CO_2 . Ce CO_2 sera mis en quantité suffisante afin d'atteindre une pression de 150 bars quand la température sera de 80°C .

Un témoin sera mis en place en remplaçant le CO_2 par le gaz Argon.

Ces réacteurs sont prévus pour être ouverts 30 jours après leur mise en place.

Opérations d'injection de CO_2 en réacteur



LES REACTEURS UTILISES

On vérifie le pH des solutions salines à introduire.

On introduit dans chaque réacteur :

1,25 g de poudre de roche

25 mL de solution de NaCl

On veille à peser la roche à l'aide d'une balance de précision, et à noter la masse de roche introduite. De même, le volume de solution saline introduit sera mesuré grâce à une pipette jaugée de 25 mL.

On ferme les réacteurs en serrant fortement les demi-coquilles de sécurité.

On réalise un balayage à l'argon pendant 5 min afin d'expulser l'air présent à l'intérieur du réacteur.

On pèse le réacteur.

On introduit ensuite le gaz (soit de l'argon pour le témoin, soit du CO₂ liquéfié). Lorsqu'il s'agit de CO₂, cette opération est délicate, ne pas oublier les EPI. *Se reporter à la fiche toxicologique de l'INRS.*



On pèse à nouveau le réacteur afin de déterminer la quantité de gaz présente dans le réacteur. Par exemple, afin d'obtenir à 80°C une pression de 150 bars dans les réacteurs où l'on injecte le CO₂, il faut introduire environ 22g de CO₂.

On met en route l'agitation s'il y a lieu, et le four.

Chaque jour, on relève les températures et les pressions des réacteurs.

On surveille la montée en pression des réacteurs avec la montée en température jusqu'à atteindre la température de consigne du four et une pression stable. Les disques de rupture des autoclaves sont tarés à une pression de 180 bars. La pression des autoclaves ne doit donc pas excéder 165 bars. Cependant, il est conseillé de travailler à 150 bars maximum.

Opérations d'ouverture des réacteurs



On éteint le four. On laisse la température du réacteur redescendre à température ambiante. On fait buller le gaz dans un bêcher pour dépressuriser le réacteur en contrôlant le débit de purge.

Une fois revenue à la pression atmosphérique, on ouvre le réacteur.

On transfère ensuite cette solution dans des tubes à centrifuger

On centrifuge à 7000 tr/min pendant 5 min

Le surnageant doit être limpide. Si ce n'est pas le cas, réitérer l'opération précédente

Le surnageant est séparé du culot de roche.

On filtre ensuite cette solution à l'aide d'un filtre seringue de 0,45 µm.

La solution filtrée est mise dans des flacons puis entreposée au réfrigérateur en attendant son analyse.

Le culot de roche est laissé dans les tubes à centrifuger pour être lavé afin d'éliminer tout résidu de solution saline et de sel précipité.

On remplit les tubes avec de l'eau distillée, puis on décolle le culot de roche afin d'homogénéiser la solution. On peut utiliser un vortex, ou le bain à ultrasons quelques secondes pour désagréger le culot.

On centrifuge ensuite à 7000 tr/min pendant 5 min.

On recommence l'opération de lavage une deuxième fois.

On entrepose enfin les culots de roche lavés au réfrigérateur avant caractérisation (dépôts goutte pour DRX et MET).

3. METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES

Dans les travaux de thèse, l'utilisation de moyens d'observation, de détection et d'analyse variés a permis de caractériser la structure, la composition des échantillons initiaux solides ou liquides. Le choix d'un équipement expérimental de pointe et d'une méthodologie d'étude comparative d'échantillons avant et après réaction a permis d'une part, de caractériser les figures d'altération et de transformation des échantillons solides et d'autre part, les variations de concentrations en éléments des échantillons de solution.

Caractérisation de la solution

Les solutions introduites lors des réactions ont une force ionique importante ($> 0,1$). Elles sont notamment très riches en NaCl. Cette abondance de sels dans la matrice liquide perturbe les analyses, malgré les dilutions.

Une seule échelle de caractérisation des solutions est respectée : l'échelle des éléments majeurs. Les conditions opératoires utilisées et les précautions expérimentales choisies ne permettent pas l'analyse des éléments en trace.

Mesure de pH

La mesure du pH est réalisée dans domaines de pH acide et neutre.

Lors de la préparation des solutions initiales ou de la mesure en routine des solutions avant et après réaction, le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de pH combinée Mettler Toledo HA405-DXK-S8/120 calibrée à l'aide de solutions-tampons standards de référence NIST (pH = 4,01; 7,00 à 25°C). La précision de la mesure de pH est de $\pm 0,05$ à 0,1 U dans le pire des cas.

Lors de la compilation des résultats d'expérience en température, le pH mesuré à 25°C est converti par modélisation en pH réel à 80°C.

Un montage expérimental en autoclave (LMTG Toulouse) permet également la mesure de pH in-situ en température et pression de CO₂. Le pH est alors mesuré à l'aide d'une électrode commerciale de pH de contact solide Li-Sn (Potential®, Russie) couplée à une électrode de référence Ag/AgCl. La calibration des électrodes et la mesure de pH est décrite en détails par Pokrovsky et al. (2005, 2009).

Analyse des cations majeurs en solution par ICP-AES

L'équipement utilisé pour l'analyse des cations majeurs en solution est une ICP-AES (Induced Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) Jobin-Yvon 2000 ULTRACE (LMTE Cadarache). 5 éléments sont systématiquement analysés avec une incertitude de 5 % :

- Le sodium (Na) ;
- Le calcium (Ca) ;
- Le magnésium (Mg) ;
- Le silicium (Si) ;
- Le potassium (K).

Une analyse de l'échantillon de solution avant et après réaction est effectuée lors de chaque campagne de caractérisation des solutions.

A la fin de chaque expérience, le solide est séparé de la solution par centrifugation à 7000 tours pendant 10 min, puis par filtration au travers d'un filtre en acétate de cellulose de 0,45 µm. Les solutions sont ensuite acidifiées (par HNO₃ bidistillé) et analysées.

L'analyse des éléments en traces que sont l'aluminium (Al) et le fer (Fe) ne peut être réalisée faute d'une concentration suffisamment abondante pour une bonne détection à l'ICP-AES ou par interférence de la matrice NaCl lors de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme et four.

Caractérisation du solide

Deux grandes types d'échantillons sont étudiés au cours de ce travail. Ils sont soit, naturelles et complexes soit, purifiées de phases minérales très réactives (carbonates, sulfates) et supérieures à 0,1 µm.

Suite à l'observation à l'oeil nu de chacun des échantillons naturels de roche, la seconde étape de caractérisation est l'observation à la loupe binoculaire de la roche réduite en poudre pour ainsi distinguer les grandes familles de minéraux rencontrés, les ciments diagénétiques éventuels et évaluer l'abondance de chacun.

La détection des minéraux présents par diffraction aux rayons X (DRX) vient confirmer les premières observations et ajouter de nouvelles espèces minérales à l'ensemble. Le passage au microscope électronique à balayage couplé à un analyseur chimique (MEB-EDX) permet d'observer la structure et l'organisation des différents cristaux de minéraux initiaux à l'échelle micrométrique et d'analyser leur composition.

La même procédure de caractérisation est respectée sur les échantillons altérés en faisant cependant toujours référence aux résultats sur échantillons initiaux.

Pour les échantillons étudiés dans le cadre du Programme ANR Géocarbonate-Intégrité, une caractérisation du solide a également pu être effectuée par thermogravimétrie couplée à l'analyse de gaz émis (TG-AGE)

La caractérisation des échantillons de roches purifiées est également réalisée par DRX pour identifier les phases minérales présentes. D'autre part, les observations et les analyses effectuées au microscope électronique à transmission (MET-EDX) viennent compléter cette identification en caractérisant cette fois l'échantillon à l'échelle nanométrique, en se concentrant principalement sur la fraction argileuse.

Observation à la loupe binoculaire

Une première observation à la loupe binoculaire et quelques clichés permettent de comparer les couleurs, les caractéristiques macroscopiques générales des différents échantillons et d'identifier les grands phénomènes réactionnels (oxydation, carbonatation, altération surfacique).

Détection par diffraction aux rayons X (DRX) sur poudre de roche désorientée

Cette technique est utilisée pour l'identification des différentes phases minérales cristallisées contenues dans l'échantillon. Par exemple, les minéraux complexes comme les carbonates substitués peuvent être étudiés. De même, les différentes familles de phyllosilicates sont identifiées par leurs raies de diffraction principales.

L'analyse minéralogique par diffraction de rayons X est réalisée avec un diffractomètre Bruker D8 (source Cu, Miroir de Göbel, Détecteur solide Sol-X) sur la roche totale entre 2 et 70° 2 θ (3 secondes par pas de 0,02°2 θ). La poudre finement broyée dans un mortier en agate est déposée sur un support de DRX prévu à cet effet.

Les phases minérales sont identifiées à l'aide de la base de données du Centre International des Données de Diffraction (ICDD).

Observation et analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de compléter les descriptions obtenues en microscopie optique. L'échelle plus fine (micrométrique) et la possibilité de micro-analyses chimiques permettent de valider les descriptions faites à la loupe binoculaire.

Les observations ont été réalisées sur un microscope Philips XL30, filament W, à une tension d'accélération de 15kV pour l'imagerie et de 20kV pour les analyses chimiques EDX. Les analyses EDS ont été réalisées avec une diode Si-Li de 30 mm² avec un système Isis (Oxford). La surface des poudres caractérisées et les fractures provoquées sont carbonées sous vide.

Le calibrage chimique est réalisé plusieurs fois par séance sur une pastille de cobalt collée sur la préparation.

Les minéraux non argileux cristallisés composant la roche comme la calcite, la dolomite, le quartz, le feldspath-K, la pyrite, le gypse sont identifiés et analysés en priorité. Leur répartition dans l'échantillon et leur éventuel rôle de ciment sont distingués.

La détermination de la composition chimique des minéraux argileux (illite, smectite, kaolinite et interstratifiés illite/smectite) s'est révélée délicate du fait de leur dispersion dans les autres phases minérales. La résolution analytique de l'appareil Philips (10 à 30 μm^3) est insuffisante pour réaliser des analyses chimiques significatives des matériaux argileux. Cependant la composition chimique des phases argileuses déterminée par d'autres méthodes (MET-EDX) a pu être confortée par les analyses EDX réalisées.

Analyse et quantification par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, couplée à l'analyse de gaz émis (TG-ATD-AGE)

Les mesures en analyse thermique simultanée avec analyse des gaz sont effectuées dans une thermobalance Netzsch STA 409 couplée à un spectromètre de masse Balzers Quadstar.

La thermobalance enregistre en continu en fonction du temps la perte de masse (Thermogravimétrie : TG) et la différence de température par rapport à un matériau de référence chauffé dans les mêmes conditions (Analyse thermique différentielle : ATD, représenté sur les courbes par le terme DSC). L'analyse des gaz émis (AGE) est effectuée par le suivi de 12 rapports masse/charge (m/n) dont certains sont doublés pour couvrir la gamme du signal. Les m/n sont choisis pour être représentatifs des gaz susceptibles d'être émis par les échantillons lors du chauffage : H₂, H₂O, CO₂, SO₂, CH₄ ou pour contrôler les conditions de l'atmosphère de la thermobalance : N₂, O₂, Ar. Dans la suite de ce rapport d'avancement, on ne considérera que les seuls gaz de réaction émis par l'échantillon sous atmosphère oxydante (80% N₂, 20% O₂), par le suivi des m/n 18 (pour H₂O), 44 (pour CO₂) et 64 (pour SO₂). Des informations supplémentaires ont été obtenues avec d'autres rapports m/n en faisant des essais sous argon, mais elles ne seront pas reprises dans le présent rapport d'avancement (sauf pour la caractérisation du matériau de départ).

Les chauffages sont réalisés de 20 à 1100°C à la vitesse de 10°C par minute sous atmosphère oxydante (air synthétique au débit de 30 ml/min). Le matériau de référence (Al_2O_3) et l'échantillon sont mis dans des creusets en Al_2O_3 sans couvercle (masse : environ 55 mg). Le signal DSC et la température sont mesurés par des thermocouples type S. Pour les essais en atmosphère neutre, les conditions sont identiques sauf le gaz de balayage : argon à 20 ml/min et l'utilisation d'un couvercle sur les creusets.

L'interprétation qualitative des courbes d'analyse thermique est menée en recoupant les courbes des trois techniques : TG, ATD et AGE. Pour les données quantitatives, la TG permet d'obtenir directement les proportions relatives de chaque constituant de chimie connue (calcite, kaolinite par exemple). En pratique, avec les échantillons de Charmotte, la TG s'est révélée difficile à exploiter, seule la quantité totale de carbonates (dolomite ferrique, calcite) a pu être évaluée par cette méthode. Les autres données quantitatives ont été fournies par l'AGE après étalonnage.

Une purification des matériaux naturels est réalisée pour s'exempter des minéraux aux cinétiques réactionnelles les plus importantes (carbonates, sulfates) et récupérer la fraction fine inférieure à 0,1 μm pour concentrer l'étude sur la fraction argileuse et les silicates associés (feldspath-K, silice). Le protocole de purification est également décrit en annexes.

Détection par diffraction aux rayons X (DRX) sur phase purifiée désorientée, orientée et éthylène-glycol

Trois types de préparation de l'échantillon purifié sont nécessaires pour réaliser une caractérisation satisfaisante par DRX de la fraction argileuse et des minéraux accessoires.

Une première préparation en poudre désorientée comme décrite précédemment permet l'identification nette des minéraux accessoires. Les poudres sont ensuite mélangées à de l'eau désionisée et séchées à l'air pendant 24 h (AD, air-dried). Une meilleure orientation des phyllosilicates lors du séchage à l'air implique une meilleure diffraction et donc une meilleure identification des composantes de la fraction argileuse.

Puis, dans un dernier temps, la saturation à l'éthylène-glycol de ces préparations de poudre permet d'identifier formellement la présence de smectite par le gonflement de ces phases argileuses et le déplacement des pics de diffraction.

Dans le cadre de cette thèse, l'étude aux DRX a principalement porté sur les illites et les smectites et leur interstratification. L'estimation de la composition illite-smectite est réalisée en calculant, à l'aide d'un logiciel de modélisation de pics, type Peakfit des composantes définies en position et largeur et qui représentent les différentes phases illitiques (interstratifiés illite-smectite, illites faiblement cristallisées et bien cristallisées). En comparant les échantillons, il est possible d'identifier leur évolution en fonction de la durée de réaction et de l'acidité du milieu.

Une caractérisation complémentaire est réalisée sur le diffractomètre des équipes de l'Institut Français du Pétrole (IFP) pour améliorer l'intensité de pics de diffraction des échantillons les plus probants. L'analyse minéralogique est réalisée avec un diffractomètre X'pertPro Panalytical (source Cu, $91 \text{ s.}2\theta^{-1}$ par pas de $0,017^\circ 2\theta$). Les analyses DRX en θ - 2θ sont effectuées avec un faisceau parallèle concentré par un miroir de cristal elliptique W/Si. La poudre finement broyée est disposée dans un capillaire de 1 mm.

Cette technique permet de détecter de petites variations d'intensités sur le profil de diffraction des argiles, exempt de tout problème d'orientation préférentielle des particules.

Observation et analyse au microscope électronique à transmission (MET)

Du fait du temps de préparation, de caractérisation et d'exploitation des résultats, l'observation et l'analyse au MET ne sont réalisées que pour les échantillons avant et après réaction dont la caractérisation aux DRX montre les évolutions les plus notoires.

Les analyses sont conduites sur un MET JEOL 2000 FX travaillant à 200kV pour une résolution point par point de 2,7Å. Une suspension de phase minérale purifiée est déposée sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre comprenant 200 sections. Le séchage de la préparation est réalisé à l'air dans les conditions du laboratoire sous hotte à flux laminaire.

Les analyses chimiques EDX sont réalisées à l'aide d'une diode Si-Li (Oxford Instrument) et une fenêtre SATW de 30 mm². Les spectres sont acquis en une minute pour un temps mort inférieur à 20% et un nombre de coups compris entre 500 et 2000. Le faisceau d'analyse est en mode convergent et la surface analysée n'excède pas un diamètre de 10 nm. Les analyses semi-quantitatives sont calculées à l'aide du programme INCA® d'Oxford Instrument permettant le calcul des fractions atomiques pour chaque analyse.

Pour ces analyses, il a été réalisé le plus souvent possible des séries « photographie, analyses chimiques, diffraction électronique » pour s'assurer d'une bonne identification des phases. La fragilité des particules d'illite sous le faisceau électronique du microscope fait que ce n'est pas toujours possible. Les particules s'amorphisent ou fondent si les réglages pour l'analyse ou la photographie ne sont pas optimisés.

Les analyses chimiques sont regroupées selon la forme et l'épaisseur apparente (densité électronique) des particules. Dans chaque série de particule au même faciès, l'observation des photographies permet souvent de visualiser des impuretés. Celles-ci peuvent expliquer les divergences d'une analyse chimique dans une série. Il peut s'agir de cristaux « étrangers » dont la finesse les rend quasiment invisible : du quartz ou des oxydes de fer, par exemple, sont des sources de surestimation du Si ou Fe. Il est important que la particule analysée semble homogène à l'échelle d'analyse liée à la taille du faisceau électronique. C'est un critère de représentativité des analyses et un moyen de trier des spectres acquis en routine.

Une fois triées, les fractions atomiques de 10 à 30 particules similaires et isolées, exemptes d'impuretés, sont moyennées. Ceci permet le calcul de formules structurales pour chaque ensemble. Certaines hypothèses doivent être posées pour le calcul des formules structurales des smectites, des illites ou des interstratifiés illite-smectite avant et après réaction. Par exemple, pour une demi-maille d'argile en $(O_{10}(OH)_2)$, le nombre total d'atomes est supposé de 4 dans la couche tétraédrique et de 2 dans la couche octaédrique. Fe^{2+} est supposé être la principale espèce ionique du fer. Enfin, la charge positive ou négative globale égale 22.

4. BASE DE DONNEES THERMODYNAMIQUES UTILISEES SOUS CRUNCH

| | H ⁺ | O _{2(aq)} | H ₂ O | Al ³⁺ | Ca ²⁺ | Fe ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | SO ₄ ²⁻ | H ₂ SiO _{4(aq)} | 0°C | 25°C | 60°C | 100°C | 150°C | 200°C | 250°C | 300°C |
|---------------------------------|----------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 'Fe-Montmorillonite_Mg' | -6.04 | -3.96 | 1.68 | 0.33 | 0.17 | 0.33 | 0.17 | | | | 3.99 | 5.2997 | 3.1158 | 0.4318 | -2.2079 | -5.055 | -7.5833 | -9.9402 | -12.238 |
| 'Fe-Montmorillonite_Ca' | -6.04 | -3.96 | 1.68 | 0.17 | 0.33 | 0.33 | 0.33 | | | | 3.99 | 5.2989 | 3.7436 | 1.0576 | -1.5882 | -4.4666 | -6.9882 | -9.3588 | -11.6702 |
| 'Fe-Montmorillonite_K' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | | | 0.33 | | | 0.33 | | 4.00 | 4.0839 | 1.9891 | -0.6233 | -3.1651 | -5.8972 | -8.3154 | -10.5639 | -12.762 |
| 'Fe-Montmorillonite_Na' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | | | 0.33 | | 0.33 | | | 4.00 | 4.3575 | 2.24 | -0.3479 | -2.8759 | -5.583 | -7.9718 | -10.1894 | -12.3476 |
| 'Montmorillonite_Ca_chess_tdb' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | 0.165 | | 0.33 | 0.33 | | | | 4.00 | 3.6655 | 2.4952 | 0.3113 | -2.0465 | -4.5582 | -6.8846 | -8.6001 | -10.4779 |
| 'Montmorillonite_Na_chess_tdb' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | | | 0.33 | 0.33 | 0.33 | | | 4.00 | 3.5459 | 2.4844 | 0.4327 | -1.794 | -4.1631 | -6.1636 | -7.965 | -9.7389 |
| 'Mg-Montmorillonite_Ca' | -6.04 | -3.96 | 1.68 | 0.17 | | 0.33 | 0.33 | | | | 3.99 | 6.79 | 4.5005 | 1.7018 | -1.0355 | -3.9703 | -6.5602 | -8.9607 | -11.2889 |
| 'Mg-Montmorillonite_K' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | | | 0.33 | 0.33 | | 0.33 | | 4.00 | 4.9452 | 2.7243 | 0.0192 | -2.6141 | -5.4225 | -7.889 | -10.1671 | -12.3722 |
| 'Mg-Montmorillonite_K2' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | | | 0.33 | 0.33 | | 0.33 | | 4.00 | 2.9452 | 0.7243 | -1.9808 | -4.6141 | -7.4225 | -9.889 | -12.1671 | -14.3722 |
| 'Mg-Montmorillonite_Mg' | -6.04 | -3.96 | 1.68 | | | 0.5 | 0.5 | | | | 3.99 | 6.1628 | 3.8728 | 1.076 | -1.6552 | -4.5787 | -7.1554 | -9.5421 | -11.8569 |
| 'Mg-Montmorillonite_Na' | -6.00 | -4.00 | 1.67 | | | 0.33 | 0.33 | 0.33 | | | 4.00 | 5.2188 | 2.9952 | 0.2947 | -2.3248 | -5.1081 | -7.5451 | -9.7925 | -11.9675 |
| 'SmectiteMX80_4.183H2O' | -7.368 | 0.046 | 1.643 | 1.996 | 0.01 | 0.222 | 0.228 | 0.434 | 0.026 | | 3.612 | 7.9684 | 5.0806 | 1.7466 | -1.3025 | -4.3422 | -6.8466 | -9.0553 | -11.1398 |
| 'SmeectiteMX80_5.441H2O' | -7.368 | 0.046 | 2.901 | 1.996 | 0.01 | 0.222 | 0.228 | 0.434 | 0.026 | | 3.612 | 8.2572 | 5.4453 | 2.2012 | -0.7829 | -3.7159 | -6.1491 | -8.2983 | -10.3323 |
| 'SmectiteMX80_des' | -7.368 | 0.046 | -2.54 | 1.996 | 0.01 | 0.222 | 0.228 | 0.434 | 0.026 | | 3.612 | 9.7671 | 6.623 | 2.9967 | -0.3172 | -3.617 | -6.3296 | -8.7148 | -10.9579 |
| 'Illite_Mt-' | -8.16 | 0.073 | -1.694 | 2.04 | | 0.376 | 0.241 | 0.044 | 0.762 | | 3.387 | 11.5207 | 8.3226 | 4.6370 | 1.2722 | -2.0778 | -4.8353 | -7.2687 | -9.5712 |
| 'Illite_Mg' | -8.4 | | -1.6 | 2.35 | | 0.25 | 0.25 | | 0.85 | | 3.4 | 14.3563 | 10.8419 | 6.6202 | 2.5687 | -1.6911 | -5.3774 | -8.7382 | -11.9554 |
| 'BeidelliteCa' | -7.36 | -2.64 | 2.34 | 0.17 | | | | | | | 3.66 | 9.0537 | 5.9138 | 2.1131 | -1.5889 | -5.4812 | -8.9031 | -12.0498 | -15.0787 |
| 'BeidelliteK' | -7.32 | -2.68 | 2.33 | | | | | | 0.33 | | 3.67 | 7.4122 | 4.3408 | 0.6337 | -2.9442 | -6.7301 | -10.0286 | -13.0531 | -15.9588 |
| 'BeidelliteMg' | -7.36 | -2.64 | 2.34 | | | 0.17 | 0.17 | 0.33 | | | 3.66 | 8.4022 | 5.2615 | 1.4626 | -2.2135 | -6.1146 | -9.5233 | -12.6565 | -15.6719 |
| 'BeidelliteNa' | -7.32 | -2.68 | 2.33 | | | | | | | | 3.67 | 7.6228 | 4.5486 | 0.8459 | -2.7183 | -6.4793 | -9.7484 | -12.7422 | -15.618 |
| 'Microcline' | 4.00 | -4.00 | 1.00 | | | | | | 1.00 | | 3.00 | 0.9409 | 0.0438 | -0.9991 | -1.9622 | -2.9425 | -3.7848 | -4.5714 | -5.3633 |
| 'K-Feldspar' | -4.00 | -4.00 | 1.00 | | | | | | 1.00 | | 3.00 | 1.5214 | 0.5727 | -0.5207 | -1.5286 | -2.5597 | -3.4524 | -4.29 | -5.1327 |
| 'Chalcedony' | -2.00 | -2.00 | | | | | | | | | 1.00 | -3.7688 | -3.4556 | -3.0942 | -2.7626 | -2.4332 | -2.1706 | -1.9541 | -1.7686 |
| 'Quartz_alpha' | -2.00 | -2.00 | | | | | | | | | 1.00 | -4.0786 | -3.7398 | -3.3491 | -2.9907 | -2.6346 | -2.3507 | -2.117 | -1.9184 |
| 'Amorphous silica' | -2.00 | -2.00 | | | | | | | | | 1.00 | -2.9237 | -2.7024 | -2.4645 | -2.2317 | -2.0089 | -1.8289 | -1.673 | -1.5318 |
| 'Geothite' | -2.00 | 0.25 | 1.5 | | | 1.00 | | | | | | -9.4055 | -8.7601 | -7.9816 | -7.2298 | -6.4547 | -5.8314 | -5.3437 | -4.9883 |
| 'Calcite' | -1.00 | | | 1.00 | | | | | | 1.00 | | 2.2217 | 1.847 | 1.3387 | 0.7856 | 0.1119 | -0.5771 | -1.3316 | -2.2441 |
| 'Dolomite' | -2.00 | | | 1.00 | | | 1.00 | | | | | 4.5203 | 3.5328 | 2.2536 | 0.9281 | -0.6095 | -2.1182 | -3.7217 | -5.6183 |
| 'Dolomite_dis' | -2.00 | | | 1.00 | | | 1.00 | | | | | 5.4115 | 4.2987 | 2.8756 | 1.4168 | -0.2551 | -1.8731 | -3.5676 | -5.5414 |
| 'Dolomite_ord' | -2.00 | | | 1.00 | | | 1.00 | | | | | 3.6705 | 2.7542 | 1.5568 | 0.306 | -1.1581 | -2.6088 | -4.1655 | -6.0234 |
| 'Nontronite-Ca' | -5.36 | 0.5 | -3.64 | 0.34 | 0.17 | 2.00 | | | | | 3.66 | -21.9823 | -20.7471 | -19.4752 | -18.4794 | -17.7155 | -17.3497 | -17.3063 | -17.5578 |
| 'Nontronite-K' | -5.32 | 0.5 | -3.68 | 0.33 | | 2.00 | | | 0.33 | | 3.67 | -23.6168 | -22.3131 | -20.9477 | -19.8479 | -18.9577 | -18.4684 | -18.3028 | -18.4312 |
| 'Nontronite-Mg' | -5.36 | 0.5 | -3.64 | 0.34 | | 2.00 | 0.17 | | | | 3.66 | -22.6339 | -21.3994 | -20.1257 | -19.1239 | -18.3487 | -17.9997 | -17.9127 | -18.1507 |
| 'Nontronite-Na' | -5.32 | 0.5 | -3.68 | 0.33 | | 2.00 | | 0.33 | | | 3.67 | -23.4061 | -22.1053 | -20.7355 | -19.622 | -18.7068 | -18.1883 | -17.9919 | -18.0903 |
| 'Pyrite' | 2.00 | -3.5 | -1.00 | | | 1.00 | | | | 2.00 | | 240.086 | 217.7879 | 191.3595 | 166.4295 | 140.9541 | 119.9133 | 101.8897 | 85.6941 |
| 'Anhydrite' | | | | 1.00 | | | | | | | 1.00 | -4.4361 | -4.8772 | -4.8772 | -5.4973 | -6.3926 | -7.4217 | -8.6372 | -10.1879 |
| 'Gypsum' | | | | 1.00 | | 1.00 | | | | 1.00 | | -4.6623 | -4.6047 | -4.7141 | -4.986 | -5.4804 | -6.137 | -7.0009 | -8.2157 |
| 'Siderite' | -1.00 | | | | | 1.00 | | | | | 1.00 | -0.0773 | -0.4733 | -1.0058 | -1.575 | -2.2565 | -2.9469 | -3.7021 | -4.6176 |
| 'Dawsonite' | -3.00 | | | 1.00 | | | | 1.00 | | | | 5.5223 | 4.3266 | 2.894 | 1.5324 | 0.0979 | -1.1804 | -2.4309 | -3.7962 |

5. BASE DE DONNEES CINETIQUES UTILISEES SOUS CRUNCH

| Mécanisme acide | | | | Mécanisme neutre | | Mécanisme basique | | | Référence | Surface spécifique |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Minéraux primaires | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^c n | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^c n | | (m ² .g ⁻¹) |
| Illite_Mg | -11,72 | 11,00 | 0,6 | -18,76 | 3,34 | -12,31 | 16,03 | ^e 0,60 | Kohler et al. (2003) | 100 |
| Mg-Montmorillonite_Na | -13,9 | 5,65 | 0,21 | -12,80 | 8,37 | -12,22 | 14,09 | ^e 0,33 | ^f Etude présentée | 100 |
| I/S_ISCz-1_2,966H₂O | -12,66 | 11,47 | 0,21 | -14,00 | 11,47 | -11,00 | 11,47 | ^d 0,33 | ^f Etude présentée | 100 |
| Microcline | -10,06 | 12,37 | 0,5 | -12,41 | 9,09 | -21,20 | 22,51 | -0,82 | Palandri et Kharaka (2004) | 0,1 |
| Quartz_alpha | -11,50 | 20,99 | 0,5 | | | | | | Pokrovsky et al. (2005) | 0,1 |
| Calcite | -3,00 | 3,44 | 1,00 | -5,81 | 5,62 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |
| Dolomite | -3,19 | 8,64 | 0,5 | -7,53 | 12,56 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |
| Goethite | | | | -7,94 | 20,7 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |
| Pyrite | -7,52 | 13,61 | ^c -0,5 / ^e 0,5 | | | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |
| Minéraux secondaires | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^c n | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^a log k _(25°C) | ^b Ea | ^c n | | (m ² .g ⁻¹) |
| Albite-high | | | | -13,00 | 15 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,1 |
| Anhydrite | | | | -3,19 | 3,42 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |
| Anorthite | | | | -13,00 | 15 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,1 |
| Mg-Montmorillonite_Ca | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Mg-Montmorillonite_K | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Mg-Montmorillonite_K2 | | | | -15,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Mg-Montmorillonite_Mg | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| BeidelliteCa | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| BeidelliteK | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| BeidelliteMg | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| BeidelliteNa | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Nontronite-Ca | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Nontronite-K | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Nontronite-Mg | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Nontronite-Na | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Saponite-Ca | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Saponite-K | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Saponite-Mg | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Saponite-Na | | | | -14,00 | 12 | | | | ^f Etude présentée | 100 |
| Kaolinite_B | | | | -13,18 | 5,31 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 20 |
| Chalcedony | | | | -9,42 | 11,91 | | | | Rimstidt and Barnes (1980) | 0,1 |
| Dawsonite | | | | -7,00 | 15,02 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |
| Sidérite | | | | -7,53 | 12,5 | | | | Golubev et al. (2009) | 0,01 |
| Gypsum | | | | -2,79 | 0 | | | | Palandri et Kharaka (2004) | 0,01 |

a. Taux de réaction k (mol.m⁻².s⁻¹) à 25°C et pH = 0

b. Energie d'activation d'Arrhenius Ea (kcal.mol⁻¹)

c. Ordre de réaction sur H⁺

d. Ordre de réaction sur OH⁻

e. Ordre de réaction sur Fe³⁺

f. Les ajustements ont été réalisés à partir des données de Golubev et al. (2006)

6. TEST DE REPRODUCTIBILITE DU MAILLAGE ET DU PAS DE TEMPS

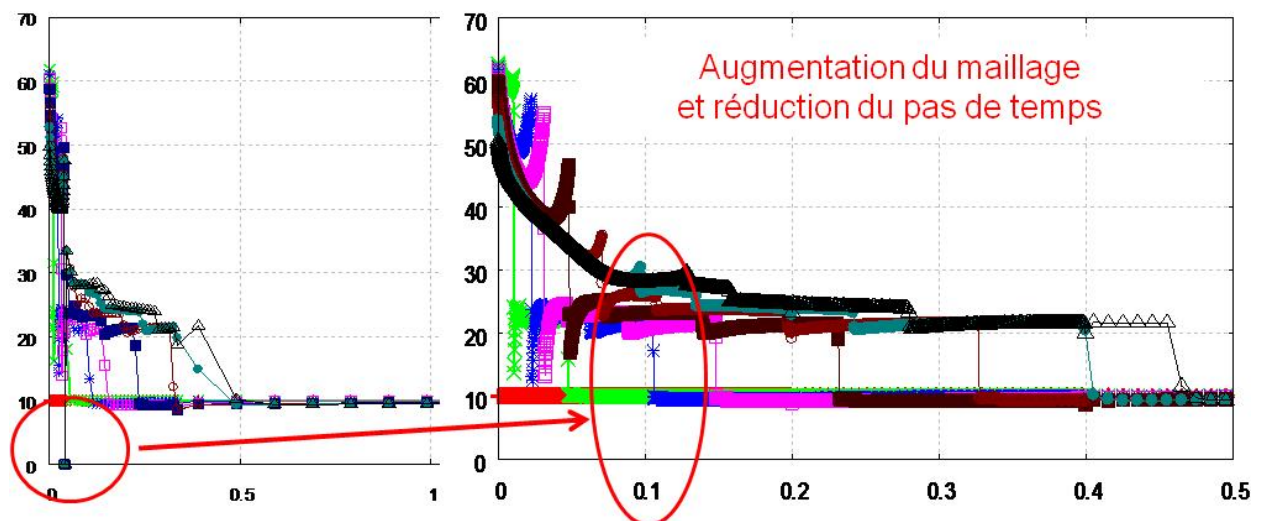
Des tests de sensibilité sur le maillage et les pas de temps sont nécessaires pour faire face à tout problème de non-convergence ou de calcul faussé lors d'un saut de maille ou l'utilisation d'un pas de temps trop élevé.

Lors des premières itérations réalisées sur le cas de référence, un artefact à 10 cm pour les huit temps intermédiaires subsistait sur la variation de porosité au cours du temps et de la fraction volumique de certains minéraux (illite, anhydrite, beidellites). Il était également présent dans plusieurs cas de sûreté. Cet artefact pouvait aussi s'avérer être un résultat très important dans l'étude de la diminution de l'ouverture de la porosité voire de sa fermeture.

Cependant, la chute de la porosité à 0% à 10 cm ne suit pas du tout l'évolution globale du système et intervient à un endroit où le maillage varie.

Un test est donc réalisé en affinant le maillage avec 1366 mailles au total contrairement aux 100 mailles initialement introduites. Ceci a permis de redécouper la zone à 10 cm en plusieurs mailles.

Le seul artefact observé lié au maillage et au pas de temps a donc été corrigé dans tous les différents cas de modélisation réalisés.



7. PUBLICATIONS SOUMISES A REVUE A COMITE DE LECTURE



Available online at www.sciencedirect.com



Energy Procedia 00 (2008) 000–000

**Energy
Procedia**

www.elsevier.com/locate/XXXX

GHGT-9

Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions

Anthony Crédoz¹, Olivier Bildstein, Michel Jullien, Joël Raynal, Jean-Claude Pétronin, Michel Lillo, Claudine Pozo, Guy Géniaut

Laboratory for Modeling of Transfers in the Environment, CEA Cadarache, 13108 Saint Paul-lez-Durance, France

Elsevier use only: Received date here; revised date here; accepted date here

Abstract

The geochemical reactivity between the mixed fluids (supercritical CO₂ and brine) and the clayey caprock formations under physicochemical conditions of geological storage remain largely under-investigated. The caprock is characterized by inherent properties notably supported by a high clayey content such as low reactivity, low permeability and high elasticity/plasticity. This study presents experimental and modeling results regarding the geochemical reactivity of two caprock samples under CO₂ storage conditions: a rock sample from the Chinle formation in Moab (Utah – USA) and a sample from the Comblanchien formation in Charmotte (Paris Basin – France). Experiments were conducted in pressurized cells where fluids (CO₂ and brine) are maintained at constant temperature (80 to 150°C) and pressure (1 to 150 bar). The duration of the experiments ranged from 30 to 360 days. The brine was synthesized as a representative solution of a saline aquifer. In the experiments, carbonate minerals (dolomite, calcite) dissolve partially or totally in the short term. In the long-term experiments, a new form of complex carbonate precipitates. To evaluate clay minerals reactivity, the same series of experiments were performed with a purified mixed-layer illite/smectite mineral (I/S), illite and smectite. The mixed layer Illite/Smectite fraction reveals a clear stability towards CO₂ whereas illite and smectite tend to be destabilized in the long-term. Kaolinite is the most reactive clay mineral as it dissolves totally in the long-term experiments. To predict and compare the geochemical reaction pathways, reactive transport modeling was performed focusing on the behavior of the cap-rock at the timescale of the experiments (30 to 365 days). Calculations were also extended to duration up to 10,000 years which is the relevant timescale for the long term safety assessment of CO₂ storage. © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved

Keywords: Carbon dioxide; geological storage; cap rock; clay minerals; carbonates; geochemical reactivity

1. Introduction

The capture and geological CO₂ storage (CCGS) in deep aquifers, depleted oil and gas fields and coal seams appears to be one of the main solutions to reduce the industrial CO₂ emissions to the atmosphere. The caprock is defined as an impermeable layer of shale or clayey rock overlying a reservoir which prevents fluids from flowing out of the reservoir (IPCC, 2005). The first phenomena occurring at the caprock interface is the CO₂ physical

¹ Corresponding author. Tel.: +33-442-253-724; fax: +33-442-256-272.
E-mail address: anthony.credo@cea.fr.

trapping forcing a lateral migration of the fluid beneath the sealing layers. Clay minerals are the main components of the caprock with a minimum mass fraction of about 40% (Kaszuba et al., 2003; Kaszuba et al., 2005; Gaus et al., 2005; Kohler et al., 2006; Gherardi et al., 2007). Various proportions of quartz and carbonated minerals (among other accessory minerals) can also be found depending on the geological context of the storage site: limestone or siliciclastic context. The geochemical alteration occurring along the reservoir-caprock interface with mixed CO_2 fluids and brine may lead to the formation of potential pathways for CO_2 leakage through the sealing layer. The injection takes place at depths below 800 m (except for the injection in coal beds). At these depths, CO_2 reaches a supercritical state ($\text{CO}_{2(\text{SC})}$) and becomes partially immiscible in aqueous solution (Takenouchi and Kennedy, 1964). After injection, the CO_2 is driven by buoyancy forces which lead to an upward migration through the reservoir until it reaches the caprock. Although the dominant mechanism implied by the clayey caprock is the physical or structural trapping due the low permeability and high capillary entry pressure of the sealing layer, the most effective trapping on the longer timescale is the solubility and mineral trapping, when dissolved CO_2 combines with cations to form carbonate minerals such as calcite, dolomite, and siderite (Kaszuba et al., 2003, 2005; Gaus et al., 2005; Gherardi et al., 2007). In order to identify the different reactive pathways in the caprock components in storage conditions and to assess the performance and safety of the storage in various scales in time and space, a series of preliminary experimental and modeling studies needs to be performed. In the present paper, we identify the main geochemical phenomena (dissolution, precipitation) occurring during $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ –brine–rock interactions focusing on clay and carbonated minerals reactivity, and looking in particular at two different cap-rock samples coming from a limestone context and from a sandstone context. The grain size and solution-to-solid ratios in the experiments are much higher than in the real geological system in order to accelerate the dissolution/precipitation processes and to anticipate the phenomenology that would take place in the long-term period at the basin scale. We can simulate the behavior of each experiment at the laboratory duration in order to extrapolate the reaction path for a 10,000-year period of time which is required in a global safety assessment of the CO_2 injection site (Bildstein and al., *this issue*).

2. Material and methods

2.1. Experimental approach

Two cap-rock samples were considered to evaluate the reactivity with CO_2 in two different geological contexts: limestone and sandstone. Two types of experiments were performed to assess the reactivity of the clayey caprocks in different situations: (1) close to the supercritical CO_2 plume, with brine and supercritical CO_2 , and (2) further away from the plume, with brine and dissolved CO_2 . The experiments were performed at 80°C (a representative temperature for deep storage conditions), and at 150°C in order to accelerate the kinetic reaction of clay minerals dissolution/precipitation and assess the geochemical evolution in the long-term. Two partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) were used, 1 bar to 150 bar, corresponding to the two types of CO_2 experimental conditions (dissolved CO_2 and supercritical CO_2). To provide a sound basis for the understanding of the specific effect of CO_2 , separate reference experiments with brine only were also performed at 80°C and 150°C for 90 days. A special attention was given to the reactivity of clay minerals interacting with supercritical CO_2 only and with supercritical CO_2 and brine, since these materials are considered as important components for reactivity control and caprock stability. The conditions and parameters for the experiments are reported in Table 1. At the end of the experiments, both the solids and the brine were analyzed.

2.2. Experimental apparatus

Two types of experimental devices were used. The supercritical carbon dioxide–brine–rock experiments were conducted in a hydrothermal reactors consisting of Teflon contained in a 100 cm³ steel pressure cell (batch system). This equipment allows for the external control and monitoring of temperature and pressure, with a maximal pressure of 180 bar and maximal temperature of 250°C. The set of experiments were performed with $p\text{CO}_2 = 150$ bar and temperatures of 80°C and 150°C. In these conditions, carbon dioxide in the reaction cell is a supercritical fluid that is largely immiscible, but still partly soluble in brine (Takenouchi and Kennedy, 1964; Kaszuba et al., 2003; 2005). The crushed rock samples and solution were placed into the cell and reacted during various durations: 30, 45, and 90 days. After reaction, the solutions and the solids were collected to be analyzed after 1 day of cooling and 6 hours of

CO₂ purge. The dissolved carbon dioxide-brine-rock experiments and the brine-rock experiments were conducted in smaller Teflon reactors contained in 50 cm³ steel reactors at 80°C and 150°C during 90 and 365 days. After reaction, the cells were cooled during 1 day before opening.

2.3. Materials

Two caprock series were considered for this study. In order to assess the reactivity in a sandstone context, a clayey caprock from the Chinle formation (Utah – USA) was selected. This reservoir-caprock system is a potential natural analog of geological CO₂ storage in the Colorado Plateau (Blanchet et al. 2008). The Triassic argillaceous formation of Chinle (250 million-year) was exposed to volcanic events and associated gas circulations 55 millions years ago. The sample (referred to as “Colo”) was collected from an outcrop close to Moab in 2006 during a sampling campaign aiming at identifying preferential pathway of CO₂ leakage in the reservoir and the caprock at the long-term timescale. It was sampled in a zone of the formation which a priori was not exposed to CO₂-rich fluids. This sample is composed of 40% mass fraction of mixed-layer illite/smectite (I/S), 40% quartz, 10% calcite A (pure calcite), 7% hematite and 3% calcite B (with a composition close to dolomite).

A clayey limestone from Comblanchien reservoir/caprock transition area in Charmotte (Paris Basin - France) was also chosen. This system is representative of a potential pilot project for CO₂ injection in a depleted oil field. The sample (referred to as “Cha”) was collected during a drilling campaign in the Charmotte oil field at ca. 1980m depth. The mineralogical composition (in mass fraction, +/- 10%) was determined by crossing XRD, STA and SEM-EDS analyses: 45% calcite, 15% mixed-layer illite/smectite, 10% kaolinite, 10% quartz, 5% gypsum, 5% pyrite and 5% other components (anatase, organic matter). The cap-rock samples were crushed and reduced to a fraction < 500 µm in order to maximize the reactive surface area and accelerate dissolution processes.

In addition to caprock sample, three types of purified clay minerals were extracted from these rocks and studied in the same conditions. First, a sample of the purified mixed-layer illite/smectite (80-90% illite / 10-20% smectite) extracted from Chinle material was selected (referred to as “Cp”). This clay material is representative of the major clay fraction found in the Chinle and Charmotte formations. Another sample of smectite and mixed-layer illite/smectite (Fp) coming from the reference area of Forez (France) and a sample of illite (Ip) from the reference area of Le Puy en Velay (France) were studied as they represent ubiquitous minerals found as a fraction of the I/S or as free clay components in caprocks.

The saline solution (referred to as V2) used in the experiments is based on the composition of the Dogger reservoir solution in the Paris Basin (Azaroual et al. 1997 – GLCIV2). The solution was synthesized using standard laboratory grade salts. It is essentially a Na-Cl dominated aqueous solution. The ionic strength of the brine is 0.25M and the pH of 6.3 was adjusted with 5 mL 0.1M HCl in 1 L of V2 solution. The V2 solution was not in initial equilibrium with the rock samples which implies some geochemical reactivity attributable only to the brine and not specifically to reactions with CO₂. Although the interpretation of the results is more complicated, this initial non-equilibrium was also a way to investigate the interactions involved when a complex reservoir solution enters into the caprock. To perform the experiments with dissolved CO₂, CO_{2(g)} bubbling was performed into V2 brine during 2 hours to reach a pH of 4.8 according to: $\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$.

The V2 and V2-CO_{2(aq)} chemical compositions are reported in Table 1. The supercritical CO₂-brine-rock experiments were performed in the Teflon cell contained in the 100 cm³ steel pressure reactors preliminary loaded with 1.25 g of solid sample powder (caprock or purified clay mineral) and 25 g of brine solution. After 5 min. of circulation of argon gas at 25°C to provide degassed conditions inside the cell, approximately 25 g of carbon dioxide was injected into the autoclave. This procedure resulted in an initial brine to rock mass ratio of 20:1 and the approximated initial brine to carbon dioxide mass ratio was ca. 1:1. For the experiments with CO_{2(aq)} and brine only, the same rock mass ratio 20:1 was used. For all the experiments, it was not possible to control the redox state during or after reaction.

2.4. Analytical methods

After retrieving the liquid from the reactors, the suspension was centrifuged 5 min at 7000 r/min to extract the solid fraction. The brine was filtrated through a 0.45 µm Teflon membrane and the aliquot was acidified with nitric acid (pH 2) and conserved at 5°C in order to prevent any precipitation. Dissolved Si, Ca, Na, Mg, K, Fe, Al were

determined using an induced couple plasma coupled with an atomic electron spectroscopy (ICP-AES). Analytical results and uncertainties are reported in Table 1. The solid fractions were analyzed using a simultaneous thermal analyzer equipped with a emitted gas analyzer (STA-EGA), X-ray diffraction (XRD), optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Secondary and backscattered electron signals and qualitative X-ray analysis using Energy Dispersive Spectrometry (EDS) were used in SEM analysis.

Table 1: List of experiments and water chemistry (mmol/L)

| Experiment reference | T(°C) | pCO ₂ (bars) | Time (d) | pH (a) | Ca | Si | Mg | Al | Fe | Na | K |
|--|-------|-------------------------|----------|--------|-------|------|-------|------|------|--------|-------|
| <i>Initial brine</i> | | | | | | | | | | | |
| V2 | 25 | atm | - | 6,3 | 22,22 | 0,82 | 9,40 | 0,00 | 0,00 | 205,20 | 5,02 |
| V2 + CO ₂ (aq) | 25 | 1 | - | 4,8 | 23,58 | 1,13 | 9,92 | 0,00 | 0,00 | 211,44 | 5,30 |
| <i>Rock + brine experiments</i> | | | | | | | | | | | |
| ColoV280C90 | 80 | atm | 90 | 7,76 | 23,95 | 0,25 | 7,96 | 0,00 | 0,00 | 194,87 | 6,87 |
| ColoV2150C90 | 150 | atm | 90 | 8,59 | 41,92 | 1,31 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 276,21 | 10,05 |
| ChaV280C90 | 80 | atm | 90 | 7,11 | 30,44 | 0,26 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 196,39 | 4,99 |
| ChaV2150C90 | 150 | atm | 90 | 7,26 | 38,17 | 1,45 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 242,28 | 5,54 |
| <i>Rock-CO₂(aq) brine experiments</i> | | | | | | | | | | | |
| ColoV2CO280C90 | 80 | 1 | 90 | 7,4 | 23,95 | 0,53 | 9,88 | 0,01 | 0,00 | 198,35 | 6,49 |
| ColoV2CO2150C90 | 150 | 1 | 90 | 7,23 | 34,43 | 1,81 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 217,49 | 8,99 |
| ColoV2CO2150C365 | 150 | 1 | 365 | 7,58 | - | - | - | - | - | - | - |
| ChaV2CO280C90 | 80 | 1 | 90 | 7,22 | 33,68 | 0,15 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 221,40 | 5,28 |
| ChaV2CO2150C90 | 150 | 1 | 90 | 7,09 | 37,67 | 1,36 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 228,80 | 6,32 |
| ChaV2CO2150C365 | 150 | 1 | 365 | 7,53 | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>Rock-CO₂(SC) experiments</i> | | | | | | | | | | | |
| ColoV2CO2SC80C150B30 | 80 | 150 | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ChaV2CO2SC80C150B30 | 80 | 150 | 30 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>Rock-CO₂(SC) brine experiments</i> | | | | | | | | | | | |
| ColoV2CO2SC80C150B30 | 80 | 150 | 30 | - | 33,81 | 0,88 | 13,42 | 0,00 | 0,00 | 245,15 | 7,85 |
| ColoV2CO2SC150C150B30 | 150 | 150 | 30 | - | 37,12 | 1,01 | 11,13 | 0,00 | 0,30 | 244,24 | 7,17 |
| ChaV2CO2SC80C150B30 | 80 | 150 | 30 | - | 49,90 | 0,96 | 15,35 | 0,00 | 0,45 | 301,70 | 8,03 |
| ChaV2CO2SC80C150B90 | 80 | 150 | 90 | - | 52,89 | 0,81 | 10,51 | 0,00 | 0,00 | 218,36 | 6,02 |
| <i>Clay-CO₂(SC) experiments</i> | | | | | | | | | | | |
| CpCO2SC150C150B45 | 150 | 150 | 45 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| FpCO2SC150C150B45 | 150 | 150 | 45 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| IpCO2SC150C150B45 | 150 | 150 | 45 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <i>Clay-CO₂(SC) brine experiments</i> | | | | | | | | | | | |
| CpV2CO2SC80C150B45 | 80 | 150 | 45 | 6,38 | 26,26 | 0,86 | 11,29 | 0,00 | 0,00 | 47,89 | 3,62 |
| CpV2CO2SC150C150B45 | 150 | 150 | 45 | 6,58 | - | - | - | - | - | - | - |
| FpV2CO2SC80C150B45 | 80 | 150 | 45 | 5,26 | 27,86 | 1,41 | 9,91 | 0,00 | 0,00 | 47,67 | 3,87 |
| FpV2CO2SC150C150B45 | 150 | 150 | 45 | 5,63 | - | - | - | - | - | - | - |
| IpV2CO2SC80C150B45 | 80 | 150 | 45 | 5,06 | 27,02 | 1,65 | 13,27 | 0,00 | 0,01 | 57,53 | 4,72 |
| IpV2CO2SC150C150B45 | 150 | 150 | 45 | 5,57 | - | - | - | - | - | - | - |
| Maximum 2σ uncertainty (b) | | | | 3% | 2% | 2% | 2% | 30% | 30% | 3% | 2% |

^apH reported in this table is the stabilized value at standard temperature (25°C) and after partial degassing

^bMaximum 2σ uncertainty is the analytical uncertainty

2.5. Modeling tools

The coupled reaction-transport code Crunch (Steefel, 2001) is used to identify the geochemical reaction pathways and to calculate the dissolution rate of the minerals. The code uses a kinetic formulation for mineral dissolution and precipitation using kinetic laws based on the of the transition state theory. Kinetics data for each are taken from the review work of Palandri and Kharaka (2004). Data for the equilibrium calculations in the aqueous phase are taken from the EQ3/EQ6 database (Wolery, 1992). The experimental composition of the Colorado and Charmotte caprock, and the V2 solution were introduced in the model. The I/S minerals were modeled as an assemblage of illite and Ca-montmorillonite. To take into account the substitutions in the calcite B mineral from the Colorado sample and in the Fe-dolomite from the Charmotte sample, dolomite and disordered dolomite were used respectively. The simulations were performed for each material in the “rock-brine experiment”, the “rock-CO₂(aq) brine experiment” and the “rock-CO₂(SC) brine” experimental conditions at 80°C.

3. Results

3.1. Rock-brine experiments

The pH value of the V2 brine is 6.3 and the composition is not initially at equilibrium with the rock. After 90 days of rock-brine interactions, the pH reaches a value of 7.7 and 8.6 at 80°C and 150°C respectively (measurement at 25°C) for the Colorado cap-rock experiments. For the Charmotte sample, the same trend is observed: the pH reaches respectively 7.1 and 7.3 for the experiments at 80 and 150°C.

Concerning the solution, for the Colorado sample which reacted 90 days, the Ca and K concentrations increased by 20–30% at 80°C and 100% at 150°C. Na concentration only increased at 150°C whereas Mg concentrations strongly decreased at this temperature (a 1000-fold decrease). The Si concentration shows an inverse trend with respect to temperature: it decreases at 80°C and increases at 150°C. For Al and Fe, no significant changes were observed. In the Charmotte rock case study, similar trends are observed for all the major cations after 90-day of rock-brine experiments. Ca concentrations increased significantly by 50% at 80°C and 90% at 150°C. Na and K concentrations only increased at 150°C. Mg concentrations again decreased strongly at 80°C and 150°C. A behavior similar to the Colo experiment is observed for Si (a decrease at 80°C and an increase at 150°C) and stable concentrations for Al and Fe.

These adjustments of the brine composition lead to rather small geochemical changes in the solid phases. Both in the Colorado-brine and Charmotte-brine experiments, the carbonate minerals presented superficial features of dissolution, especially for the Fe-dolomite in the Charmotte sample. The destabilization was however not significant enough to be detected by XRD analysis. Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is formed, but this phenomenon was interpreted as an artifact of experiment where sulfates from the solution combine with calcium during cooling and opening of the reactor. No significant changes were identified on clay minerals.

3.2. Rock- $\text{CO}_2(\text{aq})$ brine experiments

After 90 days of rock- $\text{CO}_2(\text{aq})$ brine interactions, the pH of the solution increased from the initial 4.8 to values of 7.4 and 7.2 (measured at 25°C) for the Colorado caprock in the experiments at 80 and 150°C respectively. For the Charmotte rock, the same trend is observed: the pH reached respectively 7.2 and 7.1, for the experiments at 80 and 150°C respectively. The two cap-rock samples have a strong pH buffering capacity due to their mineral composition. For the Colorado sample, after 90-day of exposure, the Ca and K concentrations increased at 80°C and at 150°C by 46% and 70% respectively. Na concentration remained stable at 80°C and 150°C whereas Mg concentrations decreased by a factor of 50 at 150°C. Si concentration decreased at 80°C and increased at 150°C and for Al and Fe no significant changes were observed. In the case of the Charmotte samples, similar trends were observed for all the major cations after 90-day of rock-brine experiments. Ca concentrations increased significantly by 43% at 80°C and 60% at 150°C. K concentrations only increased at 150°C by 20%, and Mg concentrations strongly decreased by a factor of 1000 at 80°C and by a factor of 100 at 150°C. Again, Si concentrations decreased at 80°C and increased at 150°C whereas for Al and Fe, concentrations remained stable.

As opposed to the previous experiments, more extensive changes in the mineral composition were observed. In the Colorado cap-rock sample, two different calcite compositions, more or less substituted were identified using XRD analysis and STA. The composition of the first calcite (CaCO_3), referred to as calcite A, is close to a pure calcite with some Ca substitution by Fe or Mg. The second calcite, referred to as calcite B, shows approximately 20% of substitution. Generally speaking, such substitutions are thought to lead to some weakness in the mineral crystalline network making it more unstable. To this regard, the results after 365-day Colorado- $\text{CO}_2(\text{aq})$ brine experiment at 150°C is counter-intuitive: the calcite A was totally dissolved whereas calcite B was not destabilized. Finer analyses are required to explain this result. At the end of the reaction, a new form of mixed carbonated minerals also forms whose composition is not yet determined. XRD shows that the substituted phase probably integrates Ca, Fe and Mg ions in the mineralogical structure. The dissolution of the carbonate minerals is responsible for the evolution of the solution from acidic conditions at pH 4.8 to neutral conditions. For the clay fraction, the evolution of the I/S phase was not clearly identified, probably involving very small quantities of material. The formation of halite is also observed but is interpreted as an experimental artifact, i.e. the precipitation

of Na and Cl coming from the solution since the solid was not sufficiently rinsed with deionized water before lyophilization.

In the Charmotte cap-rock sample, two different carbonate minerals were identified: a pure calcite and a Fe-dolomite ($\text{Fe-CaMg}(\text{CO}_3)_2$). After 365-day Charmotte- $\text{CO}_2(\text{aq})$ brine experiment at 150°C , the calcite was only destabilized whereas the initial Fe-dolomite was almost totally dissolved. This dissolution is in agreement with the assumption that a substituted mineral is more unstable than a pure mineral phase. Ca substitution by Fe ions (for Fe-dolomite and probably for Fe-calcite) is thought to be at the origin of this carbonated crystalline network weakness. At the end of the reaction, a new form of mixed carbonated minerals also precipitated whose composition was not yet determined (Figure 1b). Concerning clay minerals, the most significant change is the smectitisation of the mixed-layer illite/smectite at 150°C . The destabilization of the I/S was especially focused on the smectite phase initially present, as inferred by XRD measurements (Figure 1a). The destabilization of the smectite phase and the dissolution of kaolinite provided elements in solution to form a new 15.5A smectite: $\text{I/S} + \text{Kaolinite} \rightarrow \text{illitic I/S} + \text{Fe-Mg-Smectite}$. This new mineral was identified more precisely as a Mg-Fe-smectite using results from STA measurements. Finally, the destabilization of pyrite (FeS_2) observed after 90-day Charmotte- $\text{CO}_2(\text{aq})$ brine experiment were confirmed in the 365-day experiment at 150°C showing that the pyrite was massively dissolved (as shown by XRD) and partially replaced by a new carbonated minerals at the expense of pyrite. This reaction was identified as a "pseudomorphisation" by SEM-EDS showing that S^{2-} ions were substituted by CO_3^{2-} .

3.3. Rock- $\text{CO}_2(\text{SC})$ brine experiments

In these experiments, in-situ pH measurements were not available but can be inferred from CO_2 solubility data in brines from Duan et al. (2003): for a solution salinity of 0.1 in equilibrium with a $p\text{CO}_2$ of 150 bars, the $\text{CO}_2(\text{aq})$ concentrations reaches 0.98 molal and 0.90 molal, respectively at 80°C and 150°C .

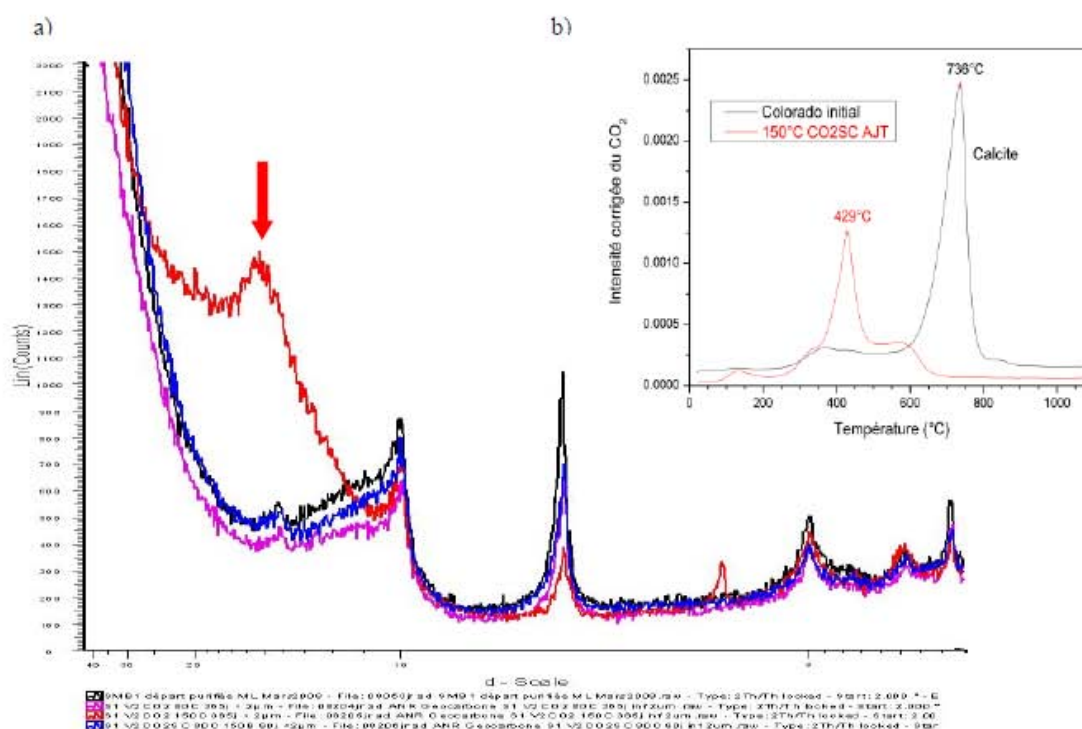


Figure 1. (a) Evidence for the formation of a mixed Mg-Fe-smectite on XRD diffraction (arrow on the red curve at 15.5 \AA), and (b) a "low temperature" mixed carbonate (429°C) on the EGA curve in the Colorado experiments at 150°C with $\text{CO}_2(\text{g})$. Note that initial calcite dissolves completely in this experiment.

The pH of the brine in equilibrium with $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ is calculated to be 3.2 at 80°C and 3.5 at 150°C. In the 30-day Colorado- $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ brine experiments, the Ca, K and Mg concentrations increased by 52%, 56% and 43% at 80°C and by 67%, 43% and 18% at 150°C respectively. Na concentrations increased by 20% at 80°C and 150°C and Si concentrations remained stable. For the Charmotte- $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ brine experiments at 80°C, the Ca, K and Mg concentrations increased by 125%, 60% and 63% after 30 days and by 138%, 20% and 12% after 90 days respectively. Na concentrations increased by 44% after 30 days and Si concentrations remained stable after 30 and 90 days. The evolution of Fe concentrations in all the experiments were difficult to interpret.

In the Colorado- $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ brine experiments at 80°C and 150°C, the calcite A which is massively dissolved after 30 days. In the Charmotte- $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ experiments, it is the Fe-dolomite which is significantly dissolved at 80°C after 30 days and 90 days, whereas pyrite was only slightly destabilized. Concerning the clay fraction, the I/S fraction remains stable but the kaolinite is partially dissolved after 90 days. The experiments performed with purified clay minerals reveals some evidence of contradictory I/S evolution with the temperature: after 45 days, the relative illite fraction increased in the Forez I/S phase at 80°C due the decrease of smectite fraction in the mixed-layer whereas at 150°C, the Forez smectite is dissolved and I/S remains stable.

Note that some $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ experiments were also conducted in anhydrous conditions. In these experiments, $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ had no observable effect on the cap-rock samples from Colorado and Charmotte in the 30-day experiment. However, it is worth noting that additional experiments performed in parallel on purified illite from Le Puy and on I/S and free smectite from Forez, show a dissolution of the illite fraction in small amounts after 45 days at 150°C. This result has to be confirmed in long term experiments.

3.3 Numerical simulations of the experiments with Crunch

Simulation of the Colorado-brine experiment at 80°C were performed in which the pH increased from 6.2 to 7.5 after 365 days. The pH of the solution was buffered by calcite dissolution (-1%) after some hours which precipitated again after 90 and 365 days (+0.5%). No significant precipitations of kaolinite and Na-montmorillonite occurred due to little destabilization of the initial Ca-montmorillonite and illite after a few days of reaction. It is thus difficult to interpret these mineralogical changes at the timescale of the experiments. For the Charmotte-brine simulation at 80°C, the pH increased from 6.2 to 7.3 after 90 days and 7.1 after 365 days. The disordered dolomite dissolves progressively (-20%) and the calcite dissolved initially and then precipitated again (+2% at the end). Montmorillonite, illite and kaolinite, which are the most sensitive clay minerals, were only destabilized in little amounts. For the Colorado- $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ brine simulation at 80°C, the pH increased from 4.8 to 5.6. The acidification of the solution due to CO_2 dissolution was buffered by calcite dissolution (-8%) after some days and remained stable until 365 days.

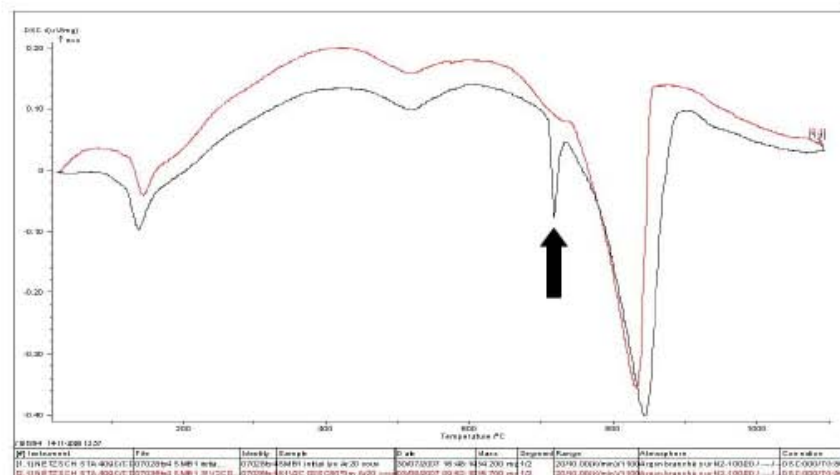


Figure 2. Comparison of Charmotte caprock between the initial state (dark curve) and after 3-month reaction with $\text{CO}_{2(\text{SC})}$ and brine at 80°C-150 bar (red curve): the Fe-Dolomite peak (black arrow) at ~700°C in the initial rock composition disappeared in the sample after reaction.

Precipitation of kaolinite and of small amounts of montmorillonite-Na were also observed due the destabilization of Ca-montmorillonite and illite (-0.1%). The same reactivity was observed in Charmotte-CO_{2(aq)} experiments with a pH increase from 4.8 to 5.5, buffered by dolomite dissolution (-27%), where Illite was also slightly destabilized. For the Colorado-CO_{2(sc)} brine simulation at 80°C, the pH increased from 3.2 to 4.7 after 90 and 365 days. In Colorado-CO_{2(aq)} brine simulation, calcite dissolution (8%) was simulated after some days and then remained stable after 90 and 365 days. The same evolution of the clay fraction was observed. In Charmotte-CO_{2(sc)} brine simulations, the same conclusions were reached with a pH increase from 3.2 to 4.7 due to dolomite and calcite dissolution (-34% and -8% respectively) in a few days and for the one-year simulation.

5. Conclusions

Different experimental conditions were investigated in order to assess the reactivity of minerals in rock samples coming from a caprock and a reservoir/caprock transition area. Samples originated from a sandstone and a limestone geological context respectively. Two main mineralogical family, carbonates (calcite, dolomite in this study) and clay minerals (illite, smectite, I/S, kaolinite in this study), have been studied in details to understand the overall caprock evolution after interaction with mixed CO₂-brine fluids. The most important effect of CO₂ is the acidification of brine. The primary carbonate minerals are the most reactive minerals, with partial or total dissolution (depending on experimental conditions), thereby also providing an effective pH buffering in solution. Moreover, they provide element in solution (Ca, Fe, Mg) for the formation of new minerals, i.e. mineral trapping, as carbonated aqueous species (HCO₃⁻, CO₃²⁻) are associated to these cation (they may also come from silicate minerals dissolution). Clay minerals are sensitive to acidic conditions but their association with carbonates prevents them from a significant destabilization, at least in the short-term, which tends to confirm the persistence of the elastic/plastic properties involved in the geomechanical integrity of the caprock. "Long term" 365-day experiments were required to clearly identify the partial dissolution of kaolinite and a preferential destabilization of the smectite fraction the mixed-layer illite/smectite component in agreement with experiments performed with purified minerals. A newly formed smectite was interpreted to be the result of an hydrothermal type of alteration, which is typically found in these conditions of temperature (150°C) and brine composition (Figure 1).

The short term dissolution of carbonated minerals, which often is the cementing material in the caprock, can create preferential pathways for CO₂ migration through the caprock. At the opposite, the buffering capacity of carbonates, the potential mineral trapping and the geochemical and geomechanical properties of clay minerals favor long-term storage safety (Bildstein et al., *this issue*). Therefore, one of the key points for CO₂ storage safety assessment and selection of potential injection site, is the characterization of caprock composition looking at carbonates and clay minerals contents and considering potential substitutions and arrangements leading to a preferential destabilisation of these minerals.

Acknowledgments

The experiments with the Charmotte samples (Paris Basin, France) were performed in the framework of the French national science foundation (ANR) project "ANR-Géocarbonate-Intégrité".

References

- [1] Kaszuba, J. P., Janecky, D. R. & Snow, M. G. 2003. Applied Geochemistry, Vol. 18, p. 1065-1080.
- [2] Kaszuba, J. P., Janecky, D. R. & Snow, M. G. 2005. Chemical Geology, Vol. 217, p. 277-293.
- [3] Gaus, I., Azaroual, M. & Czernichowski-Lauriol, I. 2005. Chemical Geology, Vol. 217, p. 319-337.
- [4] Kohler, E. 2006. Investigation of caprocks in the Paris Basin, Picoref project, IFP Report D0305-004
- [5] Gherardi, F., Xu, T. & Pruess, K. 2007. Chemical Geology Vol. 244, Issue 1-2, p. 103-129.
- [6] Takenouchi S. and Kennedy G. C., 1965. American Journal of Science, Vol. 263, p. 445-454.
- [7] Blanchet, B. 2008. ACS [ed.], CMS Clay Gumbo.
- [8] Palandri, Kharaka, USGS Report, 2004
- [9] Steefel, C.I., 2001. LLNL report. User's Guide, UCRL-MA-143182. Livermore, California.
- [10] Wolery, T.J., 1992. LLNL Report UCRL-MA-110662 PT IV.
- [11] Bildstein O., Jullien M., Cretoz A., Garnier J., 2008. Energy Procedia *this issue*.

GHGT-9

Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment

Olivier Bildstein*, Michel Jullien, Anthony Crédoz, Jocelyne Garnier

Laboratory for Modeling of Transfers in the Environment, CEA Cadarache, Saint Paul-lez-Durance 13108, France

Elsevier use only: Received date here; revised date here; accepted date here

Abstract

A global safety assessment of geological storage of CO₂ involves looking both at the direct protection of the populations with respect to health and sanitary risks, and at the mitigation of CO₂ with respect to global warming. A set of safety criteria can be defined in order to assess the impact on human and environment of CO₂ leaking from the reservoir. These criteria have to take into account the fact that CO₂ can either take the form of gas and cause a threat in case of inhalation or affect the global climate; or it can be dissolved in the water and cause a direct threat to health measurable according to drinking water criteria (pH, dissolved elements).

The nature and amount of potential leakage are calculated by modeling the evolution of the reservoir-caprock system which has to include the most important physicochemical phenomena and which can be organized according to (1) a reference case scenario for the performance assessment, and (2) to different scenarios in altered conditions for the safety assessment. In this exercise, exhaustiveness is often not possible because of the complexity of the system, the coupling between the different phenomena, or the lack of value for some parameters. Dedicated experiments are needed to determine the most critical parameters but simplifying hypotheses may still be required. In this case, they have to be justified in terms of their conservative character, especially with respect to uncertainties and heterogeneities.

Such an approach is illustrated by looking at a crucial element of the performance of CO₂ storage: the integrity of the caprock overlying the reservoir. The safety function of the caprock is to oppose the migration of CO₂ by stopping, limiting, or delaying the fluxes towards the geosphere, relying on adequate petrophysical, geochemical, and geomechanical properties. Even if the caprock initially presents the expected confinement properties of a continuous barrier, it may also contain natural heterogeneity to some degree (in composition and/or in properties, i.e. the presence of fractures) and will also evolve in time due to perturbations such as mechanical stress and aggressive fluids. The different leakage scenarios that are identified result from a phenomenological analysis of the situations encountered in the evolution of the global system. They involve the diffusion of dissolved CO₂, the migration of a CO₂ gas bubble through the matrix of the caprock or through fractures. A first series of calculations is shown which intends to assess the flux of CO₂ out of the storage system in the nominal, or reference situation. These results are then compared with calculations in degraded conditions including data from geochemical experiments in order to investigate the effect of the CO₂ reactivity with the caprock on transport and geomechanical properties.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved

Keywords: CO₂ storage; safety assessment; performance assessment; caprock integrity; modeling; experiments; integration

* Corresponding author. Tel.: +33-442-253-724; fax: +33-442-256-272.

E-mail address: olivier.bildstein@cea.fr.

1. Introduction

The deep geological storage of CO₂ is considered as a promising technological mean for the mitigation of CO₂ emission in the atmosphere. The feasibility of such a project relies on performance and safety assessment which has to ensure the efficiency towards global warming and protection of the populations with respect to health and sanitary risks. In order to achieve this goal, we have to demonstrate that the geological system of sedimentary formations initially offers the confinement properties required for CO₂ storage and that these properties will prevail during and after the massive injection of CO₂ (~1Mt/year for several decades).

The idea is to develop a methodology that organizes the integration of all the components and dominant processes related to the storage system in order to produce a tool for quantitative safety assessment. This methodology has benefited from the experience acquired on radioactive waste storage where the hostrock has similar properties and sealing/confinement function as the caprock from depleted oil and gas reservoirs (with/without enhanced recovery using CO₂) or deep saline aquifers. Although this methodology applies to the complete storage system, from the injection of CO₂ in the reservoir to the geosphere, we will focus here on the integrity of the caprock, which is considered as a crucial component, without developing specific problems regarding the wells. An important step is to identify the most influent processes (transport, chemical and mechanical interactions), to determine the parameters before CO₂ injection and study the evolution of these parameters as a result of the interactions with CO₂ in different scenarios. This can be achieved by integrating observations and data coming from:

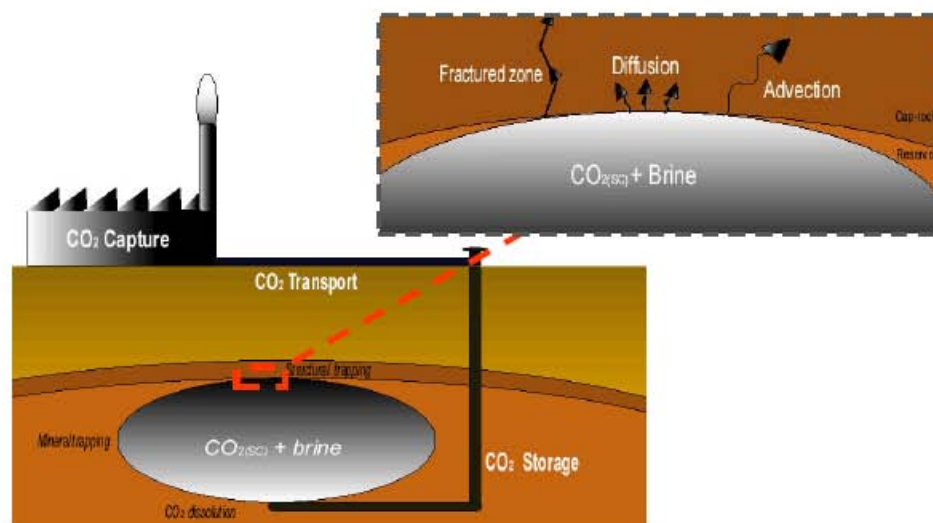
- laboratory experiments dedicated to the geochemical reactivity between the minerals constitutive of the caprock and the formation water enriched with CO₂, and aiming at determining the reaction pathways of the reactivity and quantifying the kinetics of mineral dissolution/precipitation (e.g. Crédoz et al., this issue),
- modelling of the geochemical reactivity, integrating the feedback on transport parameters and geomechanical parameters (such as porosity, permeability, diffusion coefficient, capillary properties, elastic properties). This modelling should be performed at the geological scale in order to calculate the evolution of the caprock properties, to quantify potential CO₂ migration and to evaluate the impact on the safety of the storage,
- natural analogues which can be used to validate conclusions from extrapolated results obtained on the laboratory timescale (year) to phenomena pertinent to the timescale of interest for CO₂ storage (10,000 to millions of years).

In this paper, we present the approach used to determine safety scenarios, a preliminary risk analysis concerning a particular scenario involving fractures, the most important results obtained in experiments looking at caprock-CO₂ interactions as well as the associated modeling results aiming at determining the chemical reaction path and adjusting parameters such as the kinetics of mineral dissolution and precipitation. These results are integrated in large reservoir scale calculations and interpreted with respect to the potential impact on caprock integrity.

2. Main processes and parameters in CO₂ storage

The most important components of the storage are: the wells (production wells and possibly operational or abandoned production wells), the reservoir, the caprock, and the CO₂ phase (Figure 1). The CO₂ which is captured in the industrial facility is transported in the liquid state and injected into the well where it becomes supercritical beyond the critical P and T conditions (37°C, 73 bar). The supercritical CO₂ (SC-CO₂) is an intermediate state between liquid and gas providing interesting properties such as an intermediate density (~0.6) and a low viscosity close to the value for gases. The reservoir is characterized by its volume (as large as possible) and adequate injectivity properties: high porosity and permeability. The caprock is usually a clay-rich material (CRM) as widely implied in sequestration, confinement and trapping in geological settings (acid gas, oil, pollutants, radioactive wastes...). It possesses interesting properties attributable to the fined grained clay particles: capillary barrier, low permeability, high sorption and ion exchange capacity, and swelling abilities which determine its sealing function. The persistence of the CRM sealing function over time depends on the interactions between the clay minerals, CO₂ and water.

Depending on the injection rate, a SC-CO₂ bubble rapidly forms and starts to migrate upwards under the action of buoyancy forces, eventually reaching the caprock. The caprock constitutes the first trapping mechanism acting in the short term and referred to as the structural trapping (Figure 1).

Figure 1. CO₂ storage components and phenomenology

Another trapping mechanism also plays an important role in the mid-term: the capillary trapping which is due to the non-wetting character of the SC-CO₂ and to the fact that it tends to be trapped in the center of the pores as a result of capillary forces whereas the water sticks to the grains (see Table 1). Even if the CO₂ is very soluble in the formation water and dissolution starts as soon as it is in contact with water, it is usually considered that the amount of dissolved CO₂ accounts for a significant trapping mechanism when the bubble starts to spread. In the longer term, water charged with high CO₂ content eventually tend to plunge downwards as it becomes denser than the formation water from the reservoir. The last trapping mechanism, and the most durable, one involves the precipitation of CO₂ in the form of various carbonate minerals.

The injection of CO₂ also induces an increase of pressure in the reservoir and a perturbation of the constraints or stress distribution as well as the acidification of the formation water leading to chemical reactions with the minerals constitutive of the reservoir and the caprock. The understanding of the phenomenology involved in the evolution of the reservoir-caprock system therefore requires to gather data including or related to: temperature and pressure, phase properties for SC-CO₂ (density, viscosity, solubility), flow properties (capillary curve), rock transport properties (intrinsic permeability, tortuosity), fluid transport properties (relative permeabilities, diffusion coefficient), geochemical properties (thermodynamic and kinetic parameters), geomechanical properties (elastic, visco-plastic parameters).

3. Safety assessment approach

The qualitative safety analysis consists in a functional analysis of each component (reservoir, caprock, wells, overlying geological series) with the uncertainties associated to the component characterization and to the processes susceptible to cause the failure of the safety function such as interactions between components (e.g. geomechanical or geochemical processes). This analysis leads to (1) a reference case scenario, or normal scenario, based on the assumption that the performance/safety function of the components are effective and (2) degraded scenarios where one or several safety function have failed. This “failure of safety function” approach provides the keys to the identification of all potential pathways for CO₂ migration towards the geosphere, e.g. through diffusion, advection in matrix, advection in fractures (see Figure 1 and Table 1 for the fracture scenario).

A crucial step of the methodology is also to define the safety criteria and a hierarchy of the most influential phenomena with the associated data coming from experimental work, natural analogs and integrated modeling. All this knowledge is then capitalized into a safety tool which has to be robust and reliable in order to demonstrate that it describes correctly the behaviour of the complex coupled systems. This tool is used to calculate the impact of CO₂ leakage from the system according to the different scenarios identified in the safety analysis.

3.1. Normal or reference case scenario

The normal scenario corresponds to the case where the injectivity properties of the reservoir are satisfactory and allow for the SC-CO₂ bubble to rise and spread, i.e. without dramatic increase of pressure close to the well (well damage) or close to the caprock (fracturing). In this scenario, the SC-CO₂ bubble is also considered to be trapped in the reservoir and does not enter into the caprock, as a result of a sufficiently high value for the capillary entry pressure. At the opposite, the dissolved CO₂ diffuses into the caprock and reacts with the minerals.

In addition, this scenario also assumes that:

- the impurities potentially present in the CO₂ phase (O₂, H₂S, CH₄, N₂, NO_x, SO₂, mercaptan, amines...) do not affect its properties,
- there are no fractures (or they may be closed),
- the wells are considered to present no defects (sealing is perfect),
- the components of the system, reservoir and caprock, are homogeneous.

This normal scenario is the basis for performance calculations at the scale of the reservoir/aquifer. A reaction-transport calculation at the local scale of the interface between the reservoir and the caprock can be performed to simulate the evolution of the system during CO₂-driven geochemical alteration and assess the persistence of confinement properties (porosity, in this case). The results show that the porosity of the caprock may increase quite significantly in a period of time of 10,000 years mainly as a result of the dissolution of carbonate minerals.

In the case of the carbonaceous Comblanchien formation (Paris Basin, France; this formation is in fact the transition zone between the reservoir and the caprock) put in contact with a saline solution in equilibrium with SC-CO₂, the porosity increases from the initial value of 15% to 25% in the first 15 cm from the interface, following the decrease in pH from 6.1 to 4.9 in the same zone (Figure 2). The extent of the alteration zone depends on the diffusion coefficient ($D_e = 10^{-11}$ m²/s in this case, $T = 80^\circ\text{C}$), and if we consider that it is proportional to the square root of D_e than an uncertainty of a factor 100 for the diffusion coefficient will only result in a 10-fold increase of the front penetration. In this case, we can therefore consider that the pH-buffering capacity prevents any leakage of CO₂ in a caprock that is several meters thick in a period of time of 10,000 years. In this simulation, we also considered the reactivity of the clay minerals which support most of the sealing capacity and the precipitation of other secondary minerals. However, the conclusion concerning this scenario is not influenced even with the uncertainty related to the reactivity of the clay minerals (see section 3.2).

The reference case for safety assessment can therefore be considered as a “no leakage scenario”.

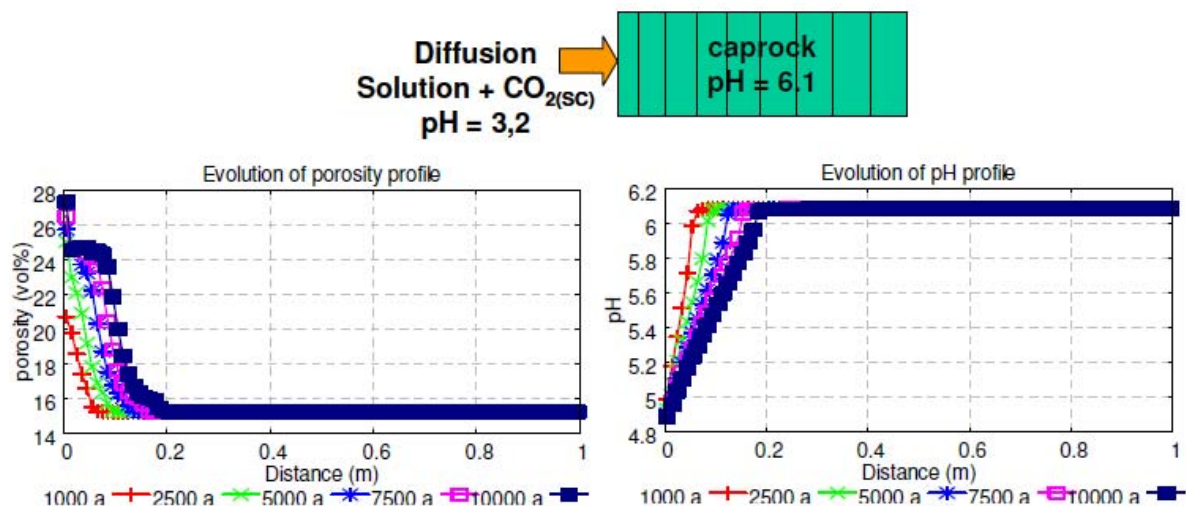


Figure 2. Evolution of porosity and pH as a result of the injection of a solution in equilibrium with SC-CO₂ into the caprock.

3.2. Degraded scenarios

These scenarios are built by looking at any potential deviation from the normal scenario. A systematic analysis of the hypotheses and uncertainties related to the normal evolution of the system is performed. An example of “what can go wrong” analysis is provided in the particular case of the existence of a discrete fracture or a network of fractures in the caprock (Table 1). The phenomenology of processes occurring in the caprock allows to identify other potential pathways for CO₂:

- if the pressure of the bubble exceeds the capillary entry pressure (CEP) at the interface with the caprock, the migration of the SC-CO₂ bubble in the caprock can occur through buoyancy flow. Typical values for the CEP vary from 2 to 5 MPa, but most of the values found in the literature are not measured directly and usually not with SC-CO₂ (rather they result from experiments with other gases, e.g. N₂ or Ar, and calculations with measured angles of contact and interfacial tension). Calculations at the reservoir scale show that this pressure can easily be reached (see section 4.1) and heterogeneities in the caprock petrographical properties also reduces the CEP, so the probability of this scenario is quite high;
- if pressure is higher, the migration of the SC-CO₂ bubble may be triggered in the caprock by dilatancy-driven flow;
- if the pressure still increases, fracturing may occur in the caprock with subsequent migration of the SC-CO₂ bubble in the fracture;
- the migration of the SC-CO₂ bubble in the caprock in fractures/faults reactivated through chemical, mechanical or coupling of the two processes (see overlap in the mid-term of the storage evolution in Table 1);
- the migration of the CO₂ towards the geosphere through defective abandoned wells.

In these scenarios, the migration of the SC-CO₂ bubble will transport the chemical perturbation into the caprock. Such a coupling between geochemical reaction and transport can provide adverse feedback which will in turn trigger further alteration. A convective component needs also to be added in this case that will also concentrate the reactivity in the weakest part of the caprock (e.g. containing more carbonates) and create a preferential pathway for the migration of CO₂.

The integration of results coming from geochemical experiments into scenario analysis is used to establish hierarchy of processes and the impact on the caprock integrity. These experiments are designed to determine the geochemical reaction path and to adjust kinetic parameters. A direct influence of dissolved CO₂ and SC-CO₂ has been identified with respect to carbonates minerals stability in the short term. The acidification of saline water results in a significant dissolution of the carbonate minerals, which will particularly alter the cement in the carbonaceous caprock. The strong reactivity of the carbonate minerals is triggered very early in the life of the storage and could affect the safety of the storage especially if it occurs in the fractures which can be filled with carbonates as it is for instance the case in the carbonaceous context of the Paris basin (Crédoz et al., 2008).

Concerning the clay minerals, it is more difficult to draw conclusions from the experiments because the kinetic rates of reaction are much slower so that the extent of the reactivity is much more tenuous. The experiments show essentially the beginning of a destabilization of the illite/smectite interstratified fraction (I/S), forming a more illitic fraction incorporating iron (e.g., Crédoz et al., this issue; Kohler et al., 2008; Hubert, 2009). In the context of Charmotte, the source of iron comes from the dissolution of an iron-rich dolomite mineral which are less stable than a well crystallized dolomite. This illitisation of the I/S fraction, which is validated by long term experience (1 year), may impact the mechanical resistance of the caprock and also affect the transport properties. The most difficult challenge is to quantify the alteration of the clay minerals in order to assess the impact on confinement properties of the caprock.

An important point is that the trapping mechanisms are more and more efficient with time (structural→capillary→solubility→mineral trapping) but safety is critical in the short term essentially due to the injection-induced mechanical stress, and in the medium term due to the coupling between mechanical and geochemical perturbations (Table 1).

Table 1. Safety function analysis for the fracture

| Risk analysis for discrete/network fractures scenarios | | | | | location of critical point* | | | |
|--|---|---|------------|--------------------|-----------------------------|---|---|---|
| | short term | mid term | long term | very long term | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | ~years | ~decades | ~100 years | ~1000-10,000 years | | | | |
| dominant trapping | Structural | capillary | Solubility | mineral | | | | |
| pre-existing fracture (network) | preferential (fast) pathway through a fracture or network of fractures | | | | | | | |
| reactivation due to injection (mechanical stress) | reactivation of pre-existing fractures due to the increase of pressure in the reservoir during CO ₂ injection | | | | | | | |
| | fracturing of caprock due to the excessive pressure in the reservoir during CO ₂ injection | | | | | | | |
| | induced seismic activity to the brutal relaxation of constraints accumulated during injection | | | | | | | |
| reactivation due to geochemical processes | | reactivation of discrete fractures as a result of chemical alteration of the filling material in the fracture | | | | | | |
| | | reactivation of a network of small (undetected) fractures or creation of such an heterogeneity | | | | | | |
| external event | seismic event or man-made event affecting the stress distribution in the storage and causing the activation/creation of fractures | | | | | | | |
| | subsequent drilling in the reservoir after the surveillance period of the site | | | | | | | |

* 1. well ; 2. reservoir ; 3. caprock ; 4. overlying series

3.3. Safety criteria

In the safety assessment, one has to identify potential adverse event affecting the confining function of the storage and resulting in an impact to the environment or the population. The safety assessment finality is to produce either preventive or protective actions to ensure safe and secure storage. A first example of such a criteria is the commitment to limit global temperature increase ($< 2^{\circ}\text{C}$) by ensuring a confinement of the CO₂ during periods of time larger than 1000 yrs (IPCC, 2005).

A more direct risk in terms of sanitary impact is associated to the case of brutal, massive and localized leak due to a fracture. One way to avoid this accidental situation is to identify these situations during the site screening phase where the occurrence of major faults, high seismic activity, preexisting heterogeneity or discontinuity should result in an early discard of the site. Other safety criteria can be based on the risk of polluting overlying aquifer which may be exploited for drinking water: low pH may result in the acidification and the leaching of heavy metals carried along the pathway of fluid migration. An impact assessment needs to be performed in order to calculate the concentrations of heavy metal to be compared with drinking water standard and regulation. In any case, the consequences depend on the leakage rate and location.

4. Safety calculations

Large scale simulations aim at calculating the evolution of the whole system and the interactions between the different components of the storage system, without too much detail and calculating large scale parameters such as pressure, stress, saturation etc. in the normal scenario (performance assessment) and in degraded scenario (assess the

robustness of storage). These parameters may be used afterwards in local scale calculations to investigate specific safety issues concerning for instance fractures.

4.1. Large scale calculations

The calculations of the CO₂ bubble migration in a reservoir is performed based on the geometry of the pilot injection site of Saint Martin de Bosseay (Paris Basin, France), with a reservoir of 1 km by 5 km in surface area, and 100 m in height. The simulated domain includes a 20 meters thick caprock and the injection rates simulated range from 500 t/a to 3200 t/a over 40 years. The pressure in the reservoir is 200 bar, temperature is 80°C and the salinity of the water is 0.1 g/l. A range of typical values for the reservoir and the caprock parameters were tested (porosity, intrinsic permeability, capillary curve as well as a relative permeability model for SC-CO₂ and water).

The major results of these calculations show that the maximal pressure reached in the reservoir close to the injection point is about 260 bar (at the end of the injection) which propagates towards the caprock to reach a maximal value of 220 bar when the bubble contacts the caprock after 20 years. This value is comparable to that of the capillary entry pressure which is thought to prevent the SC-CO₂ bubble from entering the caprock. The SC-CO₂ bubble also tends to spread laterally as a result of the difference between the horizontal and vertical permeability (K_v is often one order of magnitude higher than K_h), increasing the surface area of contact between the bubble and water and favouring the solubilisation of CO₂.

After the injection, the pressure decreases slowly as the bubble continues to diffuse and to spread laterally. It is worth noting that the gas saturation at the interface is always lower than ~40% which rules out a complete “drying” of the porosity at this location and the alteration of the minerals in the caprock as a result of direct contact with SC-CO₂.

4.2. Local calculation based on safety functions

“Safety-based” local calculations are used to assess SC-CO₂ leakage rate in different scenarios where the confinement function of one or several component have failed. The case of discrete fracture investigates the CO₂ flow rate as a function of overpressure of the SC-CO₂ bubble in the reservoir. The flow rate essentially depends on the characteristics of the fracture: size, aperture, permeability. In the calculation, the system consists of a unique fracture in a caprock (20 m thick) where the fracture properties are the same as for the reservoir but with a three order of magnitude higher permeability. The results show that there is an overpressure threshold (~5 bar) before a significant SC-CO₂ flows out of fracture. Above this overpressure threshold, the rate flow is proportional to the overpressure (Darcy law). This example illustrates only one of the series of calculations which have to be performed where in which all the degraded scenarios identified in the safety analysis must be investigated as well as the range of values covering the uncertainties concerning the parameters of the processes involved in the scenario.

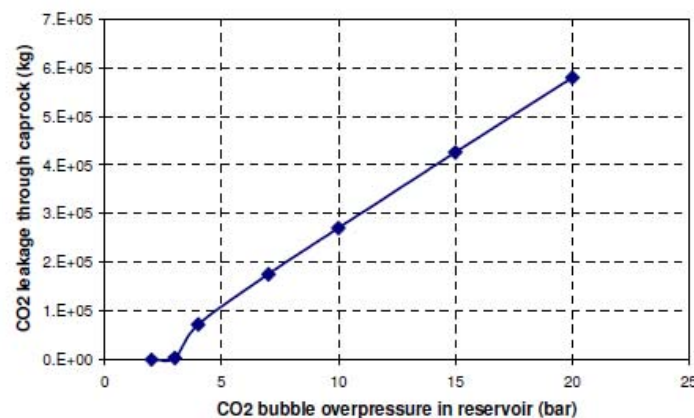


Figure 4. Evolution of the CO₂ flux out of the system as a function of the CO₂ overpressure in the reservoir.

5. Conclusions

The safety case is the set of arguments and analyses used to justify the conclusion that a specific storage system will be safe. To achieve this goal, a global safety assessment of geological storage of CO₂ is proposed in two steps: (1) a functional analysis of the components involved in the storage and (2) a systematic analysis of potential component failures which results in the definition of degraded scenarios used for the safety case calculations. The first step produces a reference case scenario, with the expected properties of homogeneous components, in which the performance of the storage can be evaluated. Results from calculations with degraded scenarios can then be compared to this reference scenario. In these analyses, results coming from site characterization, dedicated experiments, modeling at different scales and natural analogs are integrated and capitalized in a generic numerical safety tool in order to evaluate the amount of potential leakage according to the various scenarios.

The safety calculations focusing on caprock integrity with respect to geochemical reactivity show that, in the reference case scenario described as a purely diffusive transport of dissolved CO₂ (i.e. without migration of the SC-CO₂ in the caprock), no leakage of CO₂ is expected due to the fact that the significant increase in porosity potentially occurring in the caprock at the interface with the reservoir only extends to several decimeters compared to the tens to hundreds of meters thickness of the caprock.

The degraded scenarios involve the migration of the SC-CO₂ bubble into the caprock, transporting the aggressive geochemical perturbation of the acid fluids, either through the matrix or through fractures. The coupling of geochemical and mechanical processes represents the worst case scenarios leading to preferential pathways in the caprock. An example of calculations at the local scale of a discrete fracture located in the caprock show that the amount of CO₂ leakage may be significant even at relative low overpressure in the SC-CO₂ bubble.

This work has to be extended to a development effort of new safety tools based on existing codes in which state of the art representation of mechanisms and phenomenological modeling is already included (complex multiphase flow, reactive transport, fracture, mechanics, homogenization). These features are necessary as a sound basis for simplified, robust, and fast running version of codes which include only the key phenomena according to fully argued simplifying hypotheses and validated parameters. In this respect, the use of stochastic models to simulate the evolution of complex systems may also offer new developments to fulfil these requirements (Marrel, 2008).

6. Acknowledgements

Part of this study, the calculations on the Paris Basin in particular, was performed in the framework of the French national science foundation (ANR) project “ANR-Géocarbonate-Intégrité”.

References

- Crédoz A., Bildstein O., Jullien M. et al., 2008, Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions, *this issue*
- G. Hubert G., 2009, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France
- IPCC, 2005, Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, www.ipcc.ch
- E. Kohler, Parra T. 2007, Clayey cap-rock behavior in H₂O-CO₂ media at low pressure and temperature conditions : an experimental approach, 44th Annual Meeting of the Clay Minerals Society, June 2-7, Santa Fe, USA
- Marrel A. 2008, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France

Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment

Bildstein O.¹, Kervévan C.², Lagneau V.³, Delaplace P.⁴, Crédoz A.¹, Audigane P.², Perfetti E.⁴, Jullien M.¹

¹CEA, DEN, DTN, Cadarache, 13108 Saint Paul lez Durance, France

²BRGM, Service Eau, 45060 Orléans Cedex 2, France

³Mines ParisTech, Centre de Géosciences, 77305 Fontainebleau Cedex, France

⁴IFP, Division Ingénierie de Réservoir, 92852 Rueil-Malmaison, France

1. ABSTRACT

The objective of the "Géocarbone-Intégrité" project (2005-2008) was to develop a methodology and to design a tool to assess the integrity of the caprock involved in the geological storage of CO₂. A specific work package of the project (WP5) was dedicated to the integration of (1) the phenomenology describing the evolution of the storage system with a focus on the mechanisms occurring in the caprock and at the interface with the caprock, and (2) the data obtained from the investigation of petrographical, geomechanical, and geochemical properties, before and after reaction with CO₂-rich solutions, performed in the other work packages (WP1 to WP4). This knowledge was introduced in numerical models and specific safety scenarios were defined in order to assess the performance of the CO₂ storage system.

The results of the modeling show that the injection of CO₂ can potentially have a significant effect on the caprock by changing the porosity due to the dissolution and precipitation of minerals, but that the impact is limited to a zone from several decimeters to several meters of the caprock close to the interface with the reservoir depending on whether the supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) bubble enters into the caprock and if fractures are present at this location.

The methodology used in this project can be applied to a pilot site for the injection of CO₂ in the Paris Basin. A key aspect of the safety of such a facility will be to look at the coupling of geochemical alteration and the evolution of geomechanical properties in the short and medium terms (several hundreds of years). The challenge for the future will be to structure and apply the safety assessment methodology with an operational finality, in order to support the robustness of the transition step to CGS projects at the industrial scale.

2. RESUME

Le Volet 5 du projet « Géocarbone-Intégrité » visait à intégrer l'ensemble des mécanismes étudiés dans les quatre premiers volets du projet pour une évaluation de performance des couvertures et une étude de sûreté afin de s'assurer de leur préservation et de leur intégrité sur le long terme (de l'ordre du millénaire). L'objectif est d'une part d'aboutir à la construction d'un modèle phénoménologique multi-échelle global, puis à un modèle numérique décrivant le confinement du CO₂ par les couvertures et, d'autre part, de déterminer les performances du confinement en identifiant les processus clefs et les paramètres les plus influents.

Une première partie du programme a consisté en une intégration spatiale de l'ensemble des données phénoménologiques et structurales disponibles à la suite des travaux réalisés dans les différents volets (WP1 à WP4) et à la définition des scénarios types d'évolution du site de

stockage (niveaux réservoirs et encaissants). Ce travail a permis de définir les cas tests à prendre en compte et de réaliser les calculs de performance par rapport aux scénarios d'injection et par rapport aux hétérogénéités majeures identifiées dans les niveaux de confinement (notamment les fractures).

Les résultats montrent que l'injection de CO₂ peut avoir un effet significatif, en altérant la porosité par dissolution et précipitation de minéraux, mais que l'impact est limité dans l'espace, de quelques décimètres à quelques mètres de l'interface réservoir-couverture, selon que la bulle de CO₂ supercritique pénètre ou non dans la couverture et selon la présence ou l'absence de fractures.

La prise en compte des résultats issus de l'analyse de sensibilité et l'analyse des incertitudes permettra de conduire des calculs de sûreté plus précis. Appliqués au futur site d'injection, ces calculs permettront d'évaluer la pérennité des propriétés de confinement des couvertures et de valider la qualité de confinement du site de stockage de CO₂. Il conviendra notamment d'évaluer l'impact du couplage entre les phénomènes géochimiques et géomécaniques sur le court et moyen terme (de l'ordre de la centaine d'année). Le défi pour l'avenir est de structurer et d'appliquer la méthodologie de l'analyse de sûreté, en mettant en avant la finalité opérationnelle, de manière à assurer la robustesse de la transition vers les projets de CGS à l'échelle industrielle.

3. INTRODUCTION

The storage of CO₂ in deep saline aquifers and depleted oil and gas reservoirs for periods of time of ~1000-10 000 years is considered in order to mitigate its release in the atmosphere and avoid the consequences of the additional greenhouse effect on climate change (IPCC, 2005). The feasibility of such an industrial process and the safety on the long term has to be demonstrated and relies mainly on the confinement properties of the caprock. In general, the knowledge of the structure, the properties and the reactivity of the caprock is poor because, usually, the reservoir is the main object of interest for oil and gas production.

The objective of the "Geocarbone-Intégrité" project (2005-2008) was therefore to develop a methodology and to design a tool to assess the integrity of the caprock involved in the geological storage of CO₂. A specific work package of the project (WP5) was dedicated to the integration of (1) the phenomenology describing the evolution of the storage system with a focus on the mechanisms occurring in the caprock and at the interface with the caprock, and (2) the data obtained from the investigation of petrographical, geomechanical, and geochemical properties, before and after reaction with CO₂-rich solutions, performed in the other work packages (WP1 to WP4) (see Fleury et al., *this issue*, for a detailed description of the project). The ultimate goal is to construct a conceptual and numerical model at the site scale to predict the evolution of the storage on the long term and to ensure the persistence of the caprock integrity. This model is developed in the perspective of the assessment of the performance and safety of the future injection pilot site in the Paris Basin planned to be commissioned in 2010.

A review of the existing work on modelling of CO₂ storage reveals that most of the effort was devoted to the injectivity properties and mineral trapping capability in reservoirs (see review by Gaus et al., 2008). The studies on caprock integrity with regard to geochemical reaction has only receive a very recent attention and, especially in the modelling work, the results give the first insights into the overall reaction pathways for the reactivity of the caprock (Johnson et al., 2004, 2005; Gaus et al., 2005; Xu et al., 2005; Gherardi et al. 2007). The impact on caprock properties will, in particular, be discussed in this study.

4. PHENOMENOLOGY OF THE STORAGE

4.1. Physicochemical processes at the interface with the caprock

The phenomenology of the storage is described in detail in a special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change dedicated to the capture and storage of CO₂ (IPCC, 2005). The injected CO₂ is usually at supercritical conditions (SC-CO₂) in the typical reservoir pressure and temperature conditions (63°C and 145 bar in the case of the Saint Martin-de-Bossenay field - Paris basin, France). The fluid properties of SC-CO₂ are similar to both a liquid phase (density around 0.6) and a gas phase (low viscosity). CO₂ is very soluble in water (e.g., Duan and Sun, 2003). Its migration in porous media (reservoirs and caprocks) containing water involves capillary effects.

Since SC-CO₂ is less dense than water, it will rise in the reservoir. A fraction of this CO₂ will be trapped in the porosity (capillary trapping) and the rest will reach the structural trap (or stratigraphical trap) constituted by the caprock, which is expected to prevent the CO₂ from rising any further and eventually reaching the atmosphere. This is due to the properties of the caprock which is usually a clay rich material, saturated with water and characterized by a very low permeability and a high gas entry pressure. The caprock will therefore be in physical contact with the SC-CO₂ bubble during most of the storage lifetime.

If the overpressure of SC-CO₂ is lower than the capillary entry pressure, the SC-CO₂ will remain confined in the reservoir. However, dissolved CO₂ will still be able to diffuse into the caprock. This is a slow transport process but the dissolution of CO₂ can strongly affect the composition of the formation water, in particular, by lowering the local pH. This change can potentially damage the caprock by destabilizing the chemical equilibrium with the primary mineral phases and triggering the dissolution of some of them and the precipitation of secondary phases.

If the overpressure at the interface between the reservoir and the caprock overcomes the entry pressure, the SC-CO₂ will penetrate into the caprock, due to the pressure gradient and the buoyancy forces, and will displace the caprock water. If the pressure further builds up, the bubble can potentially force its way, in mechanical terms, into the caprock through dilatancy driven flow or induced fracturing.

Importantly, any heterogeneity in the caprock, such as small cracks or fractures, will facilitate the migration of SC-CO₂ into the caprock. The behavior of these preferential pathways and the reactivity with the CO₂-rich fluids is critical for the understanding of the evolution of the confinement properties of the caprock. To this regard, the dissolution, precipitation and swelling of the mineral phase constituting the cement of the rock (e.g. carbonates) can potentially open or close the porosity and affect its permeability in the matrix as well as in the cracks and fractures.

A last potentially important migration pathway for CO₂, which was not investigated in this work, is the possibility of having defective abandoned wells present in the zone influenced by the injection.

4.2. Scenarios for the evolution of the storage

Different scenarios can therefore be considered in the reservoir-caprock system to predict the fate of the CO_2 , essentially depending on the SC- CO_2 overpressure when it reaches the caprock (Figure 1):

1. The SC- CO_2 overpressure at the top of the reservoir is **lower than the capillary entry pressure in the caprock**. As a consequence, the SC- CO_2 cannot penetrate into the caprock but dissolved CO_2 and acidified formation water can penetrate into the caprock by diffusion, triggering geochemical alteration. This is the *reference case scenario* for the safety assessment (section 5.2.1, *case 1a*, *case 1b*, and *case 1c*).
2. The SC- CO_2 does not directly enter into the rock matrix but penetrates the caprock through a network of connected fractures. This is the *"fracture network" scenario* which is considered as probable and constitutes a first altered scenario for the safety assessment (only a dissolved CO_2 scenario is considered here in section 5.2.2, *case 2*).
3. The SC- CO_2 overpressure at the reservoir top is **higher than the capillary entry pressure in the caprock**. In this case, the SC- CO_2 enters into the caprock by forced drainage. This is the *multiphase scenario* where the SC- CO_2 migration is controlled by the effective caprock permeability. This scenario is considered as highly probable in the injection phase (due to significant overpressures) and constitutes a second altered scenario for the safety assessment (section 5.3, *case 3a* and *case 3b*).

Direct interactions between the SC- CO_2 and the rock can occur although it is usually considered only close to the injection point in the reservoir. This case is interesting for the "injectivity" properties in the reservoir or as a reference for geochemical interactions. It was not considered here because even if SC- CO_2 enters the caprock, the high remaining local water content (probably >60%), and the larger dissolved CO_2 reactivity, are expected to be much more significant than SC- CO_2 -rock reactivity.

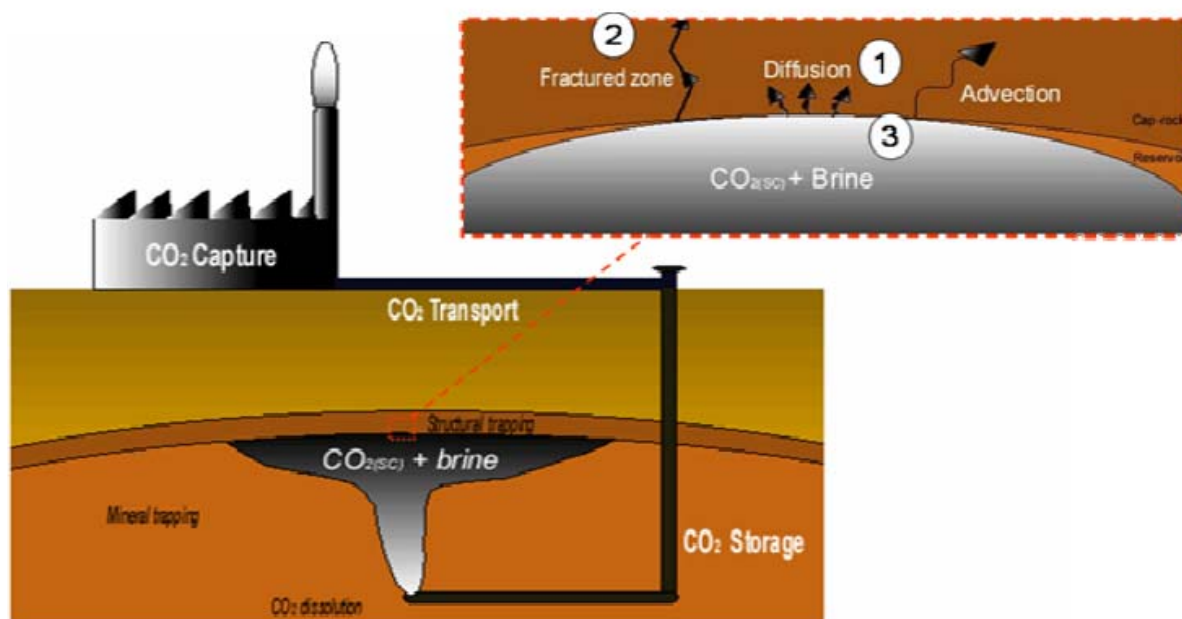


Figure 1. Scenarios for the evolution of the reservoir/caprock system during CO_2 injection.

5. ASSESSMENT OF CAPROCK INTEGRITY PERSISTENCE WITH TIME

The impact of geochemical alteration of the caprock, in terms of confinement properties, on transport properties such as permeability depends primarily on the initial value of these parameters and on the net volume balance of mineral reactions, i.e. dissolution and precipitation (Bemer and Lombard, 2009).

The geochemical reactivity of the caprock and its constitutive minerals has been investigated in WP4 of the “Géocarbonate-Intégrité” project which aimed at determining the reaction pathways for SC-CO₂/water/rock interactions and also kinetic parameters for carbonate and clay mineral transformations (Kohler and Parra, 2007; Crédoz *et al.*, 2009; Hubert, 2009).

These parameters have to be integrated into large scale modeling in order to calculate the evolution of the storage system as a result of the CO₂ perturbation. A major challenge of this type of modeling is to extrapolate the behavior of the system from the lab scale to the field scale, including:

- time: 1 year for experiments vs. 10 000 years for geological storage,
- solid/solution ratio: around 50 g/L in experiments vs. about 50 kg/L in depth,
- texture: fine crushed rock (0.1 mm particles) vs. bulk rock,
- temperature: 80-150°C in the experiments vs. 65°C in Saint Martin-de-Bossenay (Paris Basin, France).

In the laboratory, the conditions are chosen so that the reactivity of the samples is enhanced in order to limit the duration of the experiments. For the large scale calculations, it is crucial to set these parameters to realistic values but the effect of the texture is difficult to determine except through values of the reactive surface area. Petrophysical and geochemical parameters are given for the different scenarios considered in Table 1 which are used for 1D and 2D calculations with a simplified caprock geometry (15% porosity, 1 to 10 meters thick).

5.1. Modeling approach

At the beginning of the project, the collaborative work between different modeling teams was organized much in the same way as the IPCC modeling of climate (IPCC, 2007), i.e. defining a set of common guidelines and parameters for the modeling (Table 1) but also giving some degree of liberty concerning the way to carry out the calculations, in particular:

- the choice of the numerical tool,
- the capillary and permeability properties,
- the list of secondary minerals allowed to precipitate, and to some extent of primary minerals as well,
- the values for the mineral kinetic constants for precipitation and dissolution and the reactive surface area,
- the feedback between mineral dissolution/precipitation and the transport parameters (diffusion coefficient, permeability, capillary curve, ...)

In this way, the modeling exercise should not be considered as a benchmarking of different modeling tools but rather as an investigation of the dominant processes and the most influential parameters giving an envelope of behaviors for the storage system. Only one representative set of results is shown for a specific scenario if all the modeling teams involved

in the calculations reached the same conclusions. If the conclusion is significantly different, a comparison and analysis of the results is presented.

Guidelines for the modeling scenarios

A first series of calculations in scenarios where the porous media are saturated were performed with reactive transport tools available in the different modeling teams: Crunch (Steefel, 2001), Hytec (van der Lee et al., 2003), PhreeqC/PHAST (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst et al. 2004) (Table 1). The thermodynamic database used for the calculations is derived from the EQ3/EQ6 tool (Wolery, 1992) and the kinetic data for the dissolution (and to a lesser degree for precipitation) of the mineral phases were taken from the review due to Palandri and Kharaka (2004).

A second series of calculations using the same scenarios involved multiphase flow and reactive transport in porous media and were performed with TOUGHReact (Xu and Pruess, 2001) and COORESTM (e.g. Le Gallo et al. 2007).

| Reference case | | Sensitivity analysis |
|---|---|--|
| 1D system (1 m - 10000 years) - Temperature = 80 °C | | |
| Caprock initial composition | based on Charmotte/Saint Martin-de-Bossenay (Paris basin) | |
| Water initial composition | in equilibrium with caprock mineralogy (pH = 6.5) | |
| Boundary condition | (1a) acidified water starting from Dogger formation CO ₂ (aq) = 1.1 molal in equilibrium with pCO ₂ = 150 bar (pH = 4.7) (1b) initial composition acidified with pCO ₂ = 150 bar and buffered with carbonates (pH = 4.6) | (1a) water from Dogger formation (pH = 6.2) (1b) initial composition acidified with pCO ₂ = 150 bar (pH = 3.4) |
| 1) Diffusive/convection case | | |
| Porosity | 15% | (1a) 5% |
| Effective diffusion coefficient | 10 ⁻¹¹ m ² /s | (1a) 10 ⁻¹⁰ m ² /s |
| Flow rate | (1c) 10x diffusive flux | |
| 2) System with discrete fracture | | |
| Fracture filled with calcite | porosity 40% | |
| Permeability | 10,000 x higher than in reservoir | |
| 3) Multiphase case | | |
| Mineralogy and water composition | (3a) based on single-phase (3b) simplified mineralogy (calcite-quartz) | |
| Boundary condition | (3a) no flux | |
| Capillary pressure | Van Genuchten | |
| Relative permeability | (3a) measured on Lavoux Limestone K = 10 ⁻¹⁸ m ² (3b) Van Genuchten K = 20.10 ⁻¹⁸ m ² | (3b) K = 20 to 80.10 ⁻¹⁸ m ² |
| Effective diffusion coefficient | (3a) 10 ⁻¹¹ m ² /s (3b) 10 ⁻¹⁰ m ² /s | (3b) 10 ⁻⁹ m ² /s |

Table 1. Modeling parameters for the reference case simulation and sensitivity analyses.

5.2. Saturated caprock: geochemical interactions with dissolved CO₂

In these scenarios, the SC-CO₂ bubble is trapped in the reservoir and the acidic perturbation migrates by diffusion of dissolved species only.

5.2.1. Homogeneous caprock, diffusive/advective case

In these calculations, the diffusion coefficient is set initially to 10^{-11} m²/s, which is the mean value measured in the argillites from Bure (Talandier et al., 2006) and considered as analogues to the clay series in the caprock investigated in the framework of this project. More details about diffusion coefficients can be found in Fleury et al. (2009) and Berne et al. (2009). Some sensitivity calculations are also shown which investigate the influence of this parameter.

Case 1a: pure diffusion, specific water compositions for the reservoir and caprock

In this case, the caprock is initially homogeneous in composition (mineralogy and pore water) and in transport properties (no cracks or fractures or other preferential pathways). Some simplifications were made in the calculations in order to avoid dealing with complex solid-solutions for the clay minerals (especially the interstratified illite-smectite minerals; see Crédoz et al. 2009). This series of simulations has been carried out considering that acidified water ($p\text{CO}_2 = 150$ bar) is equilibrated with the mineral assemblage of the reservoir; under this hypothesis, the water can be considered as less aggressive with respect to the caprock minerals than in the configuration investigated in the next case (*case 1b*). The reference water compositions considered here, based upon data from Azaroual et al. (1997), are detailed in Table 2.

A 1D geometry was also considered within the caprock assuming an initial equilibrium between the water (Table 2, 3rd column) and the mineral phases constituting the caprock (Table 3). The base of the modeled domain was supposed to be permanently in contact with the acidified reservoir water (Table 2, 2nd column) so that dissolved CO₂ is transported by molecular diffusion within the caprock.

The simulations aimed at investigating the possible effects of dissolved CO₂ on the caprock mineralogy and porosity, and thus on caprock integrity. For that purpose, we performed several simulations considering various typical initial porosities (15 and 5%) and diffusion coefficient values (10^{-11} and 10^{-10} m².s⁻¹).

| Reference Dogger reservoir water (80°C)* | | Acidified reservoir water (80°C, $p\text{CO}_2 = 150$ bar)* | | Initial caprock water (80°C) | |
|--|-----------------------|---|-----------------------|------------------------------|-----------------------|
| pH | 6.24 | pH | 4.75 | pH | 6.54 |
| Species | Molality | Species | Molality | Species | Molality |
| Al | $5.622 \cdot 10^{-8}$ | Al | $1.251 \cdot 10^{-7}$ | Al | $1.531 \cdot 10^{-7}$ |
| C | $4.895 \cdot 10^{-3}$ | C | 1.141 | C | $2.180 \cdot 10^{-3}$ |
| Ca | $1.612 \cdot 10^{-2}$ | Ca | $3.204 \cdot 10^{-2}$ | Ca | $1.528 \cdot 10^{-2}$ |
| Cl | $3.014 \cdot 10^{-1}$ | Cl | $3.015 \cdot 10^{-1}$ | Cl | $2.601 \cdot 10^{-1}$ |
| Fe | $2.137 \cdot 10^{-7}$ | Fe | $1.751 \cdot 10^{-6}$ | Fe | $1.534 \cdot 10^{-5}$ |
| K | $2.374 \cdot 10^{-3}$ | K | $2.375 \cdot 10^{-3}$ | K | $1.190 \cdot 10^{-2}$ |
| Mg | $1.282 \cdot 10^{-2}$ | Mg | $2.424 \cdot 10^{-2}$ | Mg | $8.937 \cdot 10^{-4}$ |
| Na | $2.594 \cdot 10^{-1}$ | Na | $2.595 \cdot 10^{-1}$ | Na | $2.543 \cdot 10^{-1}$ |
| S | $7.642 \cdot 10^{-3}$ | S | $7.649 \cdot 10^{-3}$ | S | $1.841 \cdot 10^{-2}$ |
| Si | $8.994 \cdot 10^{-4}$ | Si | $8.833 \cdot 10^{-4}$ | Si | $5.371 \cdot 10^{-4}$ |

(*) equilibrated with the assumed reservoir mineralogy (calcite, dolomite-dis, chalcedony, illite, pyrite)

Table 2. Water compositions considered in the simulations.

| Mineral phase | Initial weight % |
|----------------------------|------------------|
| Calcite | 50 |
| Ankerite | 5 |
| Montmorillonite-Na | 25 |
| Kaolinite | 3 |
| Illite | 2 |
| Quartz | 10 |
| Anhydrite | 3 |
| Pyrite | 2 |
| <i>Goethite</i> | - |
| <i>Chalcedony</i> | - |
| <i>Disordered-Dolomite</i> | - |
| <i>Siderite</i> | - |

Table 3. Initial mineral composition of the caprock (inspired from the Charmotte field) and secondary phases (*in italics*) taken into account in the model.

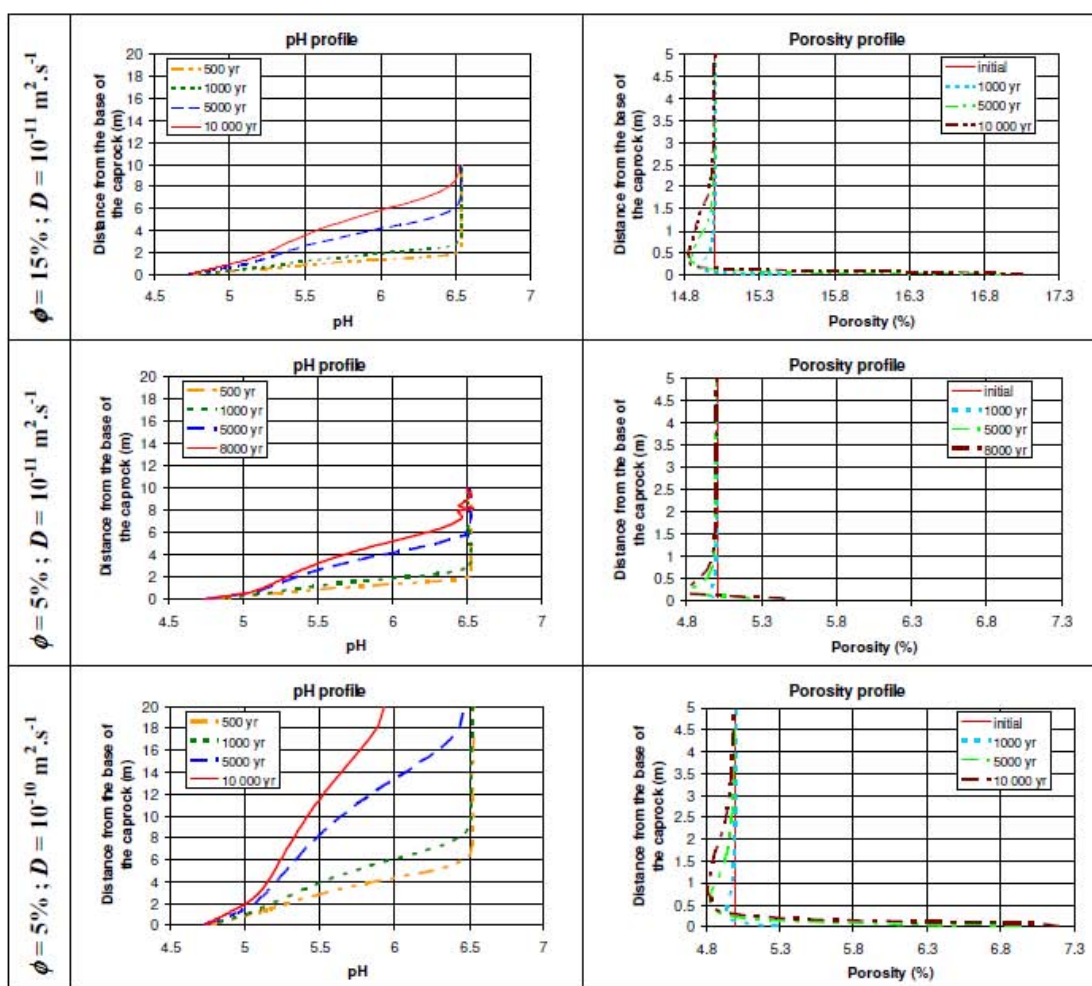


Figure 2. Diffusion of the acidified reservoir water: pH and porosity profiles in the caprock calculated for several porosity (15 and 5%) and diffusion coefficient (10^{-11} and $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) values.

In all cases, similar trends and orders of magnitude for pH and porosity profiles along the first few meters of the caprock are observed after a simulation period of a few thousands years (Figure 2). As expected, the acidified water penetrates the caprock on a distance

increasing with the diffusion coefficient value (see pH profiles). However, the impact on the minerals remains comparable (mainly: dissolution of Illite and Anhydrite, precipitation of Calcite, Montmorillonite-Na and Kaolinite), showing no significant sensitivity towards initial porosity and diffusion coefficient values, as illustrated by the porosity profiles which integrate the volumetric variations of all the primary and secondary mineral phases considered in the chemical reactions (see Table 3). In all cases, both the amplitude and the extension of the variations observed along the modeled profile remain relatively limited.

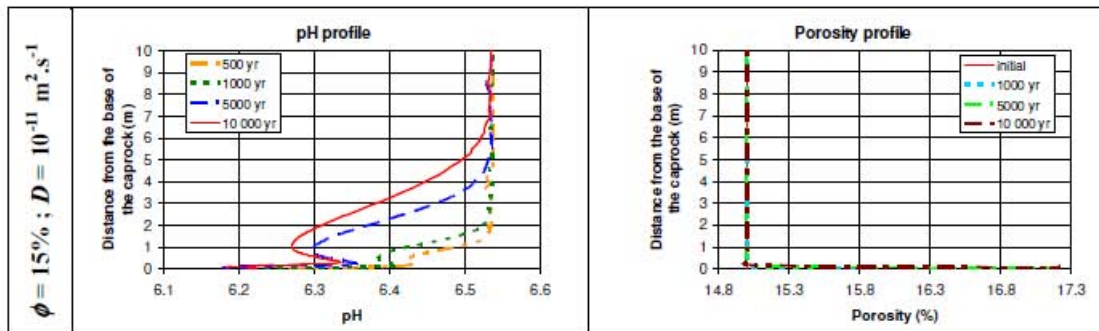


Figure 3. Diffusion of the non-acidified reservoir water: pH and porosity profiles in the caprock calculated for a porosity of 15% and a diffusion coefficient of $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Note that the water compositions described in Table 2 also show a significant contrast between the initial caprock water and the original reservoir water. Consequently, the diffusion of the initial reservoir water in the caprock could potentially induce some transformations in the mineral composition. In order to quantify the effect of this initial contrast and discriminate the role of dissolved CO_2 , we performed another simulation for the first parameter set ($\phi = 15\%$; $D = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) now using columns 1 and 3 in Table 2 as boundary and initial water compositions, respectively. The results obtained are presented on Figure 3. As expected, pH variations along the profile are much smaller than in the “acidified water” case (ranging here between 6.2 and 6.5). The behavior in terms of mineral reactivity is limited to the very first decimeters of the caprock, but is significant as shown by the porosity profiles on Figure 3. When compared to the profiles on Figure 2, it can be noticed that the amplitude of the increase in porosity (varying from 15 to 17%) is quite similar. In this case, however, no decrease of the porosity is observed in the first meter of the caprock.

The results obtained in this last simulation give us some new insight into the specific role of the initial water composition and the pH perturbation due to CO_2 . The distinct impact of the initial water was also observed in experiments where the caprock from the Paris Basin was reacted with typical reservoir water from the Dogger formation (Crédos et al., 2009).

Case 1b: pure diffusion, same initial water composition in reservoir and caprock

The mineral composition corresponds to that of the transition zone between the reservoir and the caprock in the Charmotte area (Paris Basin, France) (Table 5). The initial water composition is in equilibrium with the mineral assemblage of the caprock. Two water compositions are considered at the boundary (i.e. at the interface between the caprock and the reservoir). In both case, the water is similar to the previous one, except for the acidification of the water due to the dissolution of CO_2 in the reservoir (Table 4). For the first one, we consider the acidification effect but also some short term buffering capacity of minerals (essentially carbonates and sulfates) which reacted with the CO_2 bubble and the solution during the migration of the bubble in the reservoir. This case resembles the previous *case 1a*

(pH = 4.63). For the second one, we consider that the acidification is maximized (pH = 3.36, in equilibrium with CO₂-SC only) in order to obtain the strongest pH perturbation possible in this system, i.e. testing extremely adverse conditions for safety assessment purposes. This scenario also corresponds to the case where the reservoir does not contain enough carbonate or sulfate minerals to buffer the pH (which might potentially be the case for some silicoclastic reservoir).

| Charmotte transition zone water composition (80°C)* | | Acidified water (80°C, pCO ₂ = 150 bar, fCO ₂ = 83 bar) | | Acidified water equilibrated with carbonates* (80°C) | |
|---|-----------------------|---|-----------------------|--|-----------------------|
| pH | 6.20 | pH | 3.36 | pH | 4.63 |
| Species | Molality | Species | Molality | Species | Molality |
| Al | 2.18 10 ⁻⁸ | Al | 2.18 10 ⁻⁸ | Al | 1.21 10 ⁻⁸ |
| C | 2.00 10 ⁻³ | C | 1.00 | C | 1.02 |
| Ca | 4.22 10 ⁻² | Ca | 4.22 10 ⁻² | Ca | 5.50 10 ⁻² |
| Cl | 1.92 10 ⁻¹ | Cl | 1.92 10 ⁻¹ | Cl | 1.92 10 ⁻¹ |
| Fe | 1.22 10 ⁻⁵ | Fe | 1.22 10 ⁻⁵ | Fe | 9.30 10 ⁻⁶ |
| K | 1.85 10 ⁻² | K | 1.85 10 ⁻² | K | 1.85 10 ⁻² |
| Mg | 1.12 10 ⁻² | Mg | 1.12 10 ⁻² | Mg | 1.52 10 ⁻² |
| Na | 8.00 10 ⁻² | Na | 8.00 10 ⁻² | Na | 8.00 10 ⁻² |
| S | 6.16 10 ⁻³ | S | 6.16 10 ⁻³ | S | 5.86 10 ⁻³ |
| Si | 6.55 10 ⁻⁴ | Si | 6.55 10 ⁻⁴ | Si | 2.48 10 ⁻⁴ |

* equilibrated with fast reacting minerals assumed to be present in reservoir (calcite, dolomite, anhydrite)

Table 4. Water compositions considered in the simulations.

| | Volume % (fraction of total rock volume) | Weight % (of solid) |
|---------------------------|--|---------------------|
| Porosity | 15 | - |
| Clay fraction | | |
| Illite | 11 | 13 |
| Montmor-Ca | 2 | 3 |
| Kaolinite | 9 | 10 |
| Silt fraction | | |
| Quartz | 9 | 10 |
| Carbonate fraction | | |
| Calcite | 41 | 45 |
| Dolomite | 2 | 3 |
| Siderite | 1 | 2 |
| Accessory minerals | | |
| Pyrite | 2 | 4 |
| Anhydrite/gypsum | 4 | 5 |
| Anatase, other ...* | 4 | 5 |

* considered as inert minerals

Table 5. Simplified composition used for calculations with the transition zone between reservoir and caprock at Charmotte (porosity = 15%).

The calculations concerning the scenario with the pH 4.6 water entering the caprock shows that the alteration of the caprock is significant with a similar front of pH perturbation compared to *case 1a*, but the porosity change is very limited (Figure 4). The precipitation of anhydrite (+16%), kaolinite (+12%) and quartz (+2%) is responsible for the porosity decrease observed directly at the reservoir-caprock interface (down to 8% porosity in the first centimeter). Illite (-11%), calcite (-6%), and montmorillonite (-2%) dissolution is also observed at this location. Calcite dissolution and anhydrite precipitation occurs only in this first zone, and a very narrow zone where the montmorillonite remains stable explains the modest change in porosity (+1%) over a few centimeters. A third zone where clay minerals (illite and montmorillonite) are destabilized but with precipitation of kaolinite, K-feldspar, and quartz results in a slight decrease of porosity (1 to 2%).

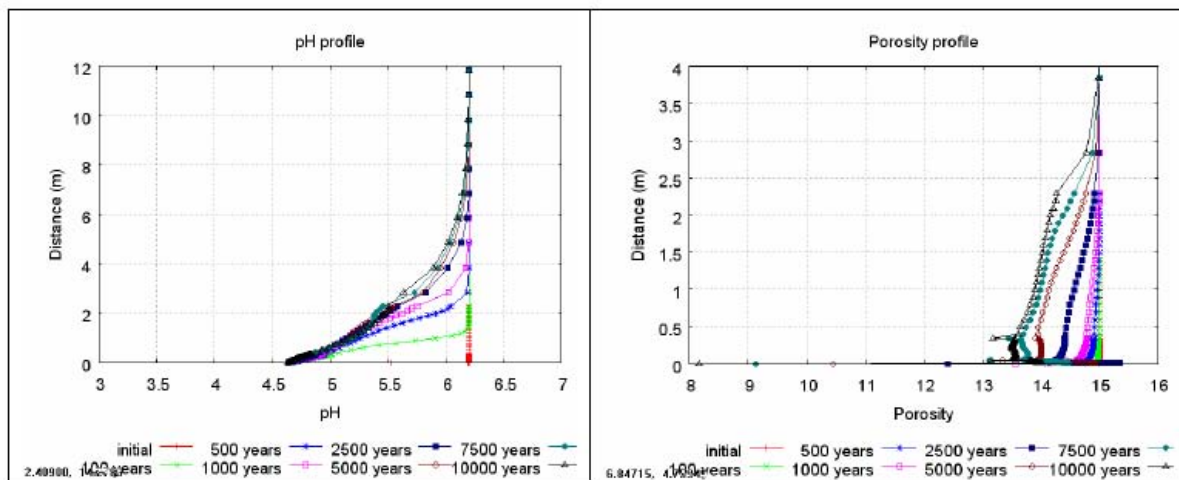


Figure 4. Evolution of porosity and pH in the caprock in the case with buffering capacity of the reservoir (pH 4.6). Note the difference of zooming in distance.

The calculations concerning the scenario with the most aggressive water entering the caprock show a significant alteration of the caprock at the interface, in comparison to the previous case, with a concomitant increase of the porosity (Figure 5). The dissolution of carbonate (calcite and dolomite) and clay minerals (illite and montmorillonite) is responsible for the increase of porosity from the initial 15% to an average value of 85% in the first centimeters directly at the interface, even though kaolinite, anhydrite, and quartz precipitate at this location. A second front of porosity increase (to almost 60%) reaches 50 centimeters into the caprock and corresponds to the front of dissolution of carbonates only (calcite and dolomite). The same minerals as in the first front area also precipitate in this zone, except for anhydrite which shows a dissolution, up to 15 centimeters, and then a precipitation pattern. These fronts of porosity change are directly correlated with the pH front.

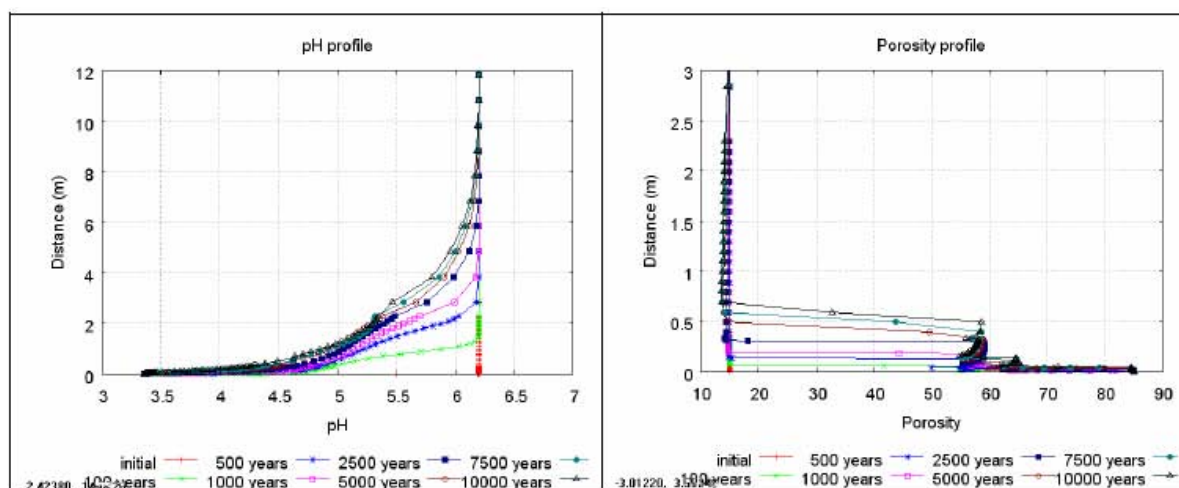


Figure 5. Evolution of porosity and pH in the caprock in the case without buffering capacity of the reservoir (pH 3.4). Note the difference of zooming in distance.

The results show that in this diffusive case, the caprock alteration can be significant and the impact on porosity greatly depends on the water composition and, in particular, on the pH of the solution. In the case of aggressive water with low pH, a significant increase of porosity is predicted but the extent remains limited to 50 centimeters. This scenario represents an extreme case where no carbonates are present in the reservoir to buffer the pH perturbation, and exemplify the role of the pH of the water at the interface between the reservoir and the caprock. Note also that the mechanical strains that would accommodate at least part of this porosity increase are not taken into account in these calculations. In the other case, the behavior of the system would tend to a slight decrease of the porosity (1%) affecting 3 meters of the caprock. Consequently, if the SC-CO₂ stays confined in the reservoir, the impact of the acidic perturbation on the overall confinement function of a caprock, with a couple of decimeters thickness, will be very low, especially in a carbonaceous geological context.

Case 1c: diffusion/slow advection, same initial water composition in reservoir and caprock

A slightly degraded version of the previous diffusive scenario was simulated. This scenario integrates the effect of a small overpressure in the reservoir compared to the overlying aquifers. This overpressure can result from the injection itself or from the regional hydrological conditions. However, the scenario considers that the overpressure remains low enough so as not to enable a capillary breakthrough of the SC-CO₂: as a result, only dissolved CO₂ (along with the chemical background of the reservoir pore water) can migrate advectively into the caprock.

An upwards 5 mm/y flow was simulated; this would correspond to a 1 m/m hydraulic head gradient with 10^{-18} m² permeability, a large upper value for the permeability of a deep argillaceous caprock (e.g. Hildenbrand and Kroos, 2003). The diffusive simulations from *case 1b* (low pH) are reproduced, integrating this slow advection. Identical reaction paths are identified, with reaction fronts progressing slightly faster than in the diffusive case. However, the progression of the fronts remains limited to the close vicinity of the reservoir/caprock interface: Figure 6 shows a migration limited to 0.5 m after 10000 y.

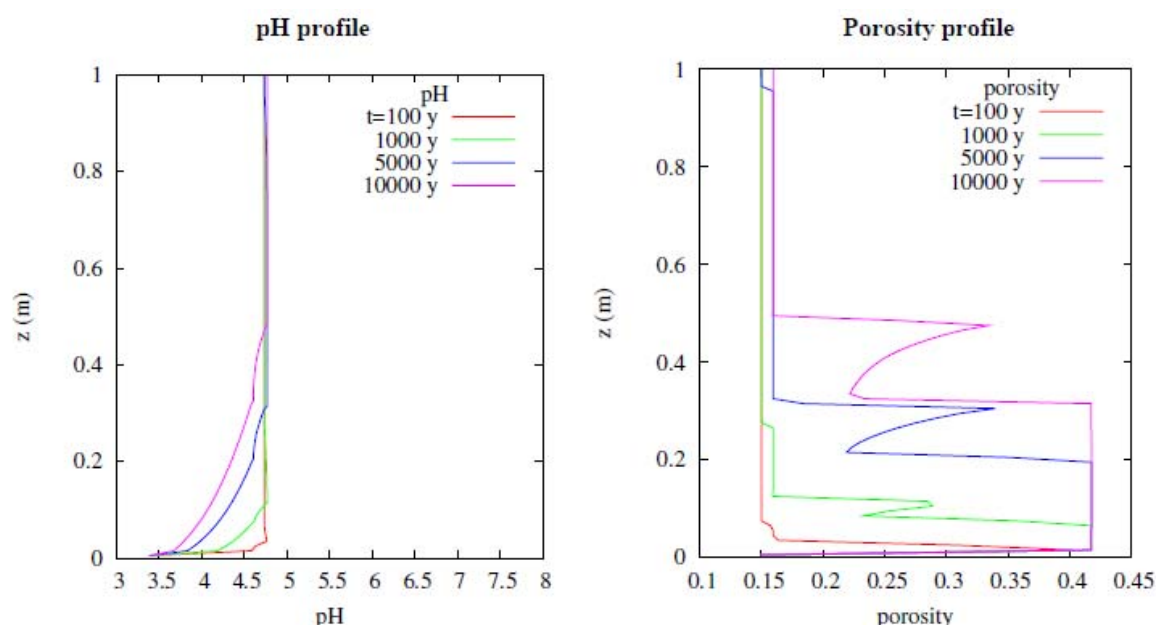


Figure 6. Advection/dispersion of CO₂-rich solution into the caprock: pH and porosity profile as a function of time.

The diffusive-advective scenario simulations show that the migration of dissolved CO₂ remains confined to the first few decimeters of the caprock after hundreds of years under normal hydrological assumptions: homogeneous caprock, quasi natural regional hydraulic gradients between the aquifers, no capillary breakthrough.

Conclusion on the diffusive case

As a general conclusion to the calculations in homogeneous diffusive/advective conditions, we can consider that this case allow us to define a useful reference case for a better interpretation of the potential impact of the acidified water diffusion along the caprock. Under the assumptions and the initial and boundary conditions considered here, the impact of the diffusion of dissolved CO₂ in the caprock is very limited in vertical extension (first decimeters to meters after 10 000 yrs). The amplitude depends on the pH of the water in the reservoir at the interface with the caprock (a 45% increase in porosity in the first 50 centimeters in the adverse case of low pH for the reservoir water). In these scenarios, the long term consequences of the CO₂ perturbation on the caprock integrity thus appear to be small in a carbonaceous geological context.

The same conclusions are reached by other authors in the literature with slightly different reactive pathways and consequences on porosity, due to the differences in the initial mineralogy, in particular, the presence of plagioclase minerals that tend to dissolve, eventually leading to the precipitation of minerals such as dawsonite (Gauss, 2005; Gherardi et al., 2007). The intensity of the reactions and porosity changes (up to 10%, with comparable increasing and decreasing patterns) modeled by these authors are similar to those observed in this work, even though the temperature was lower (~40°C).

5.2.2. Caprock with discrete fracture

Case 2: diffusive/advective transport in discrete fracture

To investigate the effect of local heterogeneities in the caprock, the advective scenario (*case 1c*) was degraded with the presence of a discrete fracture. The simulation was translated into vertical 2D, with an explicit fractured zone: a 5 mm wide half-fracture is created into a homogeneous caprock, on a 10 m high simulation. A 0.1 m/m hydraulic gradient was given, with a $1.6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ permeability in the bulk matrix, and a permeability 10^4 times higher in the fractured zone. The chemistry in the matrix is taken identical to that of the previous reference simulations (*case 1c*); the fractured zone is considered filled up with calcite, with a remaining porosity of 0.4. These conditions constitute upper values for a realistic system, in agreement with the safety assessment rules of the exercise.

The simulation results (Figure 7) show a degradation front in the bulk matrix far from the fracture, in agreement with the previous homogeneous simulations in terms of amplitude. Closer to the fracture, the locally enhanced flow brings more reacting CO_2 vertically into the system, so that the reaction front is accelerated (both vertically and horizontally). Inside the matrix itself, the reaction front is even faster, with a positive feedback of the dissolution of the calcite, which additionally enhances the fluid flow with the increased permeability in the reacted area (increased by a factor 10^3).

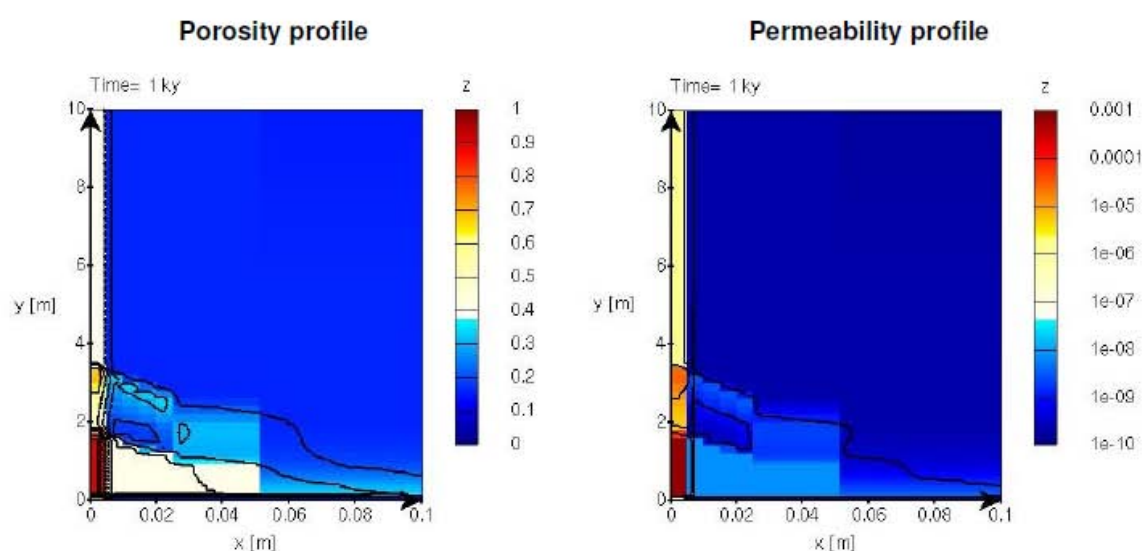


Figure 7. Distribution of porosity (left) and permeability (right) after 1000 years of interactions between the caprock and dissolved CO_2 . The discrete half-fracture is located at the left side of the domain ($x < 5 \text{ mm}$).

The acceleration of the degradation is noticeable in the matrix close to the fracture: 1.5 m vertically at 1000 y (compared to a 0.4 m/10 000 y in the homogeneous *case 1c*) and in the fracture itself (4 m after 1000 years). This is very dependant on the fracture properties: geometry (aperture), initial permeability, and initial carbonated filling.

This is potentially damaging for the sealing properties of the caprock, as opened fractures could create preferential pathways for SC-CO_2 due to lower local capillary entry pressure. As a consequence, the reactivity of the carbonated fracture sealing could be furthermore enhanced, and the reaction front in the fracture even faster.

This scenario is different from those exploring the effect of an “empty” fracture where the SC-CO₂ is allowed to enter in the fracture (Gherardi et al., 2007). In this latter case, the alteration of the caprock extends over the entire length of the fracture and porosity increases by 15% in the first 20 centimeters of the caprock close to the fractures as a result of calcite dissolution.

Generally speaking, the high reactivity of carbonated minerals, which can occur very soon in the life of the storage (as opposed to kinetically controlled clay mineral reactivity), raises a potential risk for the caprock integrity, particularly where these mineral phases are dominant such as in pre-existing fractures. If it appears that CO₂-saturated water, or SC-CO₂ can migrate through the caprock, and depending on the transport properties in the fractures, they could transport the acidic disturbance and potentially open critical pathways for CO₂.

5.3. Unsaturated caprock: geochemical interactions with SC-CO₂

These calculations correspond to the scenarios where the SC-CO₂ bubble make its way through the caprock either by overcoming the capillary entry pressure or by migration through an heterogeneity in the caprock (e.g., by mechanical and/or geochemical reactivation of a discrete fracture or a network of small cracks).

5.3.1. Homogeneous caprock and constant capillary properties

Case 3a: In this section, we will consider the presence of CO₂ as a separate gas phase under supercritical thermodynamical conditions according to the considered temperature and pressure of 80°C and 150 bar, respectively. The simulations have been conducted using the reactive transport code TOUGHReact. In the following, the term “gas phase” actually refers to SC-CO₂.

Relative permeability and capillary pressure model

In the framework of the Paris Basin, previous works have been performed to measure relative permeability and capillary pressure of the so-called Lavoux Limestone considered as a good analogue for the Dogger reservoir envisaged as a target for geological storage in France (Lombard, 2008., personal communication). In the following, we will assume similar trend for relative permeability and capillary pressure model although the cap rock and the reservoir pore structure may differ from one geological formation to another. Nevertheless, intrinsic permeability and porosity are chosen in agreement with the expected rock texture with values of 10⁻¹³ m² and 10⁻¹⁸ m² assigned to the reservoir and the caprock, respectively. André *et al.* (2007) have simulated the measured data using the following models:

$$K_{rl} = (S^*)^{0.5} (1 - (1 - (S^*)^{1/m})^m)^2 \quad (1)$$

with $S^* = (S_l - S_{lr}) / (1 - S_{lr})$; while the gas relative permeability data have been approximated by the following fourth degree polynomial function:

$$K_{rg} = 1.3978 - 3.7694S_l + 12.709S_l^2 - 20.642S_l^3 + 10.309S_l^4 \quad (2)$$

with K_{rl} and K_{rg} the corresponding liquid and gaseous relative permeability phase, S_l the liquid phase saturation, $S_{lr} = 0.2$ the residual liquid phase saturation and $m = 0.6$ the van Genuchten

exponent used in TOUGH2 (see Pruess, 1991). Capillary pressure is approximated also with a van Genuchten model described by:

$$P_{cap} = -P_o((S^{**})^{-1/m} - 1)^{1-m} \quad (3)$$

with P_{cap} the capillary pressure, $S^{**} = (S_l - S_{lr}) / (S_{ls} - S_{lr})$, and P_o a pressure coefficient which controls the magnitude of the capillary pressure model. In our simulations, we chose $S_{ls} = 1.05$, $m = 0.6$ and $P_o = 100$ kPa to fit with the data of the Lavoux limestone and to allow the gas to enter the caprock. Intrinsic permeability values of 10^{-13} m² and 10^{-18} m² are assigned to the reservoir and the caprock, respectively.

Mesh and boundary conditions

The mesh geometry is taken similar to the study performed in Xu *et al.* (2005) to assess the integrity of a caprock composed with minerals of Texas Gulf Coast sediments. The geometry is 1D cartesian along the vertical direction with a 1 m² basal area, and 20 m long. The reservoir is represented as a unique cell, 10 m long, while the caprock is meshed with 10 cells with refinement near the reservoir-caprock interface.

In order to assess the presence of CO₂ as a separate gas phase and compare this impact with the previous simulation, we kept the same initial mineralogical assemblage (Table 3)) as well as a similar initial brine composition in the caprock (Table 2). On the other hand, the reservoir brine is acidified by adding a gas saturation value arbitrarily chosen to be 0.5. The CO₂ is assumed to remain in contact with the brine used as a reference (cf. Table 2, column 1) composition before injection with an initial pressure of 150 bar. A no flux boundary condition has been assigned to the limits of the domain.

Simulation Results

Figure 8 shows the simulated upward migration of the gas saturation front through the caprock. After ten years the CO₂ bubble has penetrated one meter into the caprock, at 1000 years it reaches 5 m, and at 10 000 years gas has entered about 8 m into the caprock. This upward migration is controlled by both the capillary entry pressure and the intrinsic permeability of the caprock. The main process of migration is due to buoyancy effect. Indeed, at 80°C and 150 bar, gas and brine density are equal to 430 and 1020 kg/m³, respectively. The pH calculated for the reservoir system equals 4.7 (Figure 9), in good agreement with the homologous single phase simulation scenario previously presented (*Case 1a*). The gas front is preceded by the dissolution of the gas phase in the brine which acidifies the system. As an indication, the results of the single-phase and 2-phase simulations are compared in Figure 9.

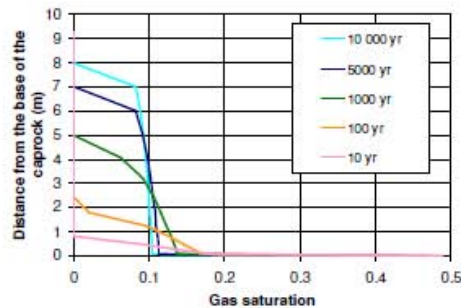


Figure 8. Gas saturation profiles in the caprock at 10, 100, 1000 and 10 000 years

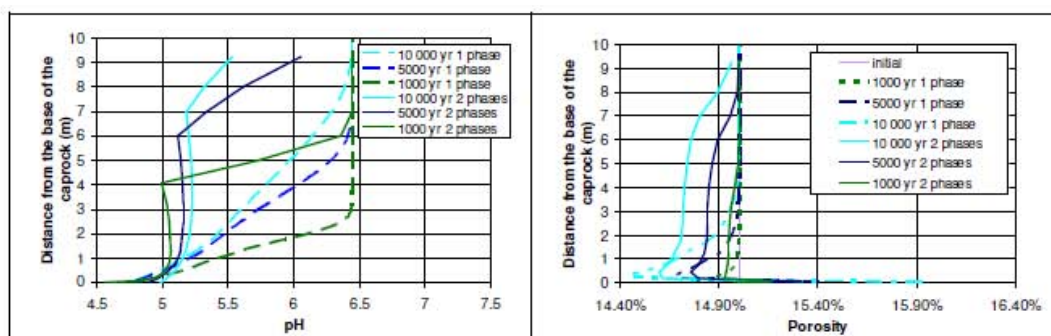


Figure 9. pH and porosity profiles at 1000, 5000 and 10 000 years. Comparison with the single phase case

After 10 000 years, the simulations predict a small porosity change similar, in amplitude, to that observed for the single phase case (*case 1a*) but with a larger extent (Figure 9). This porosity variation is controlled by the mineral dissolution and precipitation processes which are comparable to that of the single phase scenario. Therefore, considering SC-CO₂ in the simulation scenario is crucial for the estimate of the capillary trapping in the caprock which is controlled by the capillary entry pressure and the thickness of the reservoir. On the other hand, if SC-CO₂ penetrates in the caprock, the induced geochemical alteration of the shale formation does not differ much from the purely diffusive case prediction, but the affected region will occupy a larger extent controlled by the gas bubble geometry.

Other authors in the literature reached the same conclusions with slightly different reactive pathways and consequences on porosity, again due to the presence of plagioclase minerals and the precipitation of minerals such as dawsonite (Xu et al., 2005). In contrast, a dramatic decrease of porosity in the caprock is reported in Gherardi et al. (2007) with almost -100 % in 100 years due to the precipitation of calcite; and in Johnson et al. (2004) with -50% in 130 years mainly due to the precipitation of magnesite in a Mg-rich mineral bearing caprock.

5.3.2. Homogeneous caprock and induced capillary breakthrough

Case 3b: In this scenario, where carbon dioxide is under supercritical state, we assume that the CO₂ overpressure in the reservoir is just below the initial capillary entry pressure in the caprock. As in the purely diffusive scenario, the dissolved CO₂ diffuses from the interstitial reservoir water to the caprock water inducing a partial dissolution of the calcite. The mean pore size increases inducing a smaller capillary entry pressure. For example, in this model, a porosity increase of 2% may enhance the permeability up to 10% and reduces capillary pressure by 20% (see Figure 10). As a result, if the CO₂ overpressure exceeds this new capillary entry pressure, a local CO₂ breakthrough is triggered. A complex coupling occurs between diffusion, reaction and multiphase transport leading to a quasi linear ascent of the free CO₂.

Dynamic modeling of permeability and capillary pressure

The transport module of COORESTM was modified in order to link the current permeability and capillary pressure to the current porosity, for each cell. Whereas permeability increases with porosity, capillary pressure decreases with porosity. A consistent

model derived from the Koseny-Carman model has been implemented within COORES™ in order to account for these coupling factors (Mavko and Nur, 1997). The permeability K is deduced from the initial permeability K_o , the porosity ϕ , the initial porosity ϕ_o , and a critical porosity ϕ_c according to:

$$K / K_o = [(\phi - \phi_c) / (\phi_o - \phi_c)]^3 [(1 - \phi_o + \phi_c) / (1 - \phi + \phi_c)]^2 \quad (4)$$

The critical porosity ϕ_c expresses the porosity at which the permeability is considered to vanish to zero because no flow can occur due to the lack of connectivity between the pores. The formulation below is used to deduce the current capillary pressure from the initial capillary pressure P_{c0} , the current porosity ϕ , the initial porosity ϕ_o and the critical porosity ϕ_c . Assuming that the relationship between capillary pressure and porosity follows a capillary bundle model law $[K/\phi]^{1/2}$, the current capillary pressure may be expressed as follows:

$$P_c / P_{c0} = [(\phi_o - \phi_c) / (\phi - \phi_c)] [(1 - \phi + \phi_c) / (1 - \phi_o + \phi_c)] \quad (5)$$

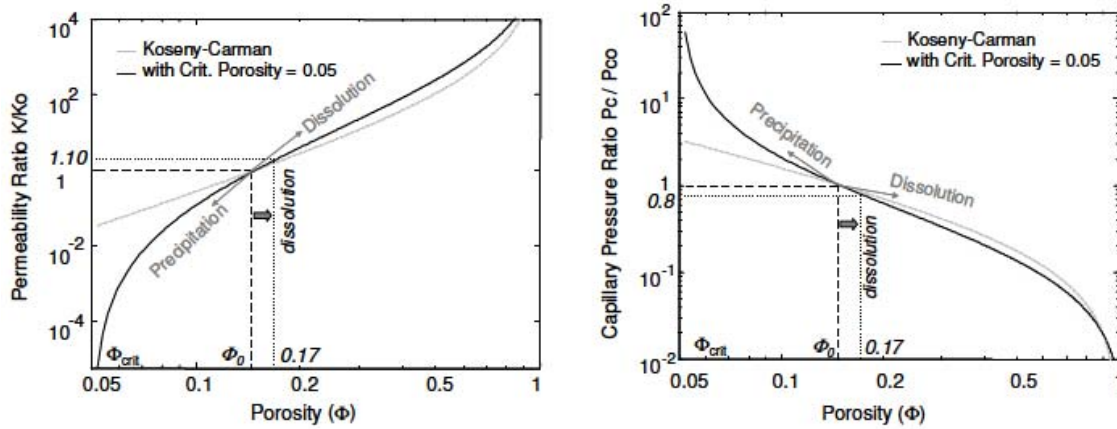


Figure 10. Permeability ratio and capillary pressure ratio as a function of porosity.

Geometry, initial and boundary conditions

This case constitutes an exploratory attempt to assess the role of induced capillary breakthrough: the mineralogy of both the reservoir and the caprock are here extremely simplified in order to focus on the calcite dissolution and the induced breakthrough. Only two minerals are taken into account: calcite (highly reactive with CO_2 -rich solutions) and quartz (poorly reactive with CO_2 -rich solutions). The reservoir is mainly composed of quartz (90% quartz) whereas the caprock is mainly composed of calcite (90% calcite). The caprock permeability is set to $2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ (20 μD) and the effective diffusion coefficient of CO_2 and all the aqueous species in water is set to $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. A simulation with $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ is also performed since the induced capillary breakthrough seems to be sensitive to the effective diffusion coefficient.

The depth of the interface between caprock and reservoir is 1500, and the temperature is set to 70°C . The thickness of the caprock is 14 m. Boundary condition at the top of caprock is the constant hydrostatic pressure attempted at its depth, allowing influx of water out of caprock. Boundary condition at the interface between reservoir and caprock is constant hydrostatic pressure attempted at its depth plus overpressure that is chosen only 1% below the

capillary entry pressure of the caprock in order to observe a clear induced capillary breakthrough.

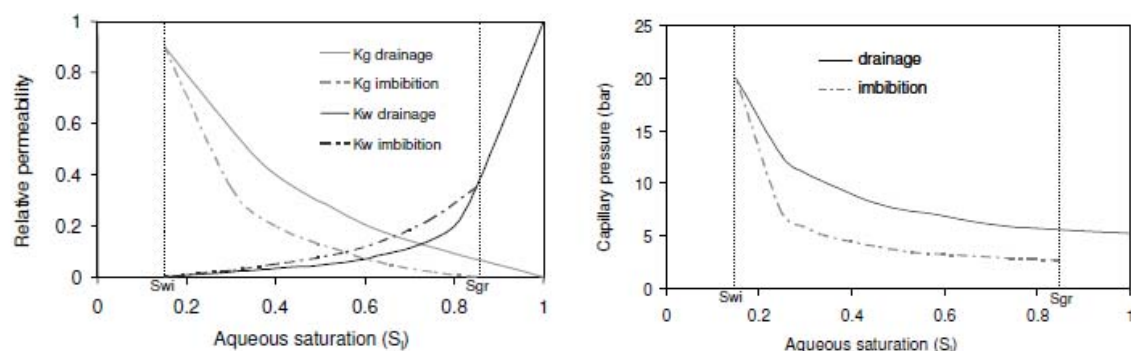


Figure 11. Hysteretic behaviour of the relative permeability of water and capillary pressure as a function of brine saturation during drainage and imbibition.

The K_r - P_c curves used to describe gas / brine flooding stand for perfect water-wet conditions and standard relative permeability are described in Figure 11. Here, the minimal residual gas saturation (S_{gr}) is arbitrary fixed at 0.15.

Simulation Results

The migration of the gas saturation front evinces the progress of the capillary breakthrough with a constant gas saturation ranging between 20% and 25% and with an average speed of 6 cm/yr, which is also highlighted in the aqueous carbonate concentration in equilibrium with the water (Figure 12).

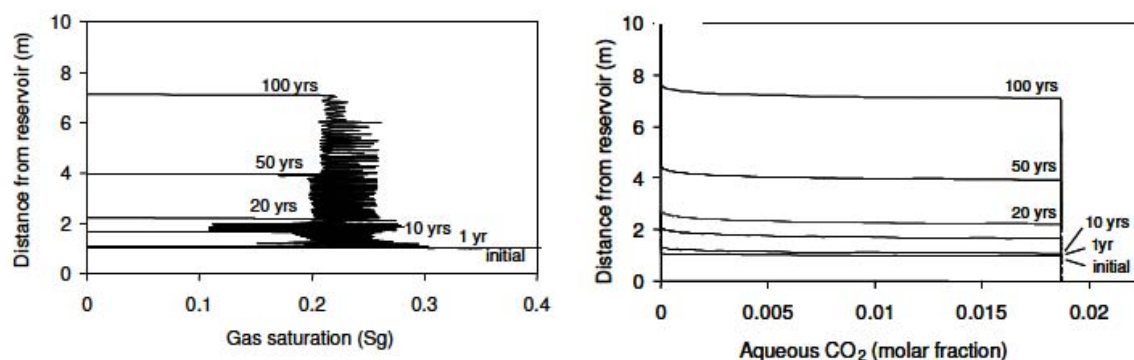


Figure 12. Profiles for the gas saturation (left) and the aqueous carbon dioxide molar fraction (right).

The progress of the capillary breakthrough is also noticeable on pH profiles since at saturation with dissolved CO_2 , the pH is 5 whereas buffered pH in the rock before acidification is 9.4 (Figure 13, left). Note that the SG and porosity profiles show some degree of numerical instabilities.

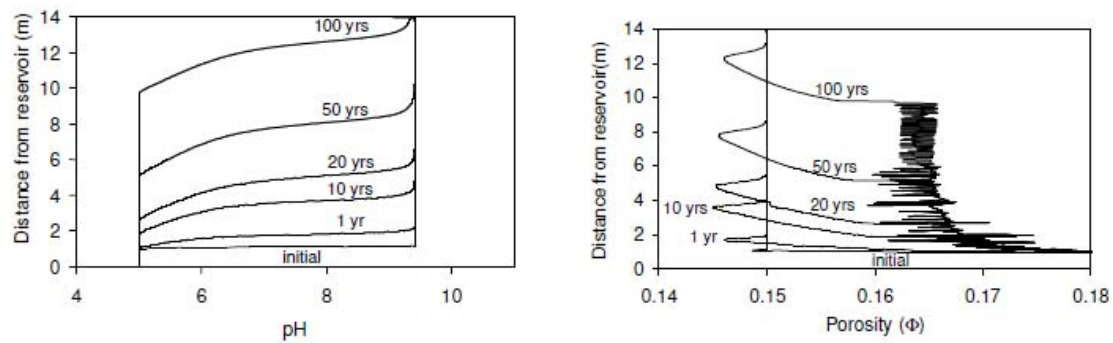


Figure 13. Profiles for the pH and the porosity.

There is a sharp dissolution front matching the capillary breakthrough with a porosity increase of about 1.5% (Figure 4, right). This front is preceded by a re-precipitation peak of calcite (with a porosity decrease of 0.5%), where the pH switches from a value of 5 to 9.4.

Sensitivity of induced capillary breakthrough to diffusion coefficient

A similar simulation has been performed with a higher effective diffusion coefficient ($10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ instead of $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, Figure 14). The velocity of the capillary breakthrough front is now 8 cm/yr instead of 6 cm/yr. Furthermore, pH profiles have higher amplitude correlated with the precipitation peak of calcite.

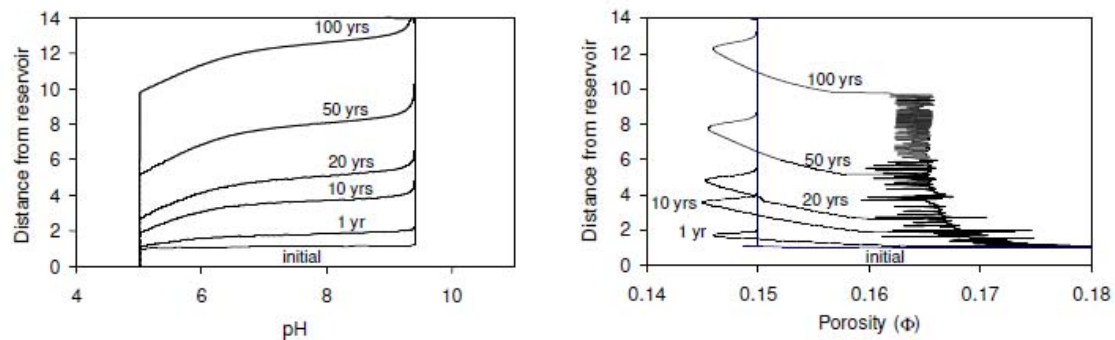


Figure 14. Profiles for the pH and the porosity (high diffusion coefficient).

Sensitivity of reactive induced breakthrough to initial permeability.

Four simulations performed with the same effective diffusion coefficients and with different initial permeability ($4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ and $8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ i.e. respectively 40 μD and 80 μD) clearly show that the capillary breakthrough is dependent of the initial permeability (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**). The results exhibit a cross-dependency between permeability (K) and effective diffusion coefficient (D) on capillary breakthrough velocity and on width of the reactive front area between pH 5 and pH 9.4

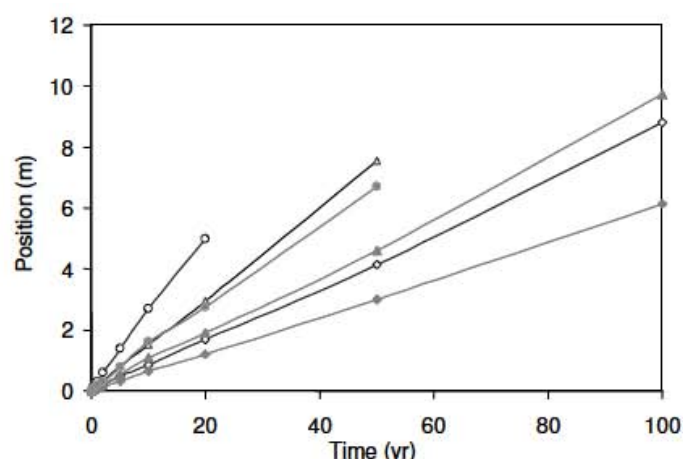


Figure 15. Position of SC-CO₂ migration front (distance from reservoir-caprock interface) in different scenarios at t=100 years. ○, △, and ◇ stand respectively for permeability $8 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$, $4 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$ and $2 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$. Tinny and filled symbols stand for diffusions coefficient respectively $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

For a given value of effective diffusion coefficient, the capillary breakthrough velocity increases with permeability until high values of permeability. It seems that this dependency does not hold for higher permeabilities.

Conclusion on induced capillary breakthrough

In this simplified mineralogical system (1 or 3 minerals), a tiny increase of porosity (+1.5%) will follow the progress of the carbon dioxide plume and induced acidification (-4.5 pH unities). The pH and alteration fronts move much farther than in *case 3a* and in the cases where the SC-CO₂ does not breakthrough. Some of the differences with *case 3a* can be explained by the fact that the geochemical and mineralogical system is more complex (different minerals act as pH buffers) and the boundary conditions are different. It is especially worth noticing that with the simplified caprock (only calcite), the alteration front leading to porosity increase follows exactly the gas plume penetration front and the pH front, as opposed to previous case where other minerals respond to the pH perturbation.

6. DISCUSSION

The results of the modeling show that the injection of CO₂ can potentially have a significant effect on the caprock by changing the mineralogy and changing the porosity due to the dissolution and precipitation of minerals. Although these changes will in turn induced changes in the transport properties of the caprock, the impact is limited to a zone ranging from several decimeters to several meters into the caprock close to the interface with the reservoir depending on whether the SC-CO₂ bubble enters into the caprock and/or if fractures are present at this location (Table 6).

| | pH | | Porosity | |
|--------------------------------|---------------|------------------------------|-----------------|---|
| | Minimal value | Impact distance into caprock | Absolute change | Impact distance into caprock |
| Saturated homogeneous caprock | | | | |
| Case 1a | | | - 0.2% | 0.5 - 1.5 m |
| (with pH perturbation) | 4.8 - 5 | 0.5 - 2 m | + 1.8 % | 0.1 - 0.2 m |
| Case 1a | | | | |
| (without pH perturbation) | 6.2 - 6.3 | 2 m | + 2.2 % | 0.1 - 0.2 m |
| Case 1b (pH 4.6) | 4.8 - 5 | 0.25 m | - 7% | 0.01 m |
| | | | - 1% | 2.5 m |
| Case 1b (pH 3.4) | 3.4 - 5 | 1.5 m | + 70% | 0.05 m |
| | | | + 40% | 0.5 m |
| Case 1c (diffusion-advection) | 3.4 - 4.8 | 0.5 m | + 27% | 0.35 m |
| | | | + 18% | 0.5 m |
| Saturated fractured caprock | | | | |
| Case 2 (1000 y) | | | + 25% | 1.5 m (vertical) 0.05 m (horizontal) |
| Unsaturated caprock | | | | |
| Case 3a | 4.8 - 5.2 | 7 m | - 0.5% | 0.5 - 6 m |
| | | | + 1 % | 0.1 - 0.2 m |
| Case 3b | | | - 0.5% | 7 - 12 m |
| (simplified mineralogy, 100 y) | 5 | 7 - 10 m | + 1.5 % | 7 - 10 m |

Table 6. Overview of minimal pH value and porosity changes with the perturbation distance according to the different scenarios (after 10 000 years or otherwise mentioned in the table).

Heterogeneities in caprock composition and properties

The presence of fractures with a different composition and set of transport properties is crucial for the extension of the perturbation. The results obtained with the fracture in the *case 2* show the potential role of other types of heterogeneity, such as the intrinsic heterogeneity of mineralogical composition or the presence of a network of small cracks in the caprock. The geochemical behavior in these systems is intricately coupled with the behavior of the CO₂ bubble, through the heterogeneity of capillary properties as demonstrated for instance by Saadatpoor et al. (2009).

The difference between the reactivity of carbonates and clay minerals is the key to the evolution of the system: short term and short distance for carbonates, long term and long distance for the clay minerals (see *case 1b* and *case 3*). To this regard, one cannot exclude the role of clay transformations such as the illitisation of smectite or illite/smectite interstratified minerals, which is observed in experiments and represents a further increase in porosity.

Consequences of gas entry into the caprock

The results of the calculations with the complete mineralogical and geochemical system predict no significant differences between the case with or without gas entry into the caprock in terms of amplitude of the porosity variations. However, differences are observed on the extent of the impacted zone within the caprock: several meters in the “gas entry” cases whereas it is limited to the first decimeters near the reservoir-caprock interface in the cases without gas entry. The same conclusion is not reached with the case where a simplified

carbonate-rich composition was used for the caprock to enhance the induced capillary breakthrough. This result stresses the role of carbonate minerals as a potential trigger for gas entry into the caprock wherever this mineral is dominant in the mineralogy, such as for instance in fractures. At the opposite, the calculations performed with a complete mineralogy stress the role of the other minerals, such as clays, which tend to limit the alteration of the caprock and strengthen the safety of the storage system.

Conditions for gas entry into the caprock

In a series of scoping hydraulic/geomechanical calculations (Rohmer and Seyedi, 2009), the maximal capillary pressure calculated for an industrial-scale injection of CO₂ into a deep saline aquifer (1 Mt CO₂/yr) is less than 2 bar at the reservoir-caprock interface, far below the capillary entry pressure of most caprocks (see results from WP2, Carles et al. 2009; and Talandier et al. 2006). These results imply that in the conditions of the calculations, the SC-CO₂ bubble would not enter into the caprock in the case of a caprock with homogeneous properties. This conclusion has to be reassessed in the case where heterogeneities in the caprock mineral composition could affect the local properties of the rock (such as the capillary curve or relative permeabilities). Also, for injection periods of 10 to 100 years, induced bubble entry can be triggered by chemical alteration (see *case 3b*). Also, the total overpressure is significant only at the vertical of the injection point ($\Delta P = 35$ bar in Rohmer and Seyedi, 2009) after 10 years of injection and drops to a few bar after the injection stops. These results tend to discard any direct mechanical effect such as fracturing in the caprock during and after the injection phase. Nevertheless, coupled mechanical and chemical processes, such as evidenced here, are maximal in the case of long periods of injection (10 to 100 years) because this would be the typical timescale for carbonate chemical alteration. This phase may turn out to be critical especially with respect to the alteration of the sealing properties of the caprock (Bemer and Lombard, 2009).

7. CONCLUSION

The results of the modeling of safety scenarios show that in the normal reference case (homogeneous rock, diffusion of dissolved CO₂ only) the impact of the reactivity with CO₂-rich fluids with the carbonate minerals potentially induces significant changes of porosity. Nevertheless, this reactivity is limited to the first decimeters of the caprock close to the interface with the reservoir in 10 000 years and does not lead to any leak from the storage system.

Calculations in “degraded” scenarios show that the migration of the perturbation due to SC-CO₂ can extend to several meters within the same period of 10 000 years. These scenarios involve either an alteration of the petrophysical properties of the rock due to the reactivity with CO₂-rich solutions (potentially enhancing small existing heterogeneities) or the reactivation of small cracks or fractures (especially if they are filled with calcite). In both cases, preferential pathways are created for the migration of CO₂ and positive feedback is involved, i.e. more migration leads to more reactivity and more alteration of the transport properties. In these scenarios, any convective component occurring as a result of the alteration will renew and feed the acid perturbation at critical locations (e.g. richer in carbonates minerals), and can in turn extend the migration distance of CO₂. One of the key points for the safety assessment calculations remains the role of these heterogeneities on the behavior of the storage system. We observe in this work the great influence of structural heterogeneities. The quantitative assessment of such an impact on the global safety remains an important challenge.

To complete a safety assessment for a specific site, a set of conservative (penalizing) parameters should be adopted for adverse scenarios (such as in *case 1b*) to evaluate the quantity of CO₂ release from the storage system and the probability of occurrence of these scenarios should be evaluated from data available from this site (Bildstein et al. 2009). The challenge for the future will be to structure and apply the safety assessment methodology with an operational finality, in order to support the robustness of the transition step to CGS projects at the industrial scale.

8. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge funding from the ANR (the French National Science Foundation) in the framework of the "Géocarbone" projects (Injectivité, Carbonatation, Proche puits, CRISCO2, ...) and fruitful discussion with the other partners in these projects. This project also benefited greatly from the scientific exchanges taking place in the working group "Modeling at the site scale" animated by E. Brosse.

9. REFERENCES

- André L., Audigane P., Azaroual M., Menjoz A. (2007) Numerical modelling of fluid-rock interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during carbon dioxide injection into a carbonate reservoir, the Dogger Aquifer (Paris basin, France), *Energy conversion and management*, Vol. 48 - pp. 1782-1797
- Azaroual M., Fouillac C., Matray J.M. (1997) Solubility of silica polymorphs in electrolyte solutions, II. Activity of aqueous silica and solid silica polymorphs in deep solutions from the sedimentary Paris Basin. *Chemical Geology*, 140, p. 167-179.
- Bemer E., Lombard J.M. (2009) From injectivity to integrity studies of CO₂ geological storage: impact of low permeability levels on the experimental investigation of chemical alteration effects on rock petrophysical and geomechanical properties. *OGST*, this issue.
- Berne Ph., P. Bachaud, M. Fleury, Diffusion properties of carbonated caprocks from the Paris Basin, *OGST*, this issue.
- Bildstein O., Jullien M., Crédoz A., Garnier J. (2009) Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment, Proceedings of the GHGT-9 conference, Washington DC, *Energy Procedia* 1, 3237-3244.
- Carles P., P. Bachaud, E. Lasseur, P. Berne, P. Bretonnier (2009) Confining properties of carbonaceous Dogger caprocks (Parisian Basin) for CO₂ storage purposes, *OGST*, this issue.
- Crédoz A., Bildstein O., Jullien M., Géniaut G., Lillo M., Pétronin J.C., Pozo C., Raynal J., Trotignon L., Pokrovsky O. (2009) Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clay minerals and CO₂ in geological conditions, proceedings of GHGT-9 conference, Washington DC., *Energy Procedia* 1, 3445-3452.
- Duan Z., Sun R. (2003) An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar, *Chem. Geol.* 193, 257–271
- Fleury M., J. Pironon, Y.M. Le Nindre, O. Bildstein, P. Berne, V. Lagneau, D. Broseta, T. Pichery, S. Fillacier, M. Lescanne, O. Vidal (2009). Evaluating sealing efficiency of caprocks for CO₂ storage: an overview of the Geocarbone Integrity program and results, *OGST*, this issue.

- Fleury M., Berne P., Bachaud P. (2009) Diffusion of dissolved CO₂ in caprock, Proceedings of the GHGT-9 conference, Washington DC, *Energy Procedia* 1, 2009.
- Gauss I., Azaroual M., Czernichowski-Lauriol I. (2005) Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea), *Chem. Geol.* 217, 319–337
- Gauss I., Audigane P., André L., Lions J., Jacquemet N., Durst P., Czernichowski-Lauriol I., Azaroual M. (2008) Geochemical and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it? *Int. J. Greenhouse Gas Control* 2, 605-625
- Gherardi F., Xu T., Pruess K. (2007) Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir, *Chem. Geol.* 244, 103–129
- Hildenbrand A., Kroos B.M. (2003) CO₂ migration processes in argillaceous rocks: pressure-driven volume flow and diffusion. *J. Geochem. Exploration*, 78-79, 169–172.
- Hubert G. (2009), Réactivité expérimentale au CO₂ de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris. Experimental reactivity with CO₂ of clayey caprock and carbonate reservoir of the Paris basin. PhD Thesis, INPL, Nancy, France, 370 p.
- IPCC (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- IPCC (2007) Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
- Johnson, J.W., Nitao, J.J., Knauss, K.G. (2004) Reactive transport modeling of CO₂ storage in saline aquifers to elucidate fundamental processes, trapping mechanisms, and sequestration partitioning. In: Baines, S.J., Worden, R.H. (Eds.), *Geologic Storage of Carbon Dioxide. Geol. Soc. London Spec. Pub.* 233, pp. 107–128.
- Johnson, J.W., Nitao, J.J., Morris, J.P. (2005) Reactive transport modeling of cap rock integrity during natural and engineered CO₂ storage. In: Thomas, D.C., Benson, S.M. (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, vol. 2. pp. 787–813.
- Kohler E., Parra T. (2007) Clayey cap-rock behavior in H₂O-CO₂ media at low pressure and temperature conditions : an experimental approach, 44th Annual Meeting of the Clay Minerals Society, June 2-7, Santa Fe, USA
- Le Gallo Y., Trenty L., Lagneau V., Audigane P., Bildstein O., Mugler C. & E. Mouche (2007) Recent development for long term modeling of CO₂ storage. In First French-German Symposium on Geological Storage of CO₂ (Ed A. C. Geotechnologies), GfZ Potsdam, 131-139.
- Mavko G., Nur A. (1997) The effect of a percolation threshold in the Koseny-Carman relation, *Geophysics*, Vol.62, n°5, 1480-1482.
- Palandri J., Kharaka Y.K (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modelling. US Geological Survey Open File Report 2004-1068
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., (1999) - User's guide to PHREEQC (Version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.

- Parkhurst D.L., Kipp K.L., Engesgaard P., Charlton S.R. (2004) – PHAST, a program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. U.S. Geological Survey Techniques and Methods 6-A8, 154 p.
- Pruess, K., 1991, TOUGH2 – a general-purpose numerical simulator for multiphase fluid and heat flow: Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-29400, Berkeley, California
- Rohmer J., D. Seyedi (2009) Addressing caprock failure tendency in deep saline aquifers through large scale hydromechanical analysis: Application to the CO₂ geological storage in the Paris basin case, *OGST*, this issue.
- Saadatpoor E., Bryant S.L., Sepehrnoori K. (2009) Effect of capillary heterogeneity on buoyant plumes: A new local trapping mechanism, proceedings of GHGT-9 conference, Washington DC., *Energy Procedia* 1, 3299-3306.
- Steefel, C.I. (2001) CRUNCH: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. User's Guide, UCRL-MA-143182. Livermore, California.
- Talandier J., Mayer G., Croisé J. (2006) Simulations of the hydrogen migration out of Intermediate-level radioactive waste disposal drifts using tough2, Proceedings TOUGH Symposium, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California
- van der Lee J., L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet (2003) « Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC », *Computers and Geosciences* 29, pp. 265-275
- Wolery, T.J., (1992). EQ3NR, a Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-Solubility Calculations: Theoretical Manual, Users Guide, and Related Documentation (Version 7.0). Lawrence Livermore National Lab. Report UCRL-MA-110662 PT IV.
- Xu, T., Pruess, K. (2001), Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology: *American Journal of Science*, v. 301, p. 16-33.
- Xu, T., Apps, J., Pruess, K. (2005), Mineral sequestration of a sandstone-shale system: *Chemical geology*, v. 217, (3-4), p. 295-318.

Modeling the reactive transport of CO₂-enriched fluids in clayey caprock formations in the context of CO₂ geological storage

A. Crédoz, O. Bildstein, L. Trotignon, M. Jullien

CEA, DEN, DTN, Cadarache, F-13108 Saint-Paul-lez-Durance, France

ABSTRACT: Caprock formations are low permeability layers overlying the reservoirs for CO₂ geological storage (CGS) ensuring a sealing function for the CO₂. They are expected to prevent or at least delay the migration of CO₂ towards the biosphere for periods of several tens of thousands of years. This study presents numerical simulations of CO₂ reactive transport by aqueous diffusion through an homogeneous clayey caprock over 10,000 years, looking in particular at the impact of the reactivity of clay minerals and other silicate and carbonate minerals on integrity of the caprock. Two scenarios are considered: a reference case scenario with a moderately acidified reservoir water (pH 4.7) and a second penalizing scenario with a more aggressive water coming from the reservoir (pH 3.4). In the first case, the pH perturbation migrates in the first 2 m of the caprock during the first 5,000 years. Carbonate minerals (calcite and dolomite) are stable and some illitisation is predicted as a result of montmorillonite and K-feldspar dissolution. In the second scenario, the pH perturbation migrates in the first 3 m of the caprock after 10,000 years. The geochemical disturbance is very strong on the first 4 cm: carbonate minerals are completely dissolved on 40 cm, but secondary siderite precipitates after 4 cm. The precipitation of illite but also of kaolinite and beidellite is predicted with the primary dissolution of montmorillonite and K-feldspar in the first 4 cm. These changes result in a significant increase of porosity (+ 50% in the first 4 cm and + 15% the 36 cm). The results show that mineral trapping of CO₂ is not significant in the caprock in the presented scenarios, but also that physical and structural trapping persist over long periods of time even in aggressive conditions, emphasizing the role of clay (in particular illite) and silicate minerals.

1 INTRODUCTION

Carbon Capture and Geological Storage appears to be one of the most promising solutions for reducing the emission of CO₂ in the atmosphere. The CO₂ captured from large stationary sources can be safely injected and stored in appropriate geological formations, such as mature and depleted oil fields, unmineable coal deposits and deep saline aquifers (Bachu and Adams 2003; IPCC, 2005). The geological formations which allowed the gas/oil formation and storage for thousands of years, are believed to be stable reservoirs for CO₂ storage at geological time scale (Bachu and Adams, 2003; Doughty and Pruess, 2004; Kumar et al., 2005). The caprock formations, mainly constituted by claystones, marls or shales, are overlying permeable geological layers described as CO₂ reservoir. The sealing function performance and persistence are one of the principal safety functions involved to ensure the long term reliability of deep underground storage of CO₂. The confinement and trapping functions rely on properties such as low permeability, high sorption and ion exchange capacity, and, in some cases, on swelling abilities. Clay-rich materials contain specific clay minerals possessing these properties due to the small size and high tortuosity of the pores as well as the very high specific surface area and the surface charge (Jullien et al., 2005). Clayey caprocks can prevent or at least delay for several tens of thousands of years the CO₂ migration towards the biosphere as predicted by previous modeling work

(Johnson et al. 2005, Gaus 2005, Xu et al. 2005, Gherardi et al. 2007, Crédoz et al. 2009). Physicochemical reactivity of clayey caprock involves clay minerals and rock cements such as silicates or carbonates. The prediction of the behavior of such minerals in the presence of acidified deep underground waters is critical for the safety assessment. This reactivity covers large space and time scales, differing for silicates or carbonates. Experimental determination of caprocks reactivity (Kaszuba 2003 and 2005; Crédoz et al. 2009; Kohler et al., 2009 for clays and carbonates) provides reaction pathways and parameters for modeling studies on the long term. The simulation of the reactive transport of CO₂ in the caprock makes it possible to check for certain criteria in order to assess the performance and safety of the geological storage of CO₂ (Bildstein et al., 2009; Bildstein et al., 2010).

This study presents numerical simulations of the reactive transport of CO₂ by diffusion in a homogeneous argillaceous caprock, focusing in particular on the role of the reactivity of clay and silicate minerals vs. carbonate minerals with regard to the confining function of caprock.

2 MODELING APPROACH

2.1 Simulated scenarios

In this study, supercritical CO₂ (CO₂-SC) does not enter the caprock after the migration from injection

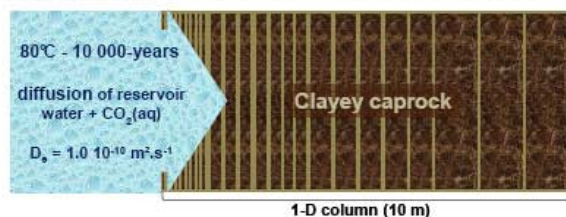
well to the top of the reservoir as a result of the capillary entry pressure in the fine-grained formation; low pH and dissolved CO₂ diffuse from the reservoir into the caprock and interact with the rock forming minerals. The modeling focuses on two particular scenarios.

A first case (reference case) considers the migration of a moderately acidified solution enriched in dissolved CO₂ (pH 4.7) following equilibrium between the fluid and minerals from the reservoir. In a second, penalizing scenario (safety case), the acidified solution (pH 3.4) is renewed and interacts directly with the caprock without prior buffering by minerals. The evolution of the system is simulated over 10,000 years in agreement with the efficiency criterion for CGS (IPCC, 2005; Bildstein et al. 2009).

2.2 Simulation parameters

The numerical simulations are carried out on a 10 meters long 1D domain representing the argillaceous caprock, which is discretized using 100 grid cells of progressively increasing size: 1 mm close to the boundary condition, because it is in this zone that the major geochemical interactions take place; then, grid cells thickness up to 1 m are used at the end of the domain (Fig. 1). The simulations were performed with the reactive transport code Crunch (Steefel, 2001).

Figure 1. Horizontal representation of the modeling domain.



The code uses a kinetic approach for the reactivity of minerals which is described according to the transition state theory:

$$v_m = k_m(T) S_m [a_i]^{n_i} \left(1 - \frac{Q_m}{K_m(T)} \right)$$

where v_m = mineral kinetic rate of reaction (mol.y⁻¹); $k_m(T)$ = the kinetic constant (mol.m⁻².y⁻¹); S_m = reactive surface area (m²); $(a_i)^{n_i}$ = an inhibition/catalysis term (-); Q_m = ionic activity product (-); and $K_m(T)$ = equilibrium constant. The various mechanisms of dissolution in the acidic, neutral, and alkaline conditions can be accounted for using $a_i = H^+$ or OH^- with the adequate reaction order n_i . The values for these kinetic parameters are taken from the literature, in particular from the review by Palandri and Kharaka (2004). For clay minerals, the kinetic data integrate parameters from recent studies: Golubev et al. (2006) and Rozalen et

al. (2009) for the dissolution of montmorillonites and Köhler et al. (2003) for illite. The thermodynamic data used in these calculations come from the THERMOCHEM v12 database (Gaucher et al., 2009).

Table 1. Initial caprock mineralogy.

| Composition | Volumic fraction (%) |
|--------------------|----------------------|
| Mg-Illite | 0.29 |
| Na-Montmorillonite | 0.06 |
| Quartz | 0.35 |
| K-Feldspar | 0.04 |
| Calcite | 0.10 |
| Dolomite | 0.03 |
| Pyrite | 0.02 |
| Goethite | 0.01 |
| Porosity | 0.10 |

2.3 Initial mineralogy and water compositions

The initial mineral composition (Table 1) of the caprock is based on that of the Chinle formation (Colorado, USA) previously used in experiments looking at the geochemical reactivity with CO₂-SC (Credoz et al., 2009). This formation is particularly interesting because it contains only an interstratified illite/smectite (I/S) in the clay fraction (35% in volume, mainly illitic; Crédoz et al., 2010). The I/S is represented in the model by an assemblage of illite (80%) and Na-montmorillonite (20%). The caprock is also composed of quartz, K-feldspar, calcite and other secondary minerals (Table 1).

Table 2. Composition of initial water composition from the

| | Caprock porewater | Buffered injected water | Acidic injected water |
|-------------------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|
| T (°C) | 80 | 80 | 80 |
| pH | 6.5 | 4.7 | 3.4 |
| Eh (mV) | -181 | -48 | 68 |
| Al ³⁺ | 4.16E-08 | 3.21E-08 | 4.16E-08 |
| HCO ₃ ⁻ | 1.23E-03 | 1.02E+00 | 1.00E+00 |
| Ca ²⁺ | 2.00E-02 | 3.42E-02 | 2.00E-02 |
| Cl ⁻ | 7.39E-02 | 7.39E-02 | 7.39E-02 |
| Fe ²⁺ | 2.81E-06 | 8.05E-07 | 2.81E-06 |
| K ⁺ | 4.81E-03 | 4.81E-01 | 4.81E-03 |
| Mg ²⁺ | 5.37E-03 | 9.59E-03 | 5.37E-03 |
| Na ⁺ | 3.24E-02 | 3.24E-02 | 3.24E-02 |
| SO ₄ ²⁻ | 6.60E-03 | 5.79E-03 | 6.60E-03 |
| H ₄ SiO _{4(aq)} | 6.77E-04 | 6.77E-04 | 6.77E-04 |
| Ionic strength | 1.05E-01 | 1.49E-01 | 1.06E-01 |

reservoir and in the caprock.

3 RESULTS

3.1 pH evolution

The pH of the interstitial solution of caprock is initially set to 6.5. In the reference case scenario, the reservoir solution is equilibrated with CO₂-SC at 80°C and 150 bar resulting in a pH value of 4.7.

From 0 to 5,000 years, the pH perturbation diffuses in the first two meters of rock (zones A, B, and C) before getting buffered at pH 6.0 (Fig. 2). After 5,000 years, it is buffered at pH 6.0 in the first millimeters of caprock (zone A).

In the penalizing scenario, the reservoir solution diffusing in the caprock is enriched in dissolved CO₂ and the pH value reaches 3.4. After 10,000 years, the solution is buffered at pH 4.7 at the end of zone B (40 cm). These are the zones where the geochemical reactions are the most intense. After zone C (2.5 m), the pH reaches 6.0 and the geochemical reactions are more moderate. Zone D is almost not disturbed and the pH quickly reaches its initial value of 6.5.

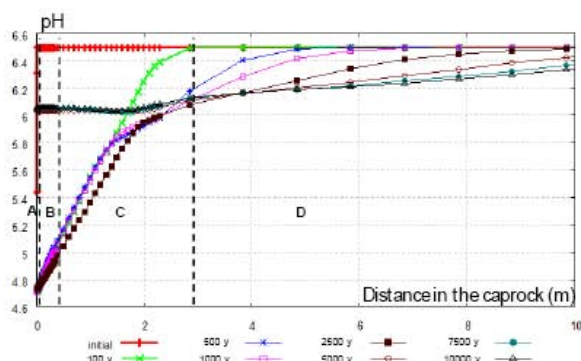


Figure 2: Evolution of pH in the caprock (reference case scenario)

3.2 Mineralogy evolution

Calcite and the dolomite are the two primary carbonate minerals initially representing 3% and 10% of the mineral volume respectively. Their rate of dissolution is high, especially in acid conditions. In the reference case scenario, the reservoir solution is equilibrated with these minerals: we hypothesize that the residence time in the reservoir is long enough to reach equilibrium. As a result, calcite and dolomite do not tend to dissolve, and even precipitate in zone A and B. Montmorillonite is completely dissolved in zone A and partially dissolved in zone B. The initial feldspar-K (4%) follows the same trend. The initial illite is not altered and secondary illite even precipitates (+ 6%), as a result of the dissolution of montmorillonites and the release of K from K-feldspar. These coupled geochemical reactions are confirmed by experiments and are referred to as the illitisation in acid conditions (Crédoz et al., 2010). Kaolinite and the beidellites do not precipitate significantly. Initial quartz is not altered and secondary silica also precipitates (+ 3%). Secondary anhydrite precipitates (1%) whereas goethite and pyrite do not show significant evolutions.

In the penalizing scenario, calcite and dolomite are completely dissolved away in zone A and B after

10,000 years, but they remain stable in zone C and D. All the other primary minerals are dissolving in the most active zone A. In this zone, only silica precipitates (+18%) as a result of the massive dissolution of silica-bearing minerals. Anhydrite and the pyrite also precipitate a few %.

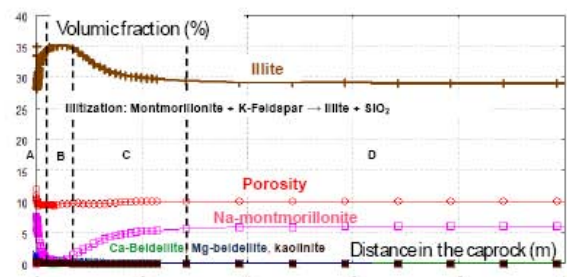


Figure 3: Evolution of clay fraction and porosity (reference case scenario after 10,000 years)

At the beginning of zone B, we observe some precipitation of kaolinite (+5%) and beidellites (calcic +6% and magnesian +20%) up to 15 cm. Then, the illitisation takes over in the entire zone (along with the precipitation of silica) precipitating up to 6% in direct relation with the dissolution of montmorillonite and K-feldspar. In zone D, the clay fraction is not altered after 10,000 years. Goethite completely dissolves up to zone D.

These results differ from those obtained by other authors who focused on carbonate precipitation as a major mechanism of CO₂ sequestration in the caprocks, e.g. predicting the precipitation of calcite and dawsonite (Johnson et al., 2005; Gauss et al., 2005; Gherardi et al., 2007). These simulations show that clay minerals can contribute significantly to the reduction of CO₂ migration by transforming montmorillonite into beidellite and forming kaolinite in the first four centimeters on the one hand (zone B), and the illitisation in more moderate acid conditions on the other hand (zones B and C).

3.3 Porosity evolution

The initial porosity of the rock is 10%. The variations in porosity are concentrated mainly in zone A and B (i.e. in the first 40 cm of the caprock). It is in these two zones that the effect of acidity is the strongest and thus accompanied by the largest geochemical disturbance. In the reference case scenario, we observe a small increase of porosity (+ 2%) in the first millimeters of the caprock (zone A). Then porosity decreases slightly on the two following meters (zone B and C).

In the penalizing scenario, we observe a dramatic increase in porosity (+ 50%) in zone A after a few hundred years and + 40% after 10,000 years, as a result of the massive dissolution of primary minerals. This increase remains limited by the precipitation of silica in this zone. In zone B, the

increase of porosity is limited to 15% on average, following the buffering of carbonate and silicate minerals. In zone C and D, the porosity remains unchanged over 10,000 years.

4 CONCLUSION

This study presents numerical simulations of the reactive transport of CO₂ by diffusion in a homogeneous argillaceous caprock focusing on two particular scenarios.

A first reference case scenario with moderately acidified water (pH 4.7) and a second penalizing scenario with a more aggressive acidic solution (pH 3.4). In the reference case scenario, the pH perturbation migrates in the first two meters of the caprock. The primary clay and silicate minerals are altered whereas carbonate minerals (calcite, dolomite) precipitate moderately. Secondary illite also precipitates according to a process identified experimentally and referred to illitisation in acid conditions (Crédoz et al., 2009). Porosity changes are small (+ 1-2%) in the first centimeters of the caprock.

In the penalizing scenario, the pH perturbation migrates in the first three meters of rock after 10,000 years. Primary carbonate minerals are completely dissolved in the first 40 cm and siderite precipitates in the first 4 cm. The precipitation of illite but also of kaolinite and beidellite is coupled to the dissolution of montmorillonite and K-feldspar after 4 cm. After 10,000 years, porosity increases dramatically in the first 4 cm (+ 50% even with silica precipitation) and less importantly on following 36 cm (+ 15%).

The modeling results show that mineral trapping of CO₂ is not significant in the caprock in the presented scenarios. It also shows that physical and structural trapping persist over long periods of time even in aggressive conditions, emphasizing the role of clay (in particular illite) and silicate minerals even if porosity may significantly increase in the first 40 cm of the caprock (penalizing scenario). Silica precipitation may act as a cementing phenomenon in the first millimeters of the caprock, where the most intense reactivity occurs. Clay minerals precipitation (illitisation) in more moderate acidic conditions may also contribute to the persistence of confinement properties.

These results also shows the role of kinetic reaction rates which result in the difference obtained in time and space patterns for clays and carbonates: dissolution of carbonates with precipitation of silica (low pH zone), illitisation where pH is more moderate. Clay reactivity is limited in quantity and extent and but is critical for confinement properties.

5 REFERENCES

- Bachu S. & Adams J.J. (2003) Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution, *Energy Conversion Management* 44(20), 3151-3175.
- Bildstein, O., Jullien, M., Crédoz, A. & Garnier, J. (2009). Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia* 1(1), 3237-3244.
- Bildstein, O., Kervévan, C., Lagneau et al. (2010). Integrative modelling of caprock integrity in the context of CO₂ storage, *accepted in Oil & Gas Sci. Technol.*
- Crédoz A., Bildstein O., Jullien M. et al. (2009) Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clay minerals and CO₂ in geological conditions, *Energy Procedia* 1(1), 3445-3452
- Crédoz A., Bildstein O., Jullien M. et al. (2010) Experimental study of geochemical reactivity of interstratified illite/smectite minerals with CO₂ in geological conditions, *Appl. Clay Sci. subm.*
- Doughty C. & Pruess K. (2004) Modeling supercritical carbon dioxide injection in heterogeneous porous media, *Vadose Zone J.* 3(3), 837-847
- Gaucher E.C., Tournassat C., Pearson F.J. et al. (2009) A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73(21), 6470-6487
- Gaus I., Azaroual M., Czernichowski-Lauriol I. (2005) Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea), *Chem. Geol.* 217, 319- 337
- Gherardi F., Xu T., Pruess K. (2007) Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir, *Chem. Geol.* 244, 103-129
- IPCC (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the IPCC. Cambridge Univ. Press, Cambridge, NY, USA, 442 pp..
- Johnson, J.W., Nitao, J.J., Morris, J.P. (2005) Reactive transport modeling of cap rock integrity during natural and engineered CO₂ storage. In: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, vol. 2. pp. 787-813.
- Jullien, M., Raynal, J., Kohler, E. & Bildstein, O. (2005). Physicochemical reactivity in clay-rich materials: Tools for safety assessment. *Oil & Gas Sci. Technol.* 60(1), 107-120
- Kaszuba J. P., Janecky D. R. & Snow M. G. (2003). Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Appl. Geochem.* 18(7), 1065-1080.
- Kaszuba J. P., Janecky D. R. & Snow M. G. (2005). Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chem. Geol.* 217(3-4), 277-293
- Kohler E., Parra T., Vidal O. (2009). Clayey cap-rock behavior in h₂o-co₂ media at low pressure and temperature conditions: an experimental approach, *Clays Clay Min.* 57(5) 616-637
- Köhler S. J., Dufaud F. & Oelkers E. H. (2003). An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(19), 3583-3594
- Kumar, A.; Ozah, R.; Noh, M. et al. (2005) Reservoir simulation of CO₂ storage in deep saline aquifers, *SPE J.* 10(3), 336-348
- Palandri J., Kharaka Y.K (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modelling. USGS Report 2004-1068
- Rozalen M., Huertas F. J. & Brady P. V. (2009). Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73(13), 3752-3766
- Xu, T., Apps, J., Pruess, K. (2005), Mineral sequestration of a sandstone-shale system: *Chem. Geol.* 217(3-4), 295-318.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| RESUME - ABSTRACT | 2 |
| REMERCIEMENTS | 3 |
| LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS A CONGRES..... | 5 |
| SOMMAIRE..... | 7 |
| LISTE DES FIGURES..... | 8 |
| LISTE DES TABLEAUX..... | 10 |
| GLOSSAIRE | 11 |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 12 |
| CHANGEMENTS CLIMATIQUES ET CONTRIBUTION DE L'ACTIVITE HUMAINE | 15 |
| LE STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO ₂ (SGC) : UNE SOLUTION ENVIRONNEMENTALE ET ECONOMIQUE ? | 17 |
| LES COMPOSANTES GEOLOGIQUES ET TECHNOLOGIQUES DU DISPOSITIF DE SGC..... | 19 |
| DEFINITION | 21 |
| FONCTIONS DES COUVERTURES POUR LE SGC..... | 21 |
| PROPRIETES DES COUVERTURES | 23 |
| CONTINUITE | 23 |
| EPAISSEUR | 23 |
| HOMOGENEITE..... | 23 |
| PLASTICITE | 23 |
| FAIBLE PERMEABILITE..... | 23 |
| RETENTION D'ELEMENTS CHIMIQUES | 24 |
| PRESSION D'ENTREE CAPILLAIRE ELEVEE | 24 |
| CONTEXTES GEOLOGIQUES | 24 |
| LE CO ₂ SUPERCRITIQUE | 26 |
| DISSOLUTION DU CO ₂ ET ACIDIFICATION DU SYSTEME | 27 |
| DEFINITIONS DES ARGILES | 30 |
| CRISTALLOCHIMIE GENERALE DES ARGILES | 31 |
| PROPRIETES DES MINERAUX ARGILEUX | 32 |
| FAIBLE PERMEABILITE ET FORTE POROSITE | 32 |
| GONFLEMENT ET RETENTION D'EAU | 33 |
| ECHANGE D'IONS | 33 |
| SURFACES DES ARGILES ET SORPTION | 34 |
| PROTONATION ET CAPACITE DE TAMPON..... | 34 |
| POURQUOI LES COUVERTURES SONT-ELLES UN COMPARTIMENT IMPORTANT DU SGC ? | 36 |

| | |
|---|----|
| QUELLES SONT LES ACQUIS ET LES INTERROGATIONS SUR LA REACTIVITE GEOCHIMIQUE DES COUVERTURES ARGILEUSES EN CONDITIONS DE SGC ? | 36 |
| QUELLE EST LA DEMARCHE SCIENTIFIQUE SUIVIE DANS CETTE THESE ? | 37 |
| 1. REACTIVITE D'UNE ROCHE ARGILO-GRESEUSE..... | 43 |
| 1.1. LA ROCHE ARGILO-GRESEUSE DE CHINLE (PLATEAU DU COLORADO) | 43 |
| 1.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES | 45 |
| 1.3. RESULTATS | 47 |
| 1.3.1. EVOLUTION DES MINERAUX CARBONATES : | 47 |
| 1.3.2. EVOLUTION DES MINERAUX ARGILEUX : | 49 |
| 1.3.3. EVOLUTION DES MINERAUX ACCESSOIRES : | 50 |
| 1.4. EFFET D'UNE SOLUTION COMPLEXE : EXPERIENCE AVEC UNE SOLUTION SYNTHETISEE DE RESERVOIR (V2) 52 | |
| 1.4.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES : | 52 |
| 1.4.2. EVOLUTION DES MINERAUX : | 53 |
| 1.5. CONCLUSIONS | 54 |
| 2. REACTIVITE D'UNE ROCHE MARNEUSE..... | 55 |
| 2.1. LA ROCHE MARNEUSE DE CHARMOTTE (BASSIN DE PARIS) | 55 |
| 2.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES | 56 |
| 2.3. RESULTATS | 57 |
| 2.3.1. EVOLUTION DES MINERAUX CARBONATES..... | 57 |
| 2.3.2. EVOLUTION DES MINERAUX ARGILEUX: | 59 |
| 2.3.3. EVOLUTION DES MINERAUX ACCESSOIRES | 60 |
| 3. REACTIVITE D'UNE SMECTITE | 67 |
| 3.1. L'ECHANTILLON DE SMECTITE ETUDIEE : LA BENTONITE MX80 PURIFIEE « MX80 _p » | 67 |
| 3.1.1. PRESENTATION DU GROUPE DES SMECTITES..... | 67 |
| 3.1.2. PRESENTATION GENERALE DE L'ECHANTILLON MX80P | 67 |
| 3.1.3. CARACTERISATION DE MX80P PAR DRX | 68 |
| 3.1.4. CARACTERISATION DE MX80P PAR MET ET DETERMINATION DE LA FORMULE STRUCTURALE | 68 |
| 3.1.5. SURFACE SPECIFIQUE DE LA MONTMORILLONITE..... | 69 |
| 3.2. ARTICLE 1: ETUDE EXPERIMENTALE ET DE MODELISATION DE LA REACTIVITE DE LA SMECTITE ET DE SILICATES DANS UNE SOLUTION ENRICHEE EN CO ₂ : IMPLICATIONS POUR L'INTEGRITE D'UNE COUVERTURE ARGILEUSE EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO ₂ | 70 |
| 4. REACTIVITE D'UN INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE | 97 |
| 4.1. L'ECHANTILLON D'INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE ETUDIE : L'I/S DU COLORADO C _p | 97 |
| 4.1.1. PRESENTATION DES INTERSTRATIFIES ILLITE/SMECTITE..... | 97 |
| 4.1.2. PRESENTATION GENERALE DE L'ECHANTILLON CP | 97 |
| 4.1.3. CARACTERISATION DE CP PAR DRX | 98 |
| 4.1.4. CARACTERISATION DE CP PAR MET ET DETERMINATION DE LA FORMULE STRUCTURALE | 98 |
| 4.1.5. SURFACE SPECIFIQUE DE L'INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| 4.2. ARTICLE 2: REACTIVITE D'UN INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE DANS UNE SOLUTION ACIDIFIÉE: IMPLICATIONS POUR L'INTEGRITE D'UNE COUVERTURE ARGILEUSE EN CONDITIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DE CO ₂ | 100 |
| 3.2 PH AND [SiO ₂] _{TOT} EVOLUTION WITH TIME | 106 |
| 5. MODELE DE REACTIVITE D'UNE ROCHE DE COUVERTURE ARGILO-GRESEUSE « COUVERTURE-SI » | 124 |
| 5.1. CONDITIONS INITIALES ET AUX LIMITES | 124 |
| 5.1.1. DONNEES THERMODYNAMIQUES | 124 |
| 5.1.2. DONNEES CINETIQUES | 125 |
| 5.1.3. MINERALOGIE INITIALE | 126 |
| 5.1.4. SOLUTION INTERSTITIELLE DE COUVERTURE | 127 |
| 5.1.5. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET HYDROGEOLOGIQUES DE LA ROCHE | 128 |
| 5.1.6. CARACTERISTIQUES DU TRANSPORT PAR DIFFUSION | 128 |
| 5.1.7. ECHELLE TEMPORELLE DE MODELISATION | 128 |
| 5.1.8. MAILLAGE INITIAL ET ECHELLE SPATIALE DE MODELISATION | 129 |
| 5.1.9. SOLUTIONS SALINES ENRICHIES EN CO ₂ DES SCENARIOS DE SURETE ET DE REFERENCE | 130 |
| 5.2. RESULTATS DU CAS DE SURETE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO ₂ NON TAMPONNEE ET RENOUVELEE | 131 |
| 5.2.1. EVOLUTION DU PH | 131 |
| 5.2.2. EVOLUTION DE LA POROSITE | 132 |
| 5.2.3. EVOLUTION DES MINERAUX CARBONATES (CALCITE, DOLOMITE, SIDERITE) | 133 |
| 5.2.4. EVOLUTION DES MINERAUX ARGILEUX (ILLITE, MONTMORILLONITE, BEIDELLITES, KAOLINITE) | 136 |
| 5.2.5. EVOLUTION DES MINERAUX SILICATES (QUARTZ, MICROCLINE) | 140 |
| 5.2.6. EVOLUTION DE LA PYRITE, DE L'ANHYDRITE ET DE LA GOETHITE | 141 |
| 5.3. BILAN | 143 |
| 5.4. RESULTATS DU CAS DE REFERENCE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO ₂ ET TAMPONNEE PAR LE RESERVOIR | 144 |
| 5.5. ETUDE DE SENSIBILITE SUR LA COMPOSITION DE LA FRACTION ARGILEUSE | 147 |
| 5.5.1. CHANGEMENT DES PROPORTIONS ILLITE – SMECTITE (20% - 80%) | 147 |
| 5.5.2. ASSEMBLAGE A TROIS MONTMORILLONITES | 148 |
| 5.5.3. INTRODUCTION D'UN INTERSTRATIFIE ILLITE/SMECTITE | 148 |
| 5.5.4. BILAN SUR L'ETUDE DE LA FRACTION ARGILEUSE | 148 |
| 5.6. ETUDE DE SENSIBILITE SUR L'IMPACT DE L'ECHANGE D'IONS SUR LA REACTIVITE ET LE TRANSPORT .. | 149 |
| 5.7. IMPACT DU MODELE DE SURFACE REACTIVE SUR LA GEOCHIMIE ET LE TRANSPORT | 151 |
| 6. MODELE DE REACTIVITE D'UNE ROCHE DE COUVERTURE MARNEUSE « COUVERTURE-CC » | 154 |
| 6.1. CONDITIONS INITIALES | 154 |
| 6.2. RESULTATS DU CAS DE SURETE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO ₂ NON TAMPONNEE ET RENOUVELEE | 156 |
| 6.3. RESULTATS DU CAS DE REFERENCE : DIFFUSION D'UNE SOLUTION ENRICHIE EN CO ₂ ET TAMPONNEE PAR LE RESERVOIR | 158 |
| 6.4. BILAN | 160 |

| | |
|---|-----|
| SYNTHESE..... | 161 |
| DISCUSSION | 162 |
| L'ILLITISATION EN MILIEU ACIDE | 170 |
| VERS UNE MODELISATION INTEGREE « CHIMIE-TRANSPORT » PLUS REALISTE..... | 170 |
| INTEGRATION DE LA PROBLEMATIQUE DE TRANSPORT REACTIF DE CO ₂ DANS LA REALITE GEOMECANIQUE ET BIOGEOCHIMIQUE DU SYSTEME REEL DE STOCKAGE..... | 171 |
| 1. PROTOCOLE DE PURIFICATION DES PHASES ARGILEUSES ECHANGEES AU SODIUM | 191 |
| DECARBONATATION..... | 191 |
| DISPERSION ET SEPARATION GRANULOMETRIQUE | 191 |
| 2. PROTOCOLE D'EXPERIMENTATION EN REACTEUR SOUS PRESSION ET EN TEMPERATURE..... | 193 |
| OPERATIONS D'INJECTION DE CO ₂ EN REACTEUR | 193 |
| OPERATIONS D'OUVERTURE DES REACTEURS | 194 |
| 3. METHODES DE CARACTERISATION UTILISEES | 196 |
| CARACTERISATION DE LA SOLUTION | 196 |
| CARACTERISATION DU SOLIDE | 197 |
| 4. BASE DE DONNEES THERMODYNAMIQUES UTILISEES SOUS CRUNCH | 201 |
| 5. BASE DE DONNEES CINETIQUES UTILISEES SOUS CRUNCH | 202 |
| 6. TEST DE REPRODUCTIBILITE DU MAILLAGE ET DU PAS DE TEMPS..... | 203 |
| 7. PUBLICATIONS SOUMISES A REVUE A COMITE DE LECTURE | 204 |

RESUME

Le captage, le transport et le stockage géologique du CO₂ est une des solutions envisagées à court et moyen terme pour la réduction des émissions de CO₂ et d'autres gaz à effet de serre vers l'atmosphère, en stockant le CO₂ dans des réservoirs géologiques profonds, sur des périodes de 100 à 10 000 ans.

Les travaux de cette thèse permettent d'avoir une vision multi-échelle de la réactivité et de l'évolution de roches de couvertures argileuses complexes, formations de confinement et de scellement du CO₂ dans le réservoir. La stratégie mise en œuvre depuis l'échelle expérimentale sur phases argileuses purifiées jusqu'à la modélisation intégrative à grandes échelles de temps et d'espace nous a permis d'identifier les processus géochimiques prépondérants, de vérifier la cohérence entre expérience et modélisation et de souligner les impacts opérationnels sur l'intégrité des couvertures à long terme.

L'altération des ciments carbonatés est susceptible d'ouvrir la porosité de la roche et de créer d'éventuels chemins préférentiels pour l'écoulement du fluide réactif. Ce qui peut conduire à l'altération de la structure de la roche et de sa tenue mécanique.

L'altération des phases argileuses, notamment au travers du processus d'illitisation, réduit le volume d'occupation de la fraction argileuse mais limite considérablement l'ouverture de porosité dans les premiers centimètres de roche. Le processus d'illitisation en milieu acide, déterminé expérimentalement et modélisé à petite et grande échelle, s'accompagne de précipitation de silice. L'évolution de porosité consécutive au processus d'illitisation résulte du bilan entre ces deux termes réactionnels.

Plus fondamentalement, ces travaux apportent de nouveaux paramètres cinétiques sur les minéraux argileux et mettent en évidence de nouvelles transformations structurales. Plus largement, cette étude contribue à l'acquisition de données qualitatives (chemins réactionnels d'évolution de roches de couverture à long terme, réactivité couplée carbonates/argiles) et quantitatives (distance de pénétration du CO₂ dans la couverture) répondant ainsi à une partie de l'évaluation générale de performance et de sûreté du stockage géologique de CO₂.

Mots-clés : CO₂, Stockage géologique, Couvertures, Argiles, Illitisation, Expériences, Modélisation.

ABSTRACT

CO₂ capture, transport and geological storage is one of the main solutions considered in the short and medium term to reduce CO₂ and others greenhouse gases emissions towards the atmosphere, by storing CO₂ in deep geological reservoirs during 100 to 10 000 years.

This study offers a multi-scale vision of complex clayey caprocks reactivity and evolution. These formations are identified for the CO₂ containment and sealing into the reservoir. From the experimental scale on purified clay minerals to integrative modeling at large space and time scales, the strategy developed allowed to identify the main geochemical processes, to check the good agreement between experiment and modeling, and to stress the operational impacts on long-term caprocks integrity.

Carbonated cement alteration is likely to open caprock porosity and to create preferential reactive pathway for reactive fluid flow. Besides, it can also alterate the caprock structure and the global geomechanic properties.

Clay minerals alteration, including the illitization process, reduces the clay fraction volume but considerably limits the porosity increase. The illitization process in acidic conditions determined experimentally and by modeling at small and large scale, is coupled with silica precipitation. The control of porosity change results in the balance of these two reactive processes.

On the fundamental side, new kinetic parameters were determined for clay minerals and highlights new structural transformations. On the operational side, this study contributes to the acquisition of qualitative data (long-term reactive pathways of clayey caprocks, coupled carbonates/clays reactivity) and quantitative data (CO₂ penetration distance into the caprock) to improve the performance and safety assessment of CO₂ capture and geological storage.

Key-words : CO₂, Geological storage, Caprocks, Clay minerals, Illitization, Experiments, Modeling.