



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



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

Laboratoire GéoRessources

Collegium : Sciences & Technologies

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

Par Lucille Neveux

Influence des fluides sur la diagenèse d'enfouissement des réservoirs carbonatés très profonds : Etude expérimentale sous contraintes

Soutenance publique le 12 décembre 2013

Membres du jury :

M. Rudy Swennen	Rapporteur	Professeur, Université de Leuven
M. Jean-Pierre Gratier	Rapporteur	Professeur, Université J. Fourier, Grenoble
M. Christophe Durlet	Examineur	MdC, Université de Bourgogne
M. Bernard Lathuilière	Examineur	Professeur, Université de Lorraine
M. Jacques Pironon	Directeur de thèse	DR CNRS, Université de Lorraine
M. Dragan Grgic	Co-directeur de thèse	MdC, Université de Lorraine
M. Cédric Carpentier	Invité	MdC, Université de Lorraine
M. Jean-Pierre Girard	Invité	Ingénieur Géochimie, Total S.A.

Remerciements

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Je voudrais tout d'abord remercier grandement mon directeur de thèse, Jacques Pironon, pour toute son aide. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car au-delà de son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse malgré un planning plus que chargé. Je remercie également mon co-directeur Dragan Grgic pour son appui expérimental, ses conseils avisés et sa disponibilité lors de la rédaction. Merci d'avoir porté cette thèse jusqu'à Vienne ! Mes remerciements s'adressent ensuite à Cédric Carpentier, mon co-directeur officieux, pour m'avoir donné ma chance lors de mon master et de m'avoir permis de continuer sur ce travail de thèse. Je salue son implication, sa réactivité, ses remarques judicieuses, mais aussi ses talents d'illustrateur hors pair !

J'aimerais également remercier Jean Pierre Girard de Total pour avoir suivi mes travaux pendant la durée de ma thèse. Ses conseils et remarques, toujours pertinents, m'ont permis de confronter et ajuster mes travaux. Merci aux nombreuses personnes de Total qui ont suivi de près ou de loin ce travail et grâce auxquelles les quelques séjours à Pau ont été bien sympathiques : Olivier Chailan, Cédric Mabilie, Tristan Rossi, Eric Gaucher et bien d'autres.

Mes remerciements vont également à Messieurs Rudy Swennen et Jean Pierre Gratier, qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que pour leurs remarques pertinentes. De même, je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Christophe Durllet de l'intérêt qu'il a manifesté pour cette recherche en examinant ce travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à Monsieur Bernard Lathuilière pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et d'avoir animé la discussion.

Un grand merci à Laurent Truche pour toute l'approche thermodynamique, mais aussi pour de nombreuses discussions et nouvelles idées expérimentales.

Merci à l'équipe Mécanique des Roches de l'ancien LAEGO. Une thèse expérimentale, c'est aussi des journées frustrantes et de expériences ratées à la pelle, mais grâce à toute l'équipe, je ne peux me souvenir d'une mauvaise journée. Alors merci à Patrick, sans qui la cellule n'aurait jamais vu le jour, à Laurent, le pro des poros, à Momo, pour son implication, son aide et sa bonne humeur chronique, et à Michael, désormais envolé vers d'autres horizons.

Merci à « l'équipe du rez de chaussée » pour nous faciliter le travail au quotidien avec beaucoup de patience et de gentillesse : Patrick, Marie-Odile, Laurence, Christine, Mr Schumacher.

Merci aux anciens de la cafet' pour leur bonne humeur communicative : Jean, Jérôme et ses jeux de mots, Cécile la martienne, Marie Camille, Merca, Richaaaaard, et j'en oublie probablement (désolée !).

Une thèse a beau être une aventure en solitaire, nous étions trois dans la même galère au sein de notre bureau. Merci à Anthony et Emmanuel, avec eux je me suis sentie moins seule... Travailler à leurs cotés fut une expérience enrichissante et les nombreux échanges que nous avons eu m'ont permis d'approfondir mes connaissances dans de nombreux (et divers) domaines.

Merci à tous les autres thésards – anciens thésards, grâce à qui ces 4 ans ont été riches en bons moments: Glinglin, Christophe, Vanessa, Fatima, Thomas, Matthieu, Philippe, Wilfried, Yueming, Suhail, Roland.

Je souhaite remercier ma famille et ma belle famille pour leur soutien constant. Merci à Yveline pour les mardis de liberté !

Une mention spéciale à Stéphanie. 8 ans qu'elle me supporte, quel courage ! Grâce à elle j'ai passé des supers moments, et vécu de belles expériences. Merci pour les pauses-thé quotidiennes, les soirées filles, les journées shopping. Merci d'avoir été et d'être toujours là, malgré les désormais 15 863 km (à vol d'oiseau) qui nous séparent. Que ne suis-je un oiseau pour venir te retrouver de temps en temps.

Cette thèse, aboutissement de longues années d'études, je la dois beaucoup à mes parents exceptionnels. Il m'est impossible de trouver les mots pour dire à quel point je suis fière d'eux, et à quel point je les aime.

Je terminerai par remercier une personne extraordinaire. Merci à Alexandre, ce Saint-Homme. Merci de m'avoir soutenue et encouragée pendant ces longs mois de rédaction. Merci pour ton soutien logistique, sans toi je serai morte de faim. Merci pour les discussions scientifiques et pour tes apports illustratifs. Merci pour tellement de choses. Je te dois beaucoup.



Sommaire

Thèse	1
Présentée pour l'obtention du titre de.....	1
Docteur de l'Université de Lorraine	1
Spécialité : Géosciences	1
Par Lucille Neveux.....	1
Soutenance publique le 12 décembre 2013	1
Liste des figures	8
Liste des Tableaux.....	15
Résumé	17
Abstract	18
Introduction générale.....	20
1. Concepts Fondamentaux et Eléments Bibliographiques	25
1.1. La diagénèse des carbonates.....	25
1.1.1. Généralités.....	25
1.1.2. La diagénèse d'enfouissement.....	27
1.2. Les fluides et la diagénèse.....	31
1.2.1. Nature et origine des fluides.....	31
1.2.2. Composition des fluides	32
1.2.3. Mouvements des fluides	34
1.3. Stabilité des minéraux carbonatés	35
1.3.1. Considérations générales	35
1.3.2. Stabilité en fonction de la composition de la calcite	36
1.3.3. Stabilité en fonction de la température.....	37
1.3.4. Stabilité en fonction du pH.....	38
1.3.5. Stabilité en fonction de la composition du fluide	39
1.4. La Pression Dissolution.....	40
1.5 Etude des propriétés pétrophysiques	42
1.5.1. La porosité et l'espace poreux.....	42
1.5.2. La perméabilité.....	45
1.6. Comportement mécanique des roches, notions de base	47
1.6.1. Généralités.....	47
1.6.2. Le phénomène de fluage.....	48

1.6.3. Les propriétés rhéologiques des corps.....	49
1.7. Etat de l’art dans le domaine des études expérimentales de compaction	51
1.7.1. Généralités.....	51
1.7.2. Etudes expérimentales de compaction mécanique	51
1.7.3. Etudes expérimentales de compaction chimique.....	51
1.7.4. Conclusions des précédentes études	56
2. Méthodes Expérimentales	59
2.1. Objectifs	59
2.2. Description du Dispositif Expérimental de Percolation sous Contraintes.....	60
2.3. Préparation et mise en place des échantillons	65
2.4. Protocole expérimental.....	69
2.5. Mesures en cours d’essai.....	72
2.5.1. Mesure des déformations.....	72
2.5.2. Mesure des perméabilités	72
2.5.3. Caractérisation des fluides.....	73
2.6. Analyses post-expérience sur les échantillons testés.....	74
2.6.1. Composition des roches par ICP-OES et ICP-MS	75
2.6.2. Nano-tomographie calculée aux rayons X.....	75
2.6.3. Porosimétrie.....	76
2.6.4. Observations en microscopie optique en cathodoluminescence (CL).....	77
2.6.5. Observations en microscopie électronique à balayage MEB	78
2.7. Matériaux utilisés	79
2.7.1. Généralités.....	79
2.7.2. Stratigraphie et contexte de dépôt	80
2.7.3. Composition des échantillons.....	83
2.7.4. Propriétés pétrophysiques.....	85
3. Influence de la circulation d’un fluide météorique et d’un fluide enrichi en phosphates sur la pression-dissolution.....	89
3.1. Introduction	91
3.2. Experimental and modeling methods: a new multidisciplinary approach.....	93
3.2.1. Chemo-mineralogical and petrophysical description of the initial rock.....	93
3.2.2. Description of the experimental device	96
3.2.3. Experimental procedure.....	99
3.2.4. Methods of analysis.....	100

3.2.5. Thermodynamic modeling.....	101
3.3. Results	102
3.3.1. Permeability and porosity evolutions	102
3.3.2. Mechanical data.....	103
3.3.3. Chemical data	107
3.3.4. Petrographical observations.....	111
3.4. Discussion	113
3.4.1. Time-dependent deformation mechanisms.....	113
3.4.2. Effects of stress and chemistry and flow condition of pore fluid on the PSC process	116
3.4.3. Experimental results vs thermodynamic simulations: effects of applied stress.....	119
3.4.4. Effects of PSC on porosity and permeability	121
3.4.5. Practical implications and suggestions	122
3.5. Conclusions	123
4. Influence de la mise en place des hydrocarbures et de leur timing sur la diagénèse d'enfouissement	132
4.1. Introduction	134
4.2. Experimental setup and methods.....	136
4.2.1. Description of the initial rock.....	136
4.2.2. Description of the experimental device	138
4.2.3. Experimental procedure and analysis.....	139
4.3. Results	141
4.3.1. Permeability and porosity evolutions	141
4.3.2. Mechanical data.....	143
4.3.3. Chemical data	146
4.3.4. Petrographical observations.....	148
4.4. Discussion	150
4.4.1. Chemo-mechanical deformation under stress: Pressure Solution Creep (PSC)	150
4.4.2. Effects of HC on the PSC in a carbonate rock	151
4.4.3. Impact on porosity and permeability	153
4.5. Conclusions	156
5. Influence de la salinité sur la diagenèse d'enfouissement	163
5.1. Introduction	163
5.2. Méthodes expérimentales	165
5.3. Résultats	167

5.3.1. Résultats mécaniques.....	167
5.3.2. Evolution de la perméabilité.....	168
5.3.3. Evolution de la porosité.....	169
5.3.4. Observations pétrographiques	171
5.4. Discussion	172
5.4.1. Le mécanisme de pression-dissolution.....	172
5.4.2. Influence de la salinité sur la pression dissolution	172
5.4.3. Conséquences sur les propriétés pétrophysiques.....	174
5.4.6. Comparaison avec la bibliographie	177
5.4.7. Implications pour les formations réservoirs	178
5.5. Conclusions	179
6. Discussion des résultats.....	184
6.1. Les mécanismes de la compaction	184
6.2. Les inhibiteurs de la compaction chimique	186
6.3. Les accélérateurs de la PSC.....	191
6.4. Conséquences sur les conditions pétrophysiques	192
6.5. Implications pour les réservoirs carbonatés	196
Conclusions Générales et Perspectives	201

Liste des figures

Figure 1. Répartition et prévision de la demande mondiale en énergie. Modifié d'après International Energy Agency (IEA), 2012.	20
Figure 2. Part des carbonates dans les réservoirs mondiaux en huile. D'après Schlumberger Market Analysis 2007 et BP Statistical Review 2007.....	21
Figure 3. Diagramme Pression-Température définissant les domaines de la diagénèse et des différents métamorphismes (Worden and Burley, 2003).	26
Figure 4. Les différents types de pression (modifié d'après Choquette et James, 1987).....	28
Figure 5. Ellipsoïde des contraintes	29
Figure 6. Gamme de variation de la température dans le domaine de la diagénèse d'enfouissement, en fonction de différents gradients géothermiques (d'après Choquette et James, 1987).....	30
Figure 7. Les différents fluides interagissant avec la roche au cours de la diagénèse.	31
Figure 8. Histogramme de l'abondance des fluides de réservoirs en fonction de leur salinité (Carpenter, 1978),TDS=Total dissolved Solids	33
Figure 9. Evolution de la porosité avec la profondeur, en fonction de la chimie du fluide de formation (Croizé et al., 2013).	34
Figure 10. Solubilité de la calcite magnésienne (log IAP) en fonction de sa composition en $MgCO_3$ (Mucci, 1983).....	37
Figure 11. Solubilité de la calcite en fonction de la température (Duan and Li, 2008)	38
Figure 12. Logarithme du taux de dissolution des principaux carbonates (calcite, dolomite et magnésite) en fonction du pH, à 25°C. D'après Marini (2007).	38
Figure 13. Vitesse de transformation aragonite – calcite dans une solution de $CaCl_2$ et une solution de $CaCl_2$ - $MgCl_2$ à une température de 100°C environ. (Fyffe et Byschoffe, 1965)..	39
Figure 14. Représentation schématique du mécanisme de PSC et des trois processus constitutifs	42
Figure 15. Vue schématique des trois types de diffusion lors de la PSC. D'après Van Noort et al., (2008) et Croizé et al. (2013).	42
Figure 16. Caractérisation des différents types de pores dans un milieu granulaire. En rouge, les porosités de type génétique, en noir, les porosités de type pétrophysique.	44

Figure 17. Evolution de la porosité en fonction de la profondeur dans les formations carbonatées (modifié d'après Croizé et al., 2013).....	45
Figure 18. Représentations schématiques des structures de la perméabilité : pores et seuils interporaux (C). (A) Seuil interporal étroit, (B) Seuil interporal large. En rouge: profils de vitesse du fluide au niveau du seuil. Modifié d'après Dautriat (2008).....	46
Figure 19. Chemin de déformation d'un matériau fragile (A) et d'un matériau ductile (B)...	48
Figure 20. Les différents types de fluage au cours du temps. La contrainte σ et la température sont constantes. ϵ_0 représente le chargement instantané (déformation élastique).	49
Figure 21. Micro-oedomètre utilisé dans les études de Zhang et al. (2002) et Zhang and Spiers (2005a, 2005b)	53
Figure 22. Dispositif de compression uniaxial (Jerabek et al. 2010).	54
Figure 23. Représentation schématique d'une cellule triaxiale autonome autocompensée (modifiée d'après Xie et al., 2011). L'auto-compensation permet que la pression de confinement soit également appliquée sur le piston axial.....	55
Figure 24. Représentation schématique d'un micro-indenteur.....	55
Figure 25. Schéma du dispositif de percolation sous contraintes. (A) Cellule triaxiale, (B) Générateurs de pression de confinement et de pression axiale, (C) Système de circulation de fluides aqueux, (D) Système de circulation d'hydrocarbures, (E) Station de contrôle, (F) Station d'acquisition.....	62
Figure 26. Schéma du dispositif de percolation sous contraintes. (A) Cellule triaxiale, (B) Générateurs de pression de confinement et de pression axiale, (C) Système de circulation de fluides aqueux, (D) Station de contrôle, (E) Station d'acquisition.	63
Figure 27. Schéma du dispositif de percolation sous contraintes. (A) Cellule triaxiale, (B) Générateurs de pression de confinement et de pression axiale, (C) Système de circulation de fluides aqueux, (D) Système de circulation d'hydrocarbures, (E) Station de contrôle, (F) Station d'acquisition.....	64
Figure 28. Photographies légendées de l'échantillon non équipé (A) et équipé des jauges axiales et latérales (B), de la membrane en Viton (C), et de l'échantillon totalement équipé et monté sur l'embase inférieure de la cellule (D).	67
Figure 29. Schéma de disposition des jauges axiales et latérales sur une éprouvette.	67
Figure 30. Photographies des étapes de montage de la cellule. (A) Montage du corps de la cellule, (B) remplissage par de l'huile de confinement, (C) mise en place du chapeau de la cellule et ajustement avec ses vérins.	68

Figure 31. Relation entre l'intensité de la luminescence dans la calcite et la dolomite et les teneurs en Mn^{2+} et Fe^{2+} (d'après Boggs et Krinsley, 2006)	78
Figure 32. Localisation géographique de la carrière de Massangis.....	80
Figure 33. Panorama de la carrière de Massangis	81
Figure 34. Stratigraphie de la formation de l'Oolithe Blanche au niveau de la carrière de Massangis. Modifié d'après Casteleyn et al. (2010).	82
Figure 35. Photographies de lames minces d'un échantillon du faciès échantillonné du calcaire de Massangis. Y sont visibles la porosité (P) et les composants majeurs : Ooïdes (Oo), fragments d'échinodermes (Ech), de bivalves (B), foraminifères (F), ciment syntaxial (Cs) et matrice micritique (Mc).....	83
Figure 36. Photographies MEB des micrites du calcaire de Massangis.....	84
Figure 37. Images de micro-tomographie aux rayons X des échantillons du calcaire de Massangis avant expérimentation.	84
Figure 38. Diagramme de fréquence de porosité de l'Oolithe Blanche. Analyses effectuées sur 292 échantillons. D'après Delmas et al. (2010).	86
Figure 39. Photographies en microscopie optique représentant l'hétérogénéité du calcaire de Massangis.	87
Figure 40. Thin section images of Massangis limestone impregnated with blue resin in its natural state. These images show the rock's heterogeneity, porosity (P) and major components: (Oo) Ooïds, (Ech) Echinoderm fragments, (B) Bivalve, (F) Foraminifera, (Cs) synt axial cement and (M) micritic matrix.	93
Figure 41. Characteristic porous spectra (distribution of entrance radii of pores for bulk porosity, 1st injection of Hg porosimetry) of Massangis limestone. (a) Initial sample. (b) Sample after Experiment I (closed and no-flow condition). (c) Sample after Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water). (d) Sample after Experiment IV (dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates).	96
Figure 42. Schematic representation of the high-pressure triaxial setup. (A) Triaxial cell ; (B) Loading unit ; (C) Fluid circulating system ; (D) Control Station and (E) Data acquisition system.	97
Figure 43. Cylindrical core sample of Massangis limestone, instrumented with strain gauges and set up between the cylindrical seats (i.e., loading piston at the top and bottom plate) of the triaxial cell.....	98

Figure 44. Evolution of intrinsic water permeability k during multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment II: dynamic percolation of the meteoric water. (b) Experiment IV: dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates. 103

Figure 45. (a) Triaxial compression test on Massangis limestone ($P_c = 31$ MPa; $P_i = 1$ MPa): stress-strain curves. (b) Failure surface of Massangis limestone (obtained from short-term uniaxial and triaxial compression tests) in the effective stress space and loading path of the triaxial multi-step creep tests..... 105

Figure 46. (a) Hydrostatic loading before the multi-step creep test II on Massangis limestone: stress-strain curves. (b) Hydrostatic loadings before all multi-step creep tests on Massangis limestone: stress-volumetric strain curves. 106

Figure 47. Deformation curves (axial, lateral and volumetric strains vs time) of multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment I: sample saturated with meteoric water without circulation (i.e., closed and no-flow condition). (b) Experiment II: dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments. (c) Experiment III: dynamic percolation of the meteoric water with 2 stress increments. (d) Experiment IV: dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates. 107

Figure 48. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments). 108

Figure 49. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water with 2 stress increments). 109

Figure 50. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment IV (dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates). 111

Figure 51. SEM observations on Massangis limestone showing micritic crystals. Images A and B correspond to the initial rock before experimentation. Images C and D correspond to the rock after the Experiment I (closed and no-flow condition). Images E and F correspond to the rock after the Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water) and show precipitation of calcite on micritic crystals. 112

Figure 52. EDS spectra of micrites in the initial sample (a) and after Experiment II (b). 112

Figure 53. Schematic representation of the pressure solution process and its application to experiments. (A) Before the beginning of the process, (B) in process, (C) final state of micrites after Experiment I (closed and no-flow condition) and (D) after Experiments II and III (dynamic percolation of the meteoric water). Modified from Van Noort et al. [2008] and Yasuhara et al. [2003]. 115

Figure 54. Relationship between differential stress q and mean dissolved Ca^{2+} and Fe_{tot} in the output fluid during Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments). $\text{Ca,Fe}_{ \text{out}}$ = Quantity of Ca, Fe in the output solution; $\text{Ca,Fe}_{ \text{in}}$ = Quantity of Ca, Fe in the input solution.	117
Figure 55. Saturation index (SI) with respect to calcite (logarithmic scale) and concentration of Ca^{2+} in the output fluid vs. differential stress q . SI was calculated at 80°C and 1bar with PHREEQC using experimental data (Experiment II: dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments).	121
Figure 56. Schematic view of the effect of the pressure dissolution process on microporosity. (A) Initial state, (B) after experiment I, (C) after experiments II and III.	123
Figure 57. Cylindrical core sample (a) and thin section image (b) of Massangis limestone impregnated with blue resin in its natural state.	136
Figure 58. Distribution of entrance radii of pores for bulk porosity of Massangis limestone (1st injection of Hg porosimetry). (a) Initial sample. (b) Sample after Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water). (c) Sample after Experiment II (early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water). (d) Sample after Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection).	138
Figure 59. Schematic representation of the high-pressure experimental setup. (A) Triaxial cell ; (B) Loading unit ; (C) Fluid circulating system ;(D) Oil circulating system; (E) Control Station and (F) Data acquisition system.	139
Figure 60. Evolution of intrinsic water permeability k during the multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment I, (b) Experiment II, (c) Experiment III.	143
Figure 61. (a) Stress-strain curves of the short-term triaxial compression test ($P_i = 1$ MPa, $P_c = 31$ MPa). (b) Hydrostatic loadings before all multi-step creep tests: stress-volumetric strain curves.	144
Figure 62. Creep curves (axial, lateral and volumetric strains vs time) of the multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment I: dynamic percolation of meteoric water. (b) Experiment II: early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water. (c) Experiment III: dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection.	145
Figure 63. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water).	146
Figure 64. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment II (early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water).	147

Figure 65. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection).....	148
Figure 66. Thin sections images post Experiment I (a), Experiment II (b), and Experiment III (c). Red arrows indicate HC coatings.....	149
Figure 67. SEM observations on Massangis limestone showing micritic crystals. Image (a) corresponds to the initial rock before experimentation. Image (b) corresponds to the rock after the Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water). Image (c) corresponds to the rock after the Experiment II (early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water) and image (d) corresponds to the rock after the Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection).....	150
Figure 68. Schematic representation of PSC process and HC emplacement and their application to our experiments. (A) Before the beginning of the process, (B) after Experiment II, (C) after Experiment I and (D) after Experiment III Modified from Van Noort et al. (2008), Yasuhara et al.(2003).	155
Figure 69. Distribution de la salinité (TDS) en fonction de la profondeur dans les roches réservoirs de bassins Nord-Américains (Kharaka et Thordsen, 1992).....	164
Figure 70. Schéma de la variation de la composition en NaCl d'une eau porale (Bjorlykke, 2010).....	164
Figure 71. Déformations axiales, latérales et volumiques en fonction du temps pour les essais de fluage de (a) l'expérience I (circulation d'eau météorique sans NaCl) et (b) l'expérience II (circulation d'eau météorique avec ajout de 100 g/L de NaCl).	167
Figure 72. Evolution de la perméabilité en fonction du temps pour (a) l'expérience I (circulation d'eau météorique) et (b) l'expérience II (circulation d'eau météorique avec ajout de 100 g/L de NaCl).	169
Figure 73. Distribution du diamètre d'entrée des pores du calcaire de Massangis (1ère injection de porosimétrie au mercure). (A) Echantillon initial, (B) Echantillon après l'Expérience I (circulation d'eau météorique), (C) Echantillon après l'Expérience II (circulation d'eau météorique avec ajout de 100 g/L de NaCl).	170
Figure 74. Photographies au microscope électronique à balayage du calcaire de Masangis (A) initial, (B) après l'expérience I et (C) après l'expérience II.....	171
Figure 75. Evolution de la constante de solubilité de la calcite en fonction de la salinité, à 25°C. D'après Mucci, 1983.....	173

Figure 76. Représentation schématique des conséquences du processus de PSC sur la porosité/perméabilité de nos échantillons : (A) état initial, (B) lors de l'Expérience I (eau météorique), (C) lors de l'Expérience II (saumure).	176
Figure 77. Effets de la salinité du fluide poral sur la compaction de la calcite pure, à une pression de 2 MPa et à température ambiante lors d'essai de fluage. Zhang et Spiers (2005).	177
Figure 78. Taux de compaction du marbre de Carrara sous forme d'agrégats (taille= 28 μm), en fonction de la concentration en NaCl de la solution. Liteanu et Spiers (2009).	178
Figure 79. Schéma représentant une arrivée précoce d'hydrocarbures bloquant la dissolution de la micrite.	187
Figure 80. Comparaison du taux de compaction d'agrégats de calcite en présence de phosphates ($10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) et sans phosphates, à des contraintes de 1 à 4 MPa, (Zhang et Spiers 2005).	189
Figure 81. Comparaison du taux de compaction d'agrégats de calcite en présence de Mg (0.1 mol.l^{-1} et 1.0 mol.l^{-1}) et sans Mg. (Zhang et al. 2002).	190
Figure 82. Représentation schématique de l'évolution de la microporosité et de la perméabilité du calcaire de Massangis lors du mécanisme de PSC en présence de fluide météorique (B) et comparaison avec l'état initial (A).	193
Figure 83. Représentation schématique de l'évolution de la porosité et de la perméabilité du calcaire de Massangis lors de la mise en place précoce d'HC.	194
Figure 84. Représentation schématique de l'évolution de la microporosité et de la perméabilité lors du mécanisme de PSC en présence de phosphates (B) et comparaison avec l'état initial (A).	194
Figure 85. Représentation schématique de l'évolution de la microporosité et de la perméabilité lors du mécanisme de PSC en présence de saumure (B) et comparaison avec l'état initial (A).	195
Figure 86. Synthèse schématique de l'évolution de réservoirs carbonatés et des processus mis en jeu, depuis la surface jusqu'à une profondeur d'enfouissement maximale. La variation de porosité est qualitative : en noir, la variation d'un réservoir carbonaté sans inhibition de la compaction chimique, en rouge, celle d'un réservoir carbonaté avec inhibition précoce de la compaction chimique. Modifié d'après Esteban et Taberner (2003).	196
Figure 87. Coupe schématique SW-NE du bassin de Paradox (Utah-Colorado, USA) montrant les relations entre les carbonates de plate forme et les évaporites. D'après Stevenson et Baars (1986) et Baars (1988).	198

Liste des Tableaux

Tableau 1. Valeurs du module de Young et du coefficient de Poisson pour quelques matériaux.....	50
Tableau 2. Caractéristiques des études expérimentales de pression-dissolution sur les carbonates.....	57
Tableau 3. Conditions expérimentales des différentes expériences	71
Tableau 4. Composition chimique du calcaire de Massangis (en pourcentage de poids d'oxydes). L'échantillon, sous forme de poudre, a été analysé par ICP-ES.	85
Tableau 5. Propriétés pétrophysiques du calcaire de Massangis.	86
Tableau 6. Chemical composition of Massangis limestone. Elements were analysed by ICP-ES.	94
Tableau 7. Petrophysical properties of Massangis limestone: initial sample and samples after Experiments I, II, III and IV.....	94
Tableau 8. Ionic composition and pH of the initial (input) fluid, the interstitial fluid after the Experiment I (closed and no-flow condition) and the output fluid during Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments).....	110
Tableau 9. Quantities of dissolved CaCO ₃ in Experiments I and II, calculated from fluid analysis (cf. Table 7). In theoretical batch experiments, quantities were calculated from the fluid-rock equilibrium state.....	119
Tableau 10. Chemical composition of Massangis limestone. Elements were analysed by ICP-ES.	137
Tableau 11. Petrophysical properties of Massangis limestone: initial sample and samples after Experiments I, II and III.	137
Tableau 12. Ionic composition of the input meteoric fluid used in the experiments.	141
Tableau 13. Composition of the input oil analysed by X ray fluorescence	141
Tableau 14. Quantities of dissolved CaCO ₃ in Experiments I, II and III, calculated from the analysis of the percolating water.....	152
Tableau 15. Principaux anions et cations d'une eau de mer (Total Dissolved Solids = 35 g/L), d'une eau de formation Triassique du Bassin Parisien (TDS = 168 g/L) et d'une eau de formation du Bassin du Mississippi (TDS = 320 g/L). D'après Lopez et al. (2009), Millot et al. (2011) et Kharaka et Hanor (2003)	165

Tableau 16. Paramètres expérimentaux et composition ionique des fluides utilisés lors des expériences	166
Tableau 17. Propriétés pétrophysiques du calcaire de Massangis : échantillon initial et après expériences I et II.	170
Tableau 18. Récapitulatif des Expériences et de leurs résultats principaux.....	185

Résumé

Afin de satisfaire à la croissance des besoins énergétiques mondiaux, le domaine des réservoirs carbonatés très enfouis (Deeply Buried Reservoirs) constitue une cible privilégiée pour l'exploration et l'exploitation pétrolière. La préservation, dans les roches carbonatées, de propriétés pétrophysiques favorables (porosité / perméabilité) à grande profondeur peut alors conduire à l'existence d'un réservoir profondément enfoui (Deeply Buried Reservoir, DBR). Les processus chemo-mécaniques impliqués dans la diagénèse d'enfouissement des réservoirs carbonatés sont cependant encore mal contraints et il y a un manque crucial de données expérimentales sur ce sujet. Afin de mieux comprendre ces processus et de déterminer comment la porosité et la perméabilité peuvent être préservées aux profondeurs des DBR (>4000m), un dispositif expérimental novateur et le protocole associé ont été développés. Ce dispositif expérimental permet à la fois de reproduire les conditions de pression / contraintes / température des DBR (80°C, contrainte de confinement de 60 MPa et contrainte déviatorique jusqu'à 40 MPa) et de faire circuler des fluides de diverse nature dans les échantillons.

Des échantillons d'un calcaire bioclastique induré (calcaire de Massangis) ont été testés via une approche multidisciplinaire : déformations mécaniques de fluage, suivi de l'évolution de la chimie du fluide de circulation et analyses pétrographiques et pétrophysiques des roches. Il a ainsi été démontré qu'il existe une relation importante entre la contrainte mécanique à laquelle est soumise la roche, les interactions thermodynamiques fluide-roche et l'évolution des propriétés pétrophysiques. Le processus principal responsable des déformations de fluage des roches carbonatées lors de l'enfouissement a été déterminé comme étant la pression-dissolution sous contraintes, processus chemo-mécanique impliqué dans la perte de porosité lors de la diagénèse de profondeur.

Les expériences menées l'ont été avec différentes conditions de circulation de fluide (saturation et circuit ouvert) et différentes compositions chimiques du fluide ont été testées (eau météorique, eau météorique additionnée de phosphates et saumure). De même, les effets des hydrocarbures et de leur timing de mise en place ont été étudiés. Les résultats obtenus ont permis d'affirmer que, en présence de fluide météorique, la PSC se produit à l'échelle micritique, et résulte en la précipitation de calcite sur les faces libres de la calcite, provoquant le blocage de la microporosité. La préservation des macropores permet de conserver la perméabilité. L'addition de phosphates dans le fluide de circulation résulte en l'inhibition de la PSC tandis que l'augmentation de la salinité par l'ajout de NaCl accélère ce mécanisme. L'injection précoce d'huile dans les échantillons, précédant la circulation de fluide aqueux provoque l'inhibition de la PSC par un coating des grains, résultant en la préservation de la porosité.

Les résultats de cette étude montrent l'importance de la chimie du fluide de circulation et du timing de mise en place des hydrocarbures dans la préservation de la porosité précoce à grande profondeur.

Abstract

The preservation of good petrophysical properties (high porosity / high permeability) at great depth in carbonate rocks may lead to the existence of a deeply buried reservoir (DBR), a target of interest for the oil industry. However, chemo-mechanical processes involved in the burial diagenesis of carbonate petroleum reservoirs are still poorly understood or restrained and few experimental results exist in this domain. To better understand these processes and explain how porosity and permeability can be preserved at the great depth of DBR (burial > 4000m), we developed an innovative experimental device and an associated protocol. This device allows both the simulation of high pressure/stresses/temperature conditions (80°C, 60 MPa of confining pressure and differential stress up to 40 MPa) of DBR and the circulation of different fluids in rock samples.

Through a multidisciplinary approach we tested core samples of a cemented bioclastic limestone (Massangis limestone) and we analyzed creep deformations, chemistry of pore fluids, petrographical and petrophysical properties of samples. It has been demonstrated that there exists an important relationship between the mechanical stress affecting the rock, the thermodynamic of water/rock interactions and the evolution of the petrophysical properties. The main process responsible for creep deformation of carbonated rocks during burial has been determined to be Intergranular Pressure Solution (IPS) resulting in Pressure Solution Creep (PSC) which is the main process implied in the porosity reduction of a carbonate rock during deep burial.

Different flow conditions (no-flow and flow-through) and chemical compositions (natural meteoric water, adjunction of phosphate ions, brine) were considered. The effects of hydrocarbon and of their timing of set-up have also been investigated. It has been discovered from our study that, in presence of meteoric fluid, PSC happens at the micritic scale, and results in the blocking of microporosity between micrites crystals due to the precipitation of calcite on free pore walls of micrites. The preservation of macropores allows the preservation of permeability. The adjunction of phosphate ions in the circulating fluid results in the inhibition of PSC while the increase of salinity by addition of NaCl leads to its acceleration. An early injection of oil prior to water circulation causes the inhibition of PSC by the coating of the grains, leading to the preservation of porosity.

The dataset obtained from this study shows the importance of fluid chemistry and of the timing of oil charging in a reservoir in the preservation of early porosity at great depth

Introduction Générale

Introduction générale

Contexte

Dans le contexte actuel, les projections en termes de demande énergétique sont en hausse. L'Agence Internationale de l'Energie (IEA) envisage une augmentation d'environ 30 % de la demande mondiale en énergie d'ici 2035 (Fig. 1). L'évolution de la consommation d'énergie est la combinaison de la consommation des pays anciennement industrialisés, représentés par le groupe des pays de l'OCDE, et de celle des pays émergents comme l'Inde ou la Chine. Bien que les pays de l'OCDE présentent une stagnation de leur demande en énergie, l'évolution globale est fortement à la hausse, principalement à cause des nouvelles économies. En effet, la Chine par exemple a vu sa consommation en énergie tripler de 1990 à 2008, et par conséquent passer de 7,5% à 16,4% de la consommation mondiale.

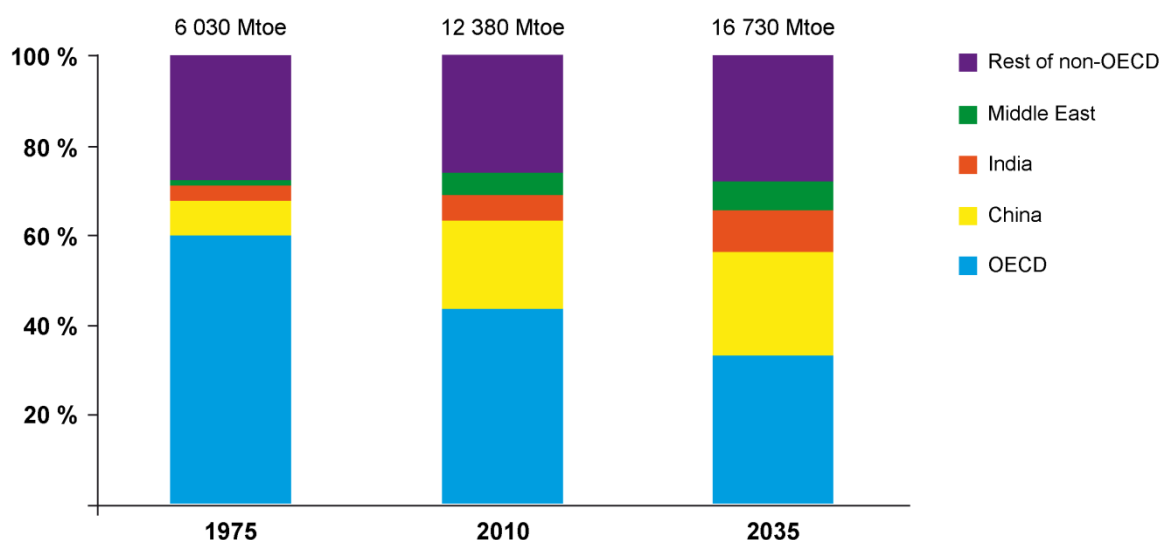


Figure 1. Répartition et prévision de la demande mondiale en énergie. Modifié d'après International Energy Agency (IEA), 2012.

Ces dernières années ont montré d'importantes fluctuations du prix du baril de pétrole, reflétant, entre autre, cette demande mondiale grandissant en hydrocarbures. Cependant les instabilités du marché reflètent aussi les incertitudes quant aux réserves disponibles ou exploitables.

Les fortes augmentations à la fois du prix de vente des hydrocarbures ainsi que de la demande mondiale créent un contexte favorable à la recherche, l'exploration et l'exploitation de réservoirs pétroliers jusqu'alors considérés comme non-rentables. Les cibles principales de cette exploration sont les huiles extra lourdes, l'offshore ultra-profond, les gaz acides, les réservoirs peu perméables ainsi que les réservoirs profondément enfouis sous la dénomination DBR, i.e. « Deeply Buried Reservoirs » (source Total 2007), c'est-à-dire « Réservoirs très

enfouis ». Cette dénomination désigne des réservoirs enfouis à plus de 4000 m sous terre. Ces DBR sont d'une importance capitale dans l'exploration et l'exploitation à venir d'hydrocarbures. En effet, bien que la majorité des réserves prouvées (80%) soit localisée au dessus de 4000 m de profondeur (Information Handling Services), seuls 10% des puits d'exploration ont été forés au-delà de cette limite, rendant les informations actuelles partielles. De plus, entre 1999 et 2007, plus de 20% des nouvelles réserves estimées ont été découvertes à plus de 4000m, et ce à divers endroits du globe. Ainsi il est possible d'avancer que les réservoirs de grande profondeur représentent un objectif privilégié pour l'exploration pétrolière.

Les roches carbonatées représentent un des principaux types de réservoirs à hydrocarbures économiquement important. En effet, il est estimé que plus de 60 % des réserves d'huile et 40 % des réserves de gaz sont situées dans des réservoirs carbonatés (Schlumberger Market Analysis, 2007), dont la majorité est localisée au Moyen Orient. 70 % des réserves en huile du Moyen Orient sont localisées dans des carbonates (Fig. 2).

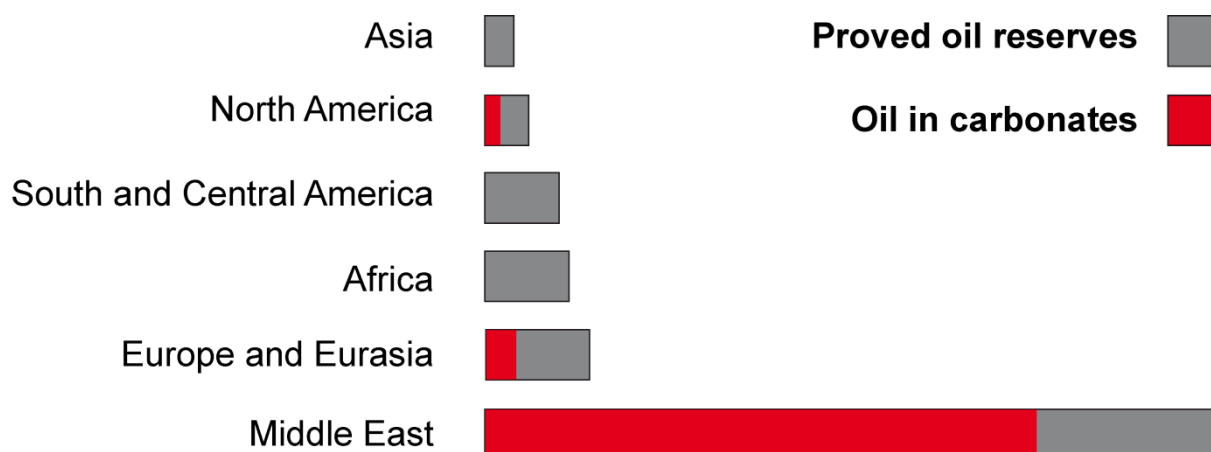


Figure 2. Part des carbonates dans les réservoirs mondiaux en huile. D'après Schlumberger Market Analysis 2007 et BP Statistical Review 2007.

Cependant, les réservoirs carbonatés présentent souvent des propriétés de porosité, perméabilité et nature extrêmement variables sur des surfaces réduites, conduisant à une complexité de leur caractérisation. Depuis leur dépôt jusqu'à aujourd'hui, les roches carbonatées présentent de grandes variations pétrophysiques, liées à leur grande solubilité dans l'eau et donc de leur propension à se cimenter ou se dissoudre. L'ensemble des processus physico-chimiques, biologiques et mécaniques affectant les sédiments après leur dépôt constitue la diagenèse (Tucker 1990). Les processus précoces (eogenèse) peuvent générer des modifications voire des inversions de porosité et perméabilité (ex. Melzer et Budd, 2008 ; Friedman, 1998 ; Heydari, 2003) et peuvent inhiber l'action de la compaction lors de l'enfouissement. Néanmoins la diagenèse d'enfouissement (mésogenèse) correspond généralement à une perte de porosité importante. Cette perte de porosité est due aux phénomènes de cimentation et/ou de compaction. Ce domaine de la diagenèse

d'enfouissement profond est, encore aujourd'hui, peu connu, et les processus sont mal quantifiés.

Ce travail de thèse visant à simuler expérimentalement les conditions de pression, contraintes mécaniques et température des réservoirs carbonatés très enfouis s'inscrit dans une problématique cruciale pour la recherche et l'exploration pétrolière. Ce travail est principalement motivé par les besoins de caractérisation des processus lors de la diagenèse très profonde en milieu carbonaté. Cette thématique est actuellement en plein essor et au cours de la dernière décennie plusieurs travaux ont tenté de caractériser expérimentalement les processus de la diagenèse d'enfouissement. D'une part, plusieurs équipes (Coelho et al, 2006 ; Croizé et al, 2010 ; Xie et al, 2011) ont testé l'impact des fortes contraintes et températures sans circulation de fluides. D'autre part certains auteurs (Price et al, 2010 ; Zhang et Spiers, 2005) ont simulé expérimentalement l'impact des circulations de fluide mais sans reproduire les conditions P-T-contraintes des DBR. Par conséquent, la quantification des processus lors de l'enfouissement profond en présence de différents fluides et dans les conditions P-T et contraintes mécaniques des DBR n'a jamais fait l'objet d'étude expérimentale.

Objectifs de la thèse

Les objectifs de ce travail peuvent être résumés en 4 points :

- Mettre en place un dispositif novateur permettant une approche expérimentale de la diagenèse d'enfouissement.
- Déterminer et quantifier l'impact de la nature des fluides pendant la diagenèse d'enfouissement.
- Corréler ces processus à des événements géologiques concrets.
- Intégrer les paramètres quantifiés dans un modèle phénoménologique prédictif transposable aux différents réservoirs carbonatés.

Outils expérimentaux

Cette étude est basée sur le développement d'un dispositif expérimental novateur, permettant le couplage de l'étude des aspects mécaniques, chimiques, pétrographiques et pétrophysiques. Le dispositif utilisé est une cellule triaxiale de grande capacité permettant de simuler expérimentalement les hautes contraintes/pressions/températures subies par les carbonates lors de la diagenèse d'enfouissement. Ainsi que la circulation de tout type de fluide au sein des échantillons testés.

Organisation du manuscrit

L'organisation de ce manuscrit s'articulera en six chapitres. Dans le premier chapitre, introductif et bibliographique, seront présentés les concepts généraux de la diagénèse des carbonates, de l'étude des propriétés pétrophysiques de ces roches ainsi que de l'état actuel des travaux expérimentaux se rapportant à ce domaine d'étude. Le chapitre 2 présente de manière exhaustive la méthodologie expérimentale mise en œuvre dans cette étude. Cette méthodologie repose à la fois sur la mise en place d'un équipement nouveau dans le cadre de ces travaux de recherche, qui fera l'objet d'une description détaillée, ainsi que sur les caractérisations fines des états initiaux et finaux des matériaux. Le troisième chapitre rend compte, sous la forme d'un article publié dans *JGR-Solid Earth* (Neveux et al., 2013) des résultats d'essais sous contraintes avec percolation d'eau (eau météorique, eau météorique enrichie en phosphates) dans les échantillons de carbonates (calcaire). L'ajout de phosphates dans l'eau de percolation a pour but de mettre en évidence l'influence de ces ions sur le phénomène de compaction des carbonates (les phosphates sont connus pour être des inhibiteurs de la dissolution de calcite). Le chapitre 4 est consacré à l'effet du timing de mise en place des hydrocarbures sur le phénomène de compaction et se présente sous la forme d'un article soumis à la revue *Marine and Petroleum Geology*. Le chapitre 5 présente l'influence de la salinité sur la diagénèse d'enfouissement. Dans le chapitre 6, une discussion générale sur les résultats sera présentée, et le chapitre 7 regroupera les conclusions de ce travail ainsi que les perspectives.

Chapitre 1 :

Concepts Fondamentaux et Éléments Bibliographiques

1. Concepts Fondamentaux et Eléments Bibliographiques

Les roches sédimentaires sont formées par des dépôts d'éléments détritiques ou par précipitation chimique. Elles sont ensuite compactées dans des bassins sédimentaires lors de l'enfouissement. Les roches carbonatées représentent un des matériaux sédimentaires majeurs, de grande importance économique notamment dans le cadre de l'exploitation pétrolière. Cependant, malgré leur importance, il subsiste de nombreuses interrogations quant à l'évolution de leurs propriétés pétrophysiques avec l'augmentation de la pression, de la température et en fonction de la composition des fluides interstitiels.

Il est communément admis que la porosité et la perméabilité des roches sédimentaires diminue lors de l'enfouissement suite à l'augmentation de pression et de température. Par conséquent, les séries carbonatées enfouies à plus de 4000 m de profondeur ont souvent été considérées comme ayant une porosité et une perméabilité de faible importance. Ces caractéristiques étaient considérées comme la conséquence d'un enchainement de processus diagénétiques physiques et chimiques conduisant à une destruction des propriétés réservoirs. Cependant, l'existence de réservoirs carbonatés de bonne qualité pétrophysique à plus de 4000 m de profondeur est maintenant connue. Ainsi il apparaît primordial de comprendre les processus diagénétiques responsables de la destruction, de la préservation ou même de la création de la porosité des carbonates dans un contexte de fort enfouissement.

1.1. La diagénèse des carbonates

1.1.1. Généralités

La diagénèse des carbonates, d'après Tucker and Wright (1990) se définit comme l'ensemble des processus entraînant une modification du substrat sédimentaire soit par modification de sa texture soit par changement de sa minéralogie. Ces modifications peuvent être physiques, chimiques, physico-chimiques ou liées à des facteurs biologiques.

La diagénèse est active depuis des domaines très superficiels juste après le dépôt jusqu'à des domaines très enfouis proches du métamorphisme. La transition entre le domaine de la diagénèse et celui du métamorphisme se fait aux alentours de 180°C à 250°C (Frey, 1987), comme présenté sur la Figure 3.

La diagénèse peut être décomposée en trois grands domaines (Choquette and Pray, 1970) : l'éogénèse, la mésogénèse et la télogénèse.

- L'éogénèse est aussi appelée diagénèse précoce. Les fluides agissant dans ce domaine sont en contact avec la surface et avec le CO₂ atmosphérique. Il peut s'agir de fluides de type météorique ou de fluides de type marin. Ici la chimie des fluides interstitiels est directement contrôlée par l'environnement de surface.

- La mésogénèse, ou diagénèse d'enfouissement. Le domaine de l'enfouissement débute lorsque les eaux porales ne sont plus en relation avec le milieu extérieur (marin ou continental). La chimie des fluides interstitiels est contrôlée par les réactions chimiques de précipitation ou de dissolution au sein de l'encaissant. En général, on considère la limite entre l'éogénèse et la mésogénèse vers la profondeur de 1 à 2 km et une température de 30 à 70°C (Morad et al. 2000). Les effets de la diagénèse d'enfouissement sont progressifs et non brutaux. C'est pourquoi il est difficile de relier précisément un processus diagénétique à une profondeur.
- La télogénèse. Il s'agit de la diagénèse liée à l'exhumation des roches. On identifie la limite de la télogénèse lorsque les roches sont de nouveau en contact avec des eaux de surface.

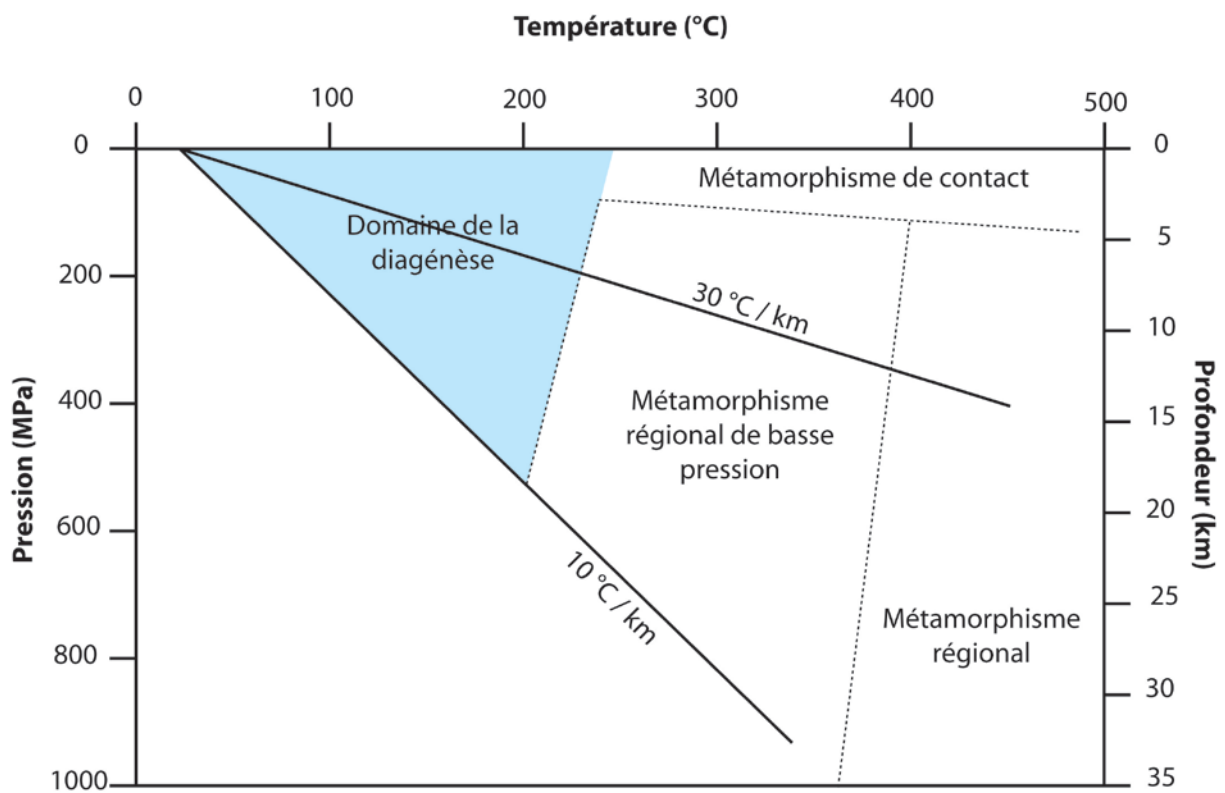


Figure 3. Diagramme Pression-Température définissant les domaines de la diagénèse et des différents métamorphismes (Worden and Burley, 2003).

Les principales réactions chimiques dans les carbonates au cours de la diagénèse peuvent être regroupées sous quatre grands ensembles (Hutcheon, 2000) :

- Le processus de dolomitisation du calcaire, la dissolution de l'aragonite et de la calcite et leur remplacement par des phases plus stables ou de la dolomite.
- Le processus de précipitation de calcite et / ou de dolomie.

- Le processus de remplacement de la dolomite par de la calcite, aussi appelé processus de « dédolomitisation ».
- Le processus de réduction des sulfates, que l'on retrouve le plus communément sous forme d'anhydrite. Ce processus s'effectue généralement à des températures de plus de 140°C et est aussi appelé TSR (Thermal Sulphate Reduction).

Les modifications de la roche lors de la diagénèse précoce, telles que la cimentation et/ou la dissolution et la dolomitisation, ont lieu au cours d'un temps géologique très réduit. Cependant, malgré sa courte durée relative, l'eogénèse peut être responsable d'importantes modifications des propriétés réservoir. Les modifications que subit la roche lors de la diagénèse d'enfouissement s'échelonnent sur un laps de temps beaucoup plus conséquent, et donc moins précis au niveau de la corrélation profondeur - processus.

Dans toute roche carbonatée on distingue trois types de composants : les éléments figurés (ooides, bioclastes, pelletoides, lithoclastes), la porosité (sous différentes formes : macroporosité, microporosité, ... cf §1.5.1) et les phases de liaison qui sont soit d'origine sédimentaire (matrice) soit liées à la cimentation d'une phase minérale (ciment). L'étude de la diagénèse des roches carbonatées est donc une étude des modifications subies par ces trois types de composants ainsi que des modifications des minéraux de composition (transformation calcite-aragonite ; dolomitisation)

1.1.2. La diagénèse d'enfouissement

L'étude de la diagénèse d'enfouissement a connu son essor à partir des années 80, alors que l'exploration des réservoirs atteignait des profondeurs toujours plus grandes. Ce domaine, jusque là négligé, est alors devenu de grand intérêt et les études s'y reportant se sont multipliées.

Dans cet environnement, les fluides interstitiels sont coupés de tout échange avec les gaz atmosphériques (plus particulièrement du dioxyde de carbone CO₂ et de l'oxygène O₂).

Conditions de pression

Trois grands types de forces peuvent être différenciés dans un bassin sédimentaire : la pression lithostatique (ang. *overburden pressure*), la pression fluide, aussi appelée pression de pore (ang. *pore pressure*) et la contrainte effective (ang. *effective stress*).

- La pression lithostatique P_v , présentée en Figure 4, correspond à la pression exercée sur la roche par la colonne de roche sus-jacente. Sa valeur peut être déterminée par l'équation 1:

$$(Eq. 1) \quad P_v = \rho_{rock} \times g \times d$$

Avec ρ_{rock} la densité moyenne de la roche, g la gravité et d la profondeur.

Le gradient lithostatique varie donc en fonction de la nature de la roche, et surtout de sa densité. La valeur moyenne du gradient lithostatique dans les bassins sédimentaires est de 25 MPa par km (Hunt, 1996).

- La pression du fluide interstitiel P_f , ou pression de pore (Fig. 1.2). Si le fluide est connecté à la surface par un réseau de fractures, alors la pression fluide est égale à la pression hydrostatique, laquelle est la pression exercée par une colonne de fluide à une profondeur donnée. Le gradient hydrostatique est fonction de la salinité et de la nature du fluide. Sa valeur moyenne est de 10.5 MPa par km (Hunt, 1996). Si la connexion du réseau poreux est stoppée par une formation peu perméable (par exemple une formation de mudstones, d'anhydrite ou de shales), alors la pression de fluide peut augmenter, jusqu'à sa valeur maximum qui est la valeur de la pression lithostatique. Lorsque la valeur de la pression fluide dépasse celle de la pression hydrostatique, la formation est dite en surpression (ang. *overpressure*).
- La contrainte effective (ang. *effective stress*), représentée sur la Figure 4, est la pression qui s'applique effectivement sur la roche. C'est la différence entre la pression lithostatique P_v et la pression fluide P_f . Tandis que la pression lithostatique comprime la roche, la pression fluide agit comme une force inverse, empêchant cette compression. Si pendant l'enfouissement de la roche, le fluide interstitiel est piégé dans les pores, la pression de fluide augmente et tend vers les valeurs de la pression lithostatique. En conséquence, la pression réelle exercée sur les grains (contrainte effective) diminue, voire peut tendre à devenir quasi-nulle. Cette diminution de la contrainte effective peut alors causer la diminution voire l'arrêt des processus de pression-dissolution et alors conduire à une préservation de la porosité en profondeur (Scholle et al., 1983).

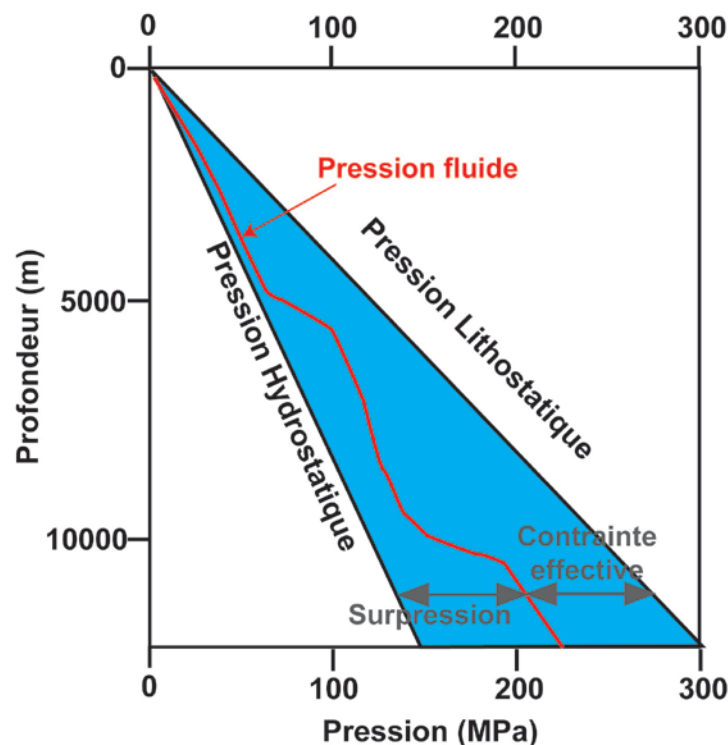


Figure 4. Les différents types de pression (modifié d'après Choquette et James, 1987)

Un volume de roche subissant l'enfouissement est soumis à un état de contraintes, qui peut être exprimé géométriquement par un ellipsoïde des contraintes (Fig. 5) dont les trois axes (σ_1 , σ_2 , σ_3) représentent les trois composantes normales de la contrainte.

Lors de son enfouissement, une roche subit selon l'axe vertical la pression lithostatique $\sigma_1 = \sigma_v$ (correspondant à la pression des roches sus-jacentes), mais aussi des contraintes selon les axes horizontaux (σ_2 et σ_3 , correspondant respectivement à la plus grande et la plus petite contrainte horizontale σ_H et σ_h).

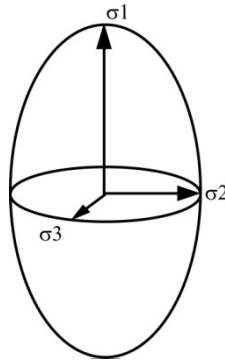


Figure 5. Ellipsoïde des contraintes

Cet état de contrainte peut alors être isotrope ou anisotrope.

Un état de contrainte isotrope signifie que la contrainte est égale dans toutes les directions :

$$\sigma_v = \sigma_H = \sigma_h$$

Un état de contrainte anisotrope correspond à une contrainte non égale dans toutes les directions (aussi appelée contrainte orientée). Cette contrainte anisotrope dépend des contraintes tectoniques appliquées à la roche (Collins, 1975 ; Bathurst, 1975, 1980, 1986 ; Choquette et James, 1987 ; Ainsi, 1983).

Il est communément admis que, dans les bassins sédimentaires, la contrainte verticale est supérieure aux contraintes horizontales. Cependant, la contrainte horizontale peut être supérieure à la contrainte verticale, par exemple dans les bassins en compression.

Conditions de température

La gamme de température de la diagénèse d'enfouissement est comprise entre 80°C au minimum et une température maximale de 180 à 250°C, en fonction du gradient géothermique auquel est soumis le bassin sédimentaire (Fig. 6). Ce gradient géothermique varie pour chaque bassin en fonction de son histoire d'enfouissement, des types de sédiments ainsi que de son contexte tectonique. Un gradient de 10°C /km représente un bassin de type intracratonique

sans amincissement crustal tandis qu'un gradient de $30^{\circ}\text{C}/\text{km}$ est caractéristique d'un environnement sédimentaire de type rift (Worden et Burley, 2003) ou la croûte amincie surmonte une remontée asthénosphérique..

Dans les bassins sédimentaires, le gradient de température moyen est de 25 à $30^{\circ}\text{C}/\text{km}$ (Tucker et Wright, 1990). Cependant la gamme de variation de ces gradients est vaste :

Le bassin de Tarim (Chine) présente un gradient géothermique faible, avec des valeurs oscillant entre 18 et $20^{\circ}\text{C}/\text{km}$ (Gu, 2002). De même, le bassin du sud de la Floride (South Florida Basin, USA) présente un gradient géothermique de $18^{\circ}\text{C}/\text{km}$ (Schmoker et Halley, 1982). A l'inverse, certains bassins présentent des gradients de température élevés, comme dans le cas du bassin du Chad, dont le gradient est d'environ $44^{\circ}\text{C}/\text{km}$ (Nwankwo et Ekine, 2009). Cependant, dans la plupart des bassins sédimentaires, le gradient géothermique n'est pas uniforme et peut présenter de grandes disparités de valeur : le bassin de Pearl River Mouth (Chine) présente un gradient oscillant entre 18°C et 50°C (Yuan et al. 2009).

L'augmentation de la température, lorsqu'elle est prise indépendamment d'autres paramètres, accélère les réactions chimiques ainsi que le taux de diffusion ionique.

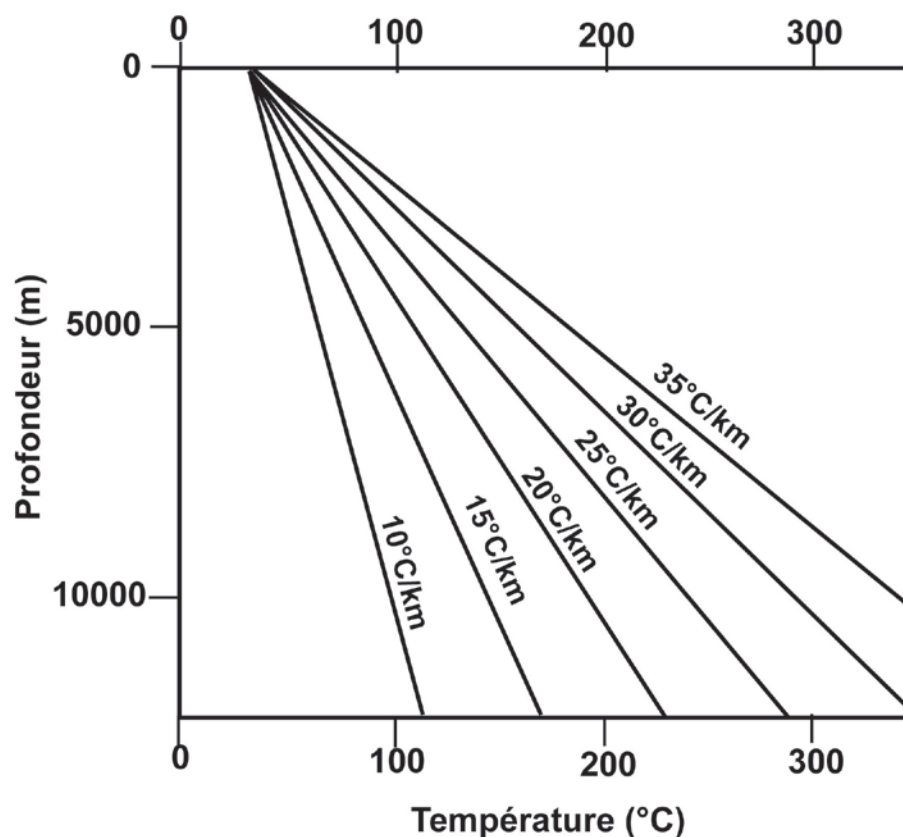


Figure 6. Gamme de variation de la température dans le domaine de la diagénèse d'enfouissement, en fonction de différents gradients géothermiques (d'après Choquette et James, 1987)

1.2. Les fluides et la diagenèse

Au cours de la diagenèse d'enfouissement des carbonates, la minéralogie originelle des sédiments se modifie. En effet, la minéralogie originelle est généralement instable thermodynamiquement et se transforme en un assemblage de minéraux plus stables. C'est le cas notamment pour l'aragonite et la calcite magnésienne qui se transforment en calcite non magnésienne plus stable lors de l'enfouissement. Cette modification s'effectue grâce à l'échange de cations et d'anions avec des fluides interstitiels. C'est pourquoi la compaction des carbonates, même à faible profondeur, peut être fortement influencée par la chimie des fluides et pourquoi il est important de connaître cette chimie des eaux porales.

1.2.1. Nature et origine des fluides

Lors de la diagenèse, différents types de fluides interagissent avec la roche, induisant diverses réactions de dissolution et de précipitation. Ces fluides peuvent être des eaux porales ou des hydrocarbures de compositions diverses. (Fig. 7)

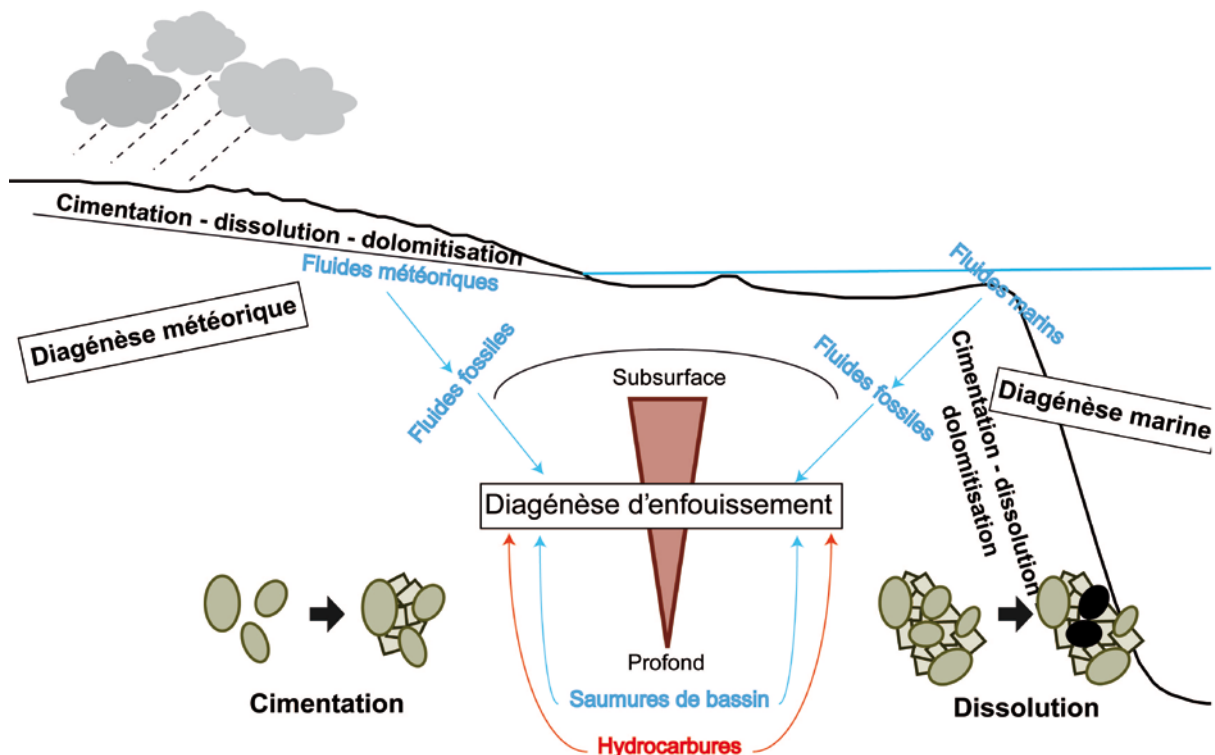


Figure 7. Les différents fluides interagissant avec la roche au cours de la diagenèse.

Les eaux porales des bassins sédimentaires sont dérivées des eaux marines, des eaux météoriques, ou proviennent de phénomènes de déshydratation ou de dissolutions minérales pendant l'enfouissement (Bjørlykke 1993). Les eaux classifiées en tant que saumures (>100 000 ppm de solides dissous) sont supposées avoir une origine en relation avec des dépôts évaporitiques : soit des fluides ayant circulé dans ces formations (Carpenter, 1978), soit des fluides provenant de la dissolution ou de la déshydratation des évaporites (Land et Prezbindowski, 1981).

1.2.2. Composition des fluides

Généralités

La composition chimique des fluides est très variée. D'après Bjorlykke (1993), la composition des eaux porales de subsurface dépend de leur composition initiale mais aussi des minéraux avec lesquels elles interagissent ainsi que du mélange avec d'autres fluides. En effet ces eaux tendent vers un équilibre avec les minéraux en présence (Bjorlykke, 1993). Le degré de saturation des eaux par rapport à ces minéraux est de première importance car de celui-ci dépend l'inhibition ou l'accélération des réactions fluide-roche. Par exemple, des fluides interstitiels faiblement saturés par rapport à la calcite peuvent conduire à une perte de porosité par pression dissolution (Meyers et Hill, 1983), comme cela a été suggéré pour les calcaires de la Lake Valley Formation (Nouveau Mexique).

Composition initiale

En se référant à la classification utilisée par Kyser (2000), les eaux météoriques ont une composition inférieure à 1000 mg/l de solutés, les eaux saumâtres de 1000 à 10 000 mg/l de solutés, les eaux marines de 10 000 à 100 000 mg/l de solutés et les saumures plus de 100 000 mg/l de solutés.

Carpenter (1978) a déterminé à partir d'une étude d'eaux de réservoirs pétroliers, l'abondance relative de chacune de ces catégories de fluide dans les eaux porales des réservoirs (Fig.8). Cette étude montre que toutes les eaux de réservoirs ont au minimum 1000mg/l de solutés, que plus de 74% de ces eaux sont classifiées en tant qu'eaux marines ou saumures, et plus de 50% sont plus salées que l'eau de mer.

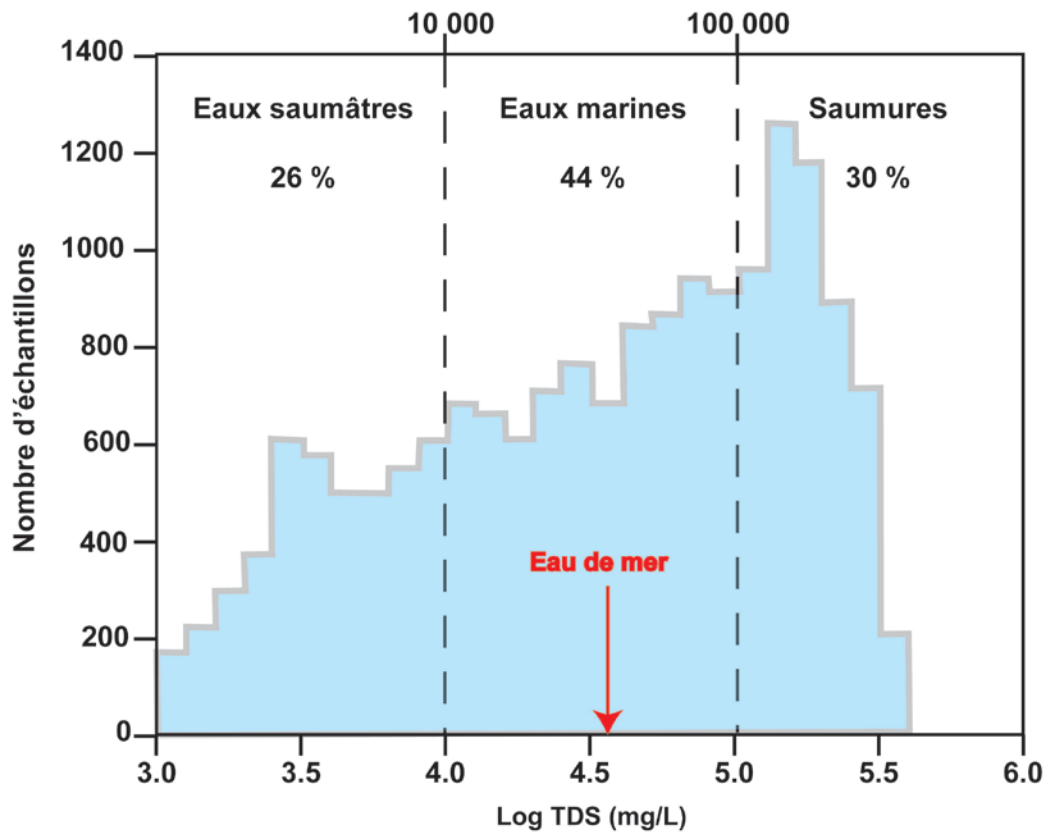


Figure 8. Histogramme de l'abondance des fluides de réservoirs en fonction de leur salinité (Carpenter, 1978), TDS=Total dissolved Solids

Evolution de la composition avec la profondeur

La composition des fluides de bassin varie avec la profondeur. En effet, l'augmentation de profondeur correspond aussi à une augmentation de température et de pression, et donc à une modification des équilibres chimiques.

Sur la Figure 9 A sont représentées les courbes de perte de porosité, l'évolution du ratio Mg/Ca et celle de Ca/Sr pour les carbonates de faible profondeur (Croizé et al. 2013). Sur la figure 9 B sont représentées ces mêmes évolutions pour les carbonates de grande profondeur. A faible profondeur, le ratio Mg/Ca diminue avec la profondeur et le ratio Ca/Sr augmente avec la profondeur. Cette diminution de Mg/Ca peut correspondre à la saturation progressive du fluide interstitiel en Ca suite à la dissolution des carbonates ; l'augmentation de Ca/Sr correspondrait quant à elle à l'incorporation du strontium dans la structure de l'aragonite. A plus grande profondeur (Figure 9 B) les évolutions des ratios Mg/Ca et Ca/Sr sont moins marquées. La faible variabilité de Mg/Ca peut alors provenir du fait que le fluide interstitiel est alors saturé par rapport à la calcite, et l'augmentation de la solubilité du carbonate de calcium avec la pression de confinement peut expliquer les valeurs les plus basses. L'inversion du rapport Ca/Sr à grande profondeur par rapport à celui à faible profondeur indique que les réactions mettant en cause le strontium se déroulent majoritairement en

subsurface. Les quelques diminutions de ce ratio avec la profondeur pourraient alors être le fait du processus de pression-dissolution (Croizé et al. 2013).

L'évolution de la composition en magnésium est de première importance. En effet d'après les études de Arvidson et al. (2006) la présence de magnésium dans le fluide interstitiel conduirait à une inhibition de la dissolution de la calcite.

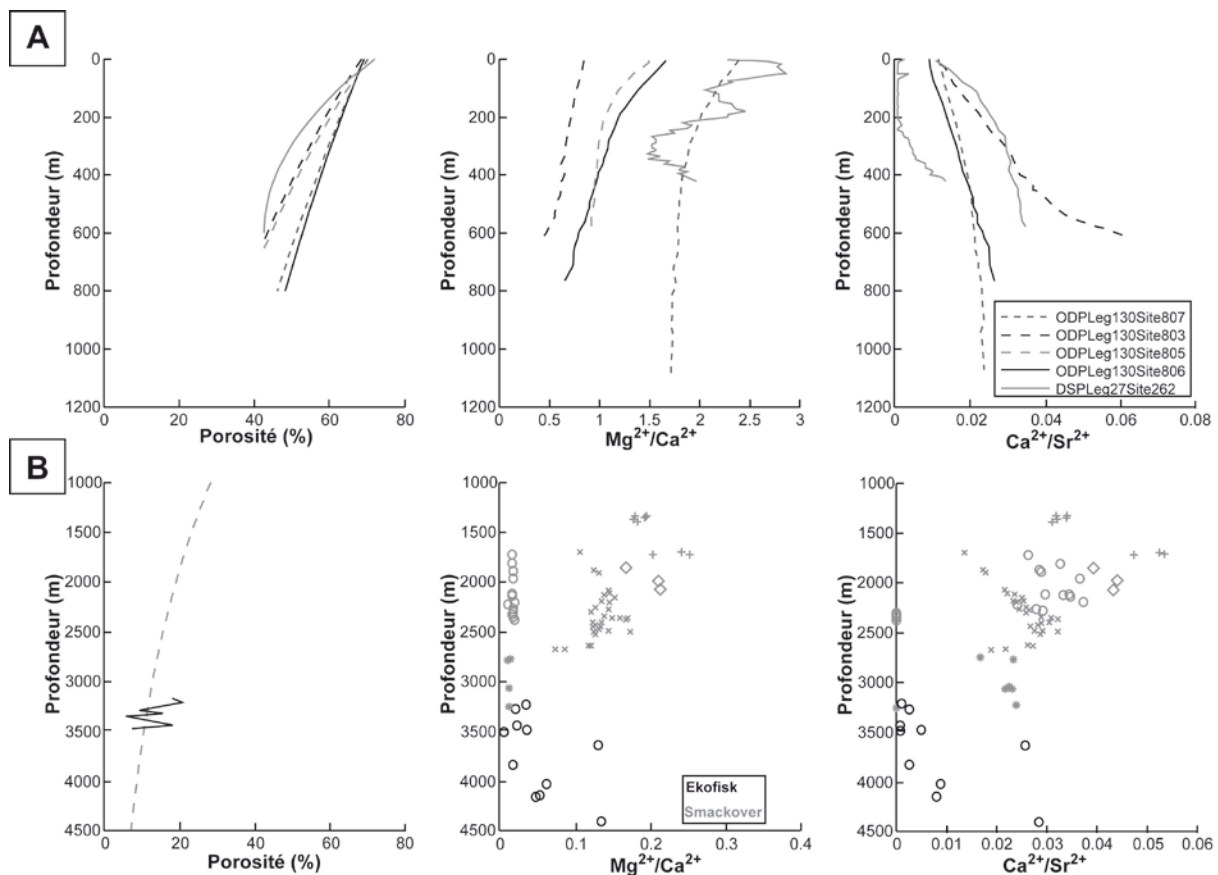


Figure 9. Evolution de la porosité avec la profondeur, en fonction de la chimie du fluide de formation (Croizé et al., 2013).

1.2.3. Mouvements des fluides

Le mouvement des fluides pendant l'enfouissement des sédiments, au sein des bassins sédimentaires, est considéré comme un mécanisme important pour les processus affectant ces roches (Wood et Hewett, 1984 ; Bredehoeft et Norton, 1990 ; Cathles, 1990 ; Torgersen, 1990). Le flux des fluides au sein des bassins sédimentaires est contrôlé à la fois par la gravité, mais aussi, et principalement, par le phénomène de compaction. Le flux principal des eaux porales est du à la compaction : il s'agit donc d'un flux très lent, permettant les interactions fluide-roche. Au début de l'enfouissement, les mouvements de fluides vont être

relativement rapides, de l'ordre de plusieurs mètres par an (Kyser, 2000). Au fur et à mesure de l'évolution du bassin, les mouvements de fluides se font plus lents, de l'ordre de quelques cm par an, bien que parfois cette vitesse puisse augmenter jusqu'à quelques mètres par an (Harrison et Tempel, 1993).

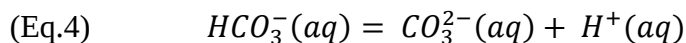
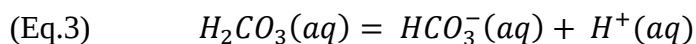
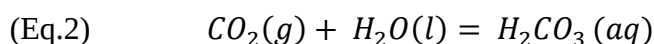
Les processus de cimentation et de dissolution au sein des roches sédimentaires ont été reliés au transport chimique par les fluides par compaction (Hayes, 1979). L'importance de ce transport chimique par le biais des fluides est aussi discuté par Sibley et Blatt (1976), Wood and Surdam (1979) et Bethke (1985), lesquels ont conclu que la compaction était un moteur important pour la circulation des fluides dans un bassin.

1.3. Stabilité des minéraux carbonatés

Afin de comprendre les différents processus mis en cause au cours de la compaction chimique des carbonates, il est crucial de connaître les conditions de précipitation et de dissolution des cristaux de carbonate de calcium. Les carbonates de calcium les plus fréquents sont : l'aragonite (CaCO_3 , système orthorhombique), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et la calcite (CaCO_3 , système trigonal rhomboédrique). La calcite magnésienne contient une quantité variable de MgCO_3 .

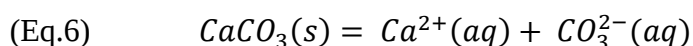
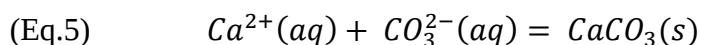
1.3.1. Considérations générales

Lorsqu'il existe une interaction entre les roches carbonatées et une solution aqueuse, trois équilibres majeurs interviennent, ainsi que présenté par Stumm et Morgan (1970) :

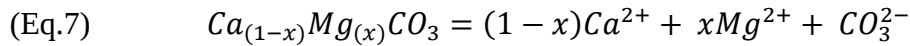


Ces trois réactions successives montrent que l'ion carbonate se forme en milieu alcalin à partir du dioxyde de carbone de l'air. La source du CO_2 peut être l'air, la matière organique ou provenir des carbonates dissous.

Deux réactions principales dans la diagenèse des carbonates peuvent ensuite avoir lieu. Il s'agit de la réaction de précipitation (Eq. 5) et de dissolution (Eq. 6) du carbonate de calcium (calcite ou aragonite).



La formation de la calcite magnésienne, minéral commun de l'environnement diagénétique marin, peut quant à elle être décrite par l'équation 7 (Morse et al. 2007):



x représentant la fraction molaire de $MgCO_3$ dans la solution solide.

Lorsque la réaction est à l'équilibre, son état est caractérisé par une constante d'équilibre K, dépendant de la température et de la pression. Afin de connaître l'état de saturation d'un fluide par rapport à un minéral, on utilise son indice de saturation SI. Cet indice de saturation se définit comme le rapport du produit d'activité ($\log Q$) sur le produit de solubilité ($\log K$) du minéral. On a donc :

$$(Eq.8) \quad SI = \log (Q/K) = \log Q - \log K$$

Le produit d'activité représente alors la composition du fluide, tandis que le produit de solubilité représente la composition à l'équilibre avec le minéral. Ainsi :

- SI < 0 conduit à $Q/K < 1$, d'où $Q < K$, le fluide est considéré comme sous-saturé par rapport au minéral.
- SI > 0 conduit à $Q/K > 1$, d'où $Q > K$, le fluide est considéré comme sur-saturé par rapport au minéral.
- SI = 0 signifie que $Q = K$, le fluide est alors considéré comme étant à l'équilibre avec le minéral.

1.3.2. Stabilité en fonction de la composition de la calcite

D'après Morse et al. (2007), et ainsi que présenté sur la Figure 10, la solubilité de la calcite varie avec sa composition en magnésium. La solubilité minimum est atteinte pour une calcite avec une fraction molaire de 2%. Passé ce seuil, la solubilité augmente avec la fraction molaire de $MgCO_3$. Par conséquent la calcite faiblement magnésienne (Low Magnesian Calcite LMC) est plus stable que la calcite fortement magnésienne (High Magnesian Calcite HMC) lors de l'enfouissement. Ceci explique la transformation de la calcite magnésienne en calcite non magnésienne lors de la diagenèse. D'autre part, l'aragonite étant instable aux conditions de pression et température de surface, sa transformation en calcite peut débuter dès l'eogenèse.

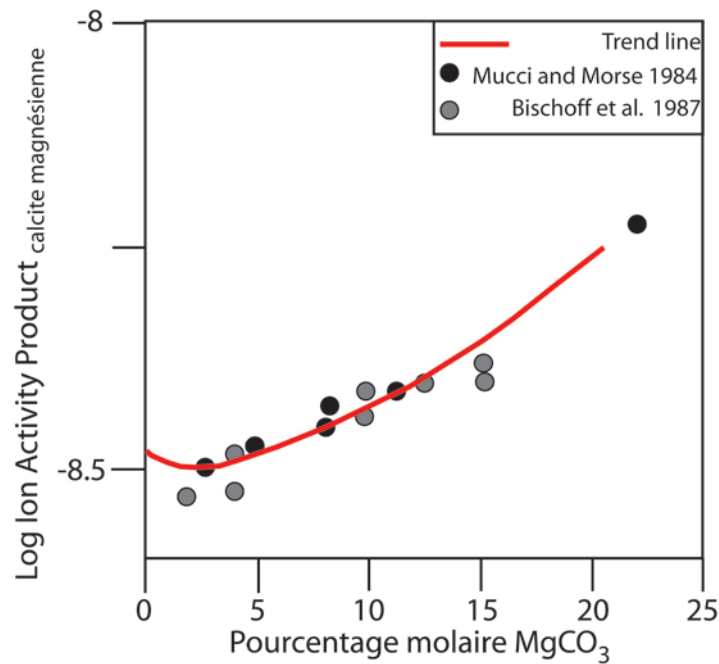


Figure 10. Solubilité de la calcite magnésienne (log IAP) en fonction de sa composition en $MgCO_3$ (Mucci, 1983)

1.3.3. Stabilité en fonction de la température

Le rôle de la température sur les processus chimiques mis en cause lors de la diagenèse des carbonates est difficile à cerner précisément. En effet, d'un côté l'augmentation de la température provoque l'augmentation de la cinétique des réactions fluide-roche ; à l'inverse, cette augmentation de température provoque une diminution de la solubilité de la calcite (Fig.11). De plus, une augmentation de la température influe sur la composition de la calcite précipitée. En effet, plusieurs études (Glover et Sippel, 1967 ; Kinsman et Holland, 1969 ; Katz, 1973 ; Füchtbauer et Hardie, 1976) ont montré une augmentation de la concentration en magnésium de la calcite corrélée avec une augmentation de température.

Dans les gammes de température de la diagenèse d'enfouissement (80 à 250°C), la calcite faiblement magnésienne (LMC) et la dolomite, qui sont les constituants principaux des réservoirs carbonatés profonds, sont thermiquement stables. Cette stabilité thermique est une grande différence avec les roches silicatées, qui montrent une variation de leur solubilité avec l'augmentation de la température. Il est cependant possible que ces LMC et dolomites subissent des processus de dissolution et/ou de recristallisation. Ces processus impliquent alors des processus chimiques et/ou physiques, contrecarrant l'effet stabilisateur de l'augmentation de la température.

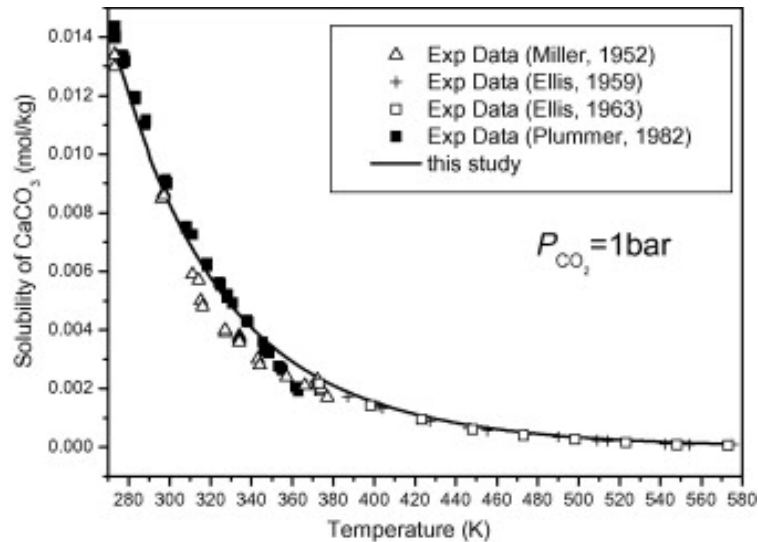


Figure 11. Solubilité de la calcite en fonction de la température (Duan and Li, 2008)

1.3.4. Stabilité en fonction du pH

Les minéraux carbonatés ont une vitesse de dissolution variant en fonction de leur nature ainsi que du pH du milieu (Fig. 12). Ainsi, les phases se dissolvant le plus rapidement sont l'aragonite puis la calcite et la dolomite. La solubilité de l'aragonite diminue avec l'augmentation du pH, sans se stabiliser. Celle de la calcite diminue avec l'augmentation du pH et se stabilise pour un pH proche de 6. Celle de la dolomite se stabilise pour un pH proche de 7. La solubilité des minéraux carbonatés dépend donc du pH mais aussi d'autres paramètres tels que la pression partielle de CO_2 , le degré de saturation du fluide par rapport à ces minéraux et les ions en solution.

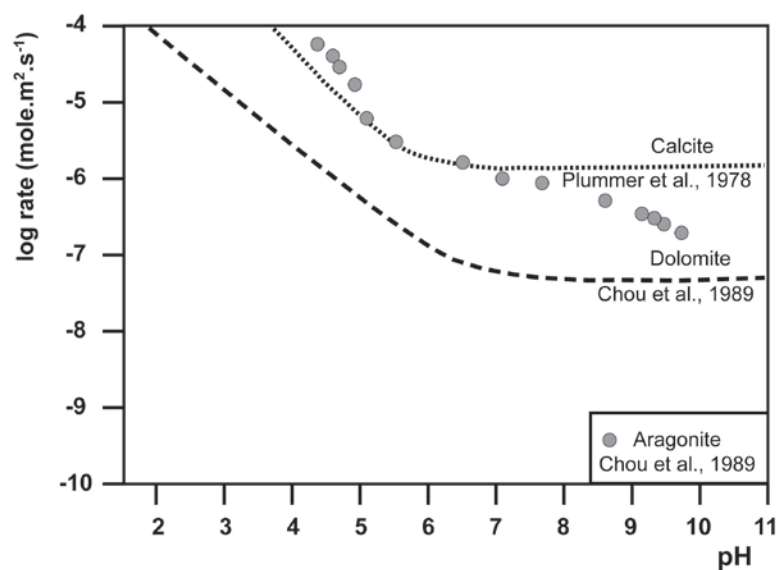


Figure 12. Logarithme du taux de dissolution des principaux carbonates (calcite, dolomite et aragonite) en fonction du pH, à 25°C. D'après Marini (2007).

1.3.5. Stabilité en fonction de la composition du fluide

La stabilité des minéraux carbonatés est aussi fonction de la composition du fluide de percolation, et plus précisément des ions en solution. Des expériences avec des solutions enrichies en ions autres que Ca^{2+} et CO_3^{2-} , tels que Li^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ont montré que ces ions affectent la stabilité des minéraux carbonatés (Saylor, 1928 ; Zeller et Wray, 1956 ; Wray et Daniels, 1957 ; Lippmann, 1960 ; Kitano, 1962 ; Kitano et Hood, 1962 ; Simkiss, 1964 ; Fyfe et Bischoff, 1965). Les études de Fyfe et Byschoffe (1965) ont notamment montré que la présence de Mg^{2+} dans le fluide poral inhibait en partie la transformation de l'aragonite en calcite. La Figure 13 montre les résultats de ces expériences : en présence de Mg^{2+} , la transformation aragonite-calcite est retardée de plusieurs jours.

La concentration du fluide poral en NaCl, c'est-à-dire sa salinité, joue aussi un rôle important sur la stabilité des minéraux carbonatés. En effet, il a été déterminé par Mucci (1983) que le produit de solubilité de la calcite et de l'aragonite augmente avec la salinité. Il a cependant été expérimentalement montré que le taux de précipitation de la calcite ne varie pas quelle que soit la salinité (Zhong et Mucci, 1989) mais que celle-ci influe sur le taux de précipitation de l'aragonite (Zhong et Mucci, 1989) : lorsque la salinité augmente, le taux de précipitation de l'aragonite diminue.

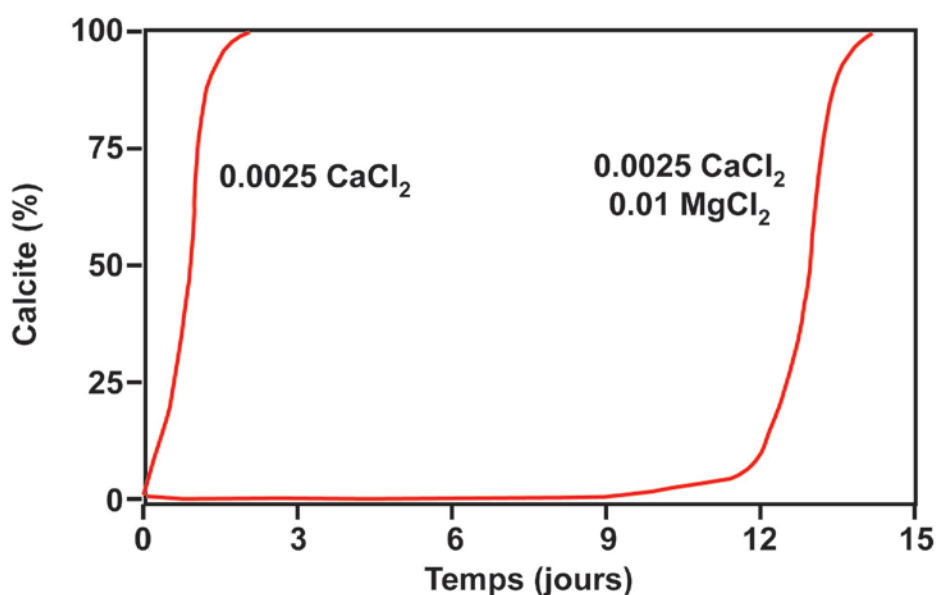


Figure 13. Vitesse de transformation aragonite – calcite dans une solution de CaCl_2 et une solution de $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ à une température de 100°C environ. (Fyfe et Byschoffe, 1965).

1.4. La Pression Dissolution

Dans les premiers kilomètres d'enfouissement, les roches sont constituées de grains formant des assemblages plus ou moins cohésifs déformés par des mécanismes complexes. Ces différents mécanismes qui sont généralement simultanés sont difficiles à individualiser. Les déformations sont fonction de plusieurs paramètres tels que : la température, les contraintes mécaniques, la pression fluide, la composition du fluide de circulation (pH, impuretés...). Ces mécanismes de déformation qui constituent la compaction mécanique incluent, entre autres, la dislocation, la fracturation des grains, le phénomène de glissement des grains, ainsi que la pression dissolution.

La pression dissolution est un processus complexe et encore mal compris au sein des matériaux géologiques (Porter, 1986). C'est un processus particulièrement important dans les bassins sédimentaires, car il requiert des conditions de pression et de température relativement faibles pour être initié (Rutter, 1983). La pression dissolution (ou dissolution sous contrainte) est un mécanisme de déformation physico-chimique basé sur les interactions chimiques fluide-roche et la déformation du squelette solide, qui résulte en un fluage des roches (ang. PSC : Pressure Solution Creep), plus particulièrement des roches carbonatées. Ce mécanisme a été décrit pour la première fois par Sorby (1863). C'est un processus de déformation-compaction qui, à long terme, peut très largement modifier les propriétés mécaniques et pétrophysiques d'une roche. Ce processus de PSC s'accompagne d'une diminution de la porosité qui peut être très importante dans le cas d'un agrégat de base non cohésif, c'est-à-dire non cimenté précocement (Tada et Siever, 1989). Divers types de microstructures sont associés à la PSC (Wanless, 1979 ; Burton et Sibley, 1981) tels que les stylolithes, les sutures aux contacts inter-grains, les grains tronqués et les indentations.

Dans les carbonates, la compaction chimique peut s'effectuer très tôt, lors de la diagenèse de subsurface, par des mécanismes de dissolution, cimentation et transformation de l'aragonite en calcite. Néanmoins, lors de la diagenèse de profondeur, ces phénomènes se raréfient et le processus principal de compaction chimique devient alors la pression dissolution.

La pression dissolution est contrôlée au niveau microscopique par les différences de potentiel chimique entre les parties du solide soumises à la contrainte et celles ne l'étant pas. A la surface d'un grain, le potentiel chimique $\Delta\mu$ du solide en contact avec le fluide interstitiel varie en fonction de la contrainte et de l'énergie stockée (Gibbs, 1878 ; Paterson, 1973 ; Robin, 1978 ; Dewers et Ortoleva, 1990 ; Lehner, 1995 ; LeGuen, 2007). Dans un bassin sédimentaire soumis à la compaction par effet gravitaire, les grains constitutifs de la roche sont soumis à deux types de contraintes : la contrainte lithostatique σ , qui s'applique au niveau des contacts entre les grains, et la pression de confinement P_c , qui s'applique à la surface libre des grains. Cette différence conduit à une variation du potentiel chimique à la surface des grains entre ces deux zones. Cette différence se traduit selon l'équation 9 (LeGuen, 2007):

$$(Eq.9) \quad \Delta\mu = (\sigma - Pf)V + \Delta WE + \Delta WP + \Delta WS$$

Avec σ la contrainte lithostatique normale à l'interface ; P_f la pression du fluide ; V le volume molaire du minéral ; ΔWE la différence d'énergie élastique ; ΔWP la différence d'énergie plastique ; ΔWS la différence d'énergie de surface.

Cette différence de potentiel chimique conduit à trois processus consécutifs (Sorby, 1863 ; Weyl, 1959 ; Raj, 1982 ; Rutter, 1983 ; Tada et Siever, 1989 ; Gundersen et al., 2002) présentés sur la Figure 14 :

- La dissolution des minéraux, soumis à une forte contrainte axiale, au niveau de leur point de contact.
- La diffusion des éléments chimiques dissous à l'interface des grains jusqu'au fluide de circulation
- La précipitation de ces éléments sous la forme de minéraux sur les faces libres de contrainte.

Ce dernier processus, la précipitation, n'a pas toujours lieu. En effet, les ions libérés peuvent ne pas précipiter mais être évacués par le fluide interstitiel. La PSC dans les roches carbonatées est donc affectée à la fois par les processus à l'interface fluide-roche et à la fois par le transport des ions dans le fluide de circulation (Liu et al., 2005). La vitesse totale de cette déformation est contrôlée par le plus lent de ces trois processus. Ainsi la pression dissolution peut être contrôlée par la cinétique des réactions de dissolution ou de précipitation, ou par la vitesse de diffusion le long des contacts entre les grains.

La diffusion du matériel dissous depuis les grains jusqu'au fluide interstitiel peut se faire différemment selon deux théories reportées dans la littérature : la théorie de la diffusion grâce à un film d'eau entre les grains WFD (Water Film Diffusion), théorie présentée sur la Figure 15. Ce film d'eau peut être continu entre les grains, interceptés par des fractures, ou sous la forme de canaux (Figure 15). La seconde théorie de diffusion lors de la PSC est la diffusion sans l'aide de fluide entre les grains FFPS (Free Face Pressure Solution) (Gunzburger, 2010). Ces deux théories diffèrent principalement par la présence ou non d'un film d'eau entre les grains.

La PSC est un processus nécessitant un fluide pour avoir lieu. La composition du fluide de circulation, très variée dans les bassins sédimentaires, peut donc influencer sur ce processus et sa vitesse. Lors des différentes expériences réalisées, l'influence de la composition du fluide sur la PSC a pu être observée : certains fluides provoquent son inhibition, tandis que d'autres provoquent son accélération.

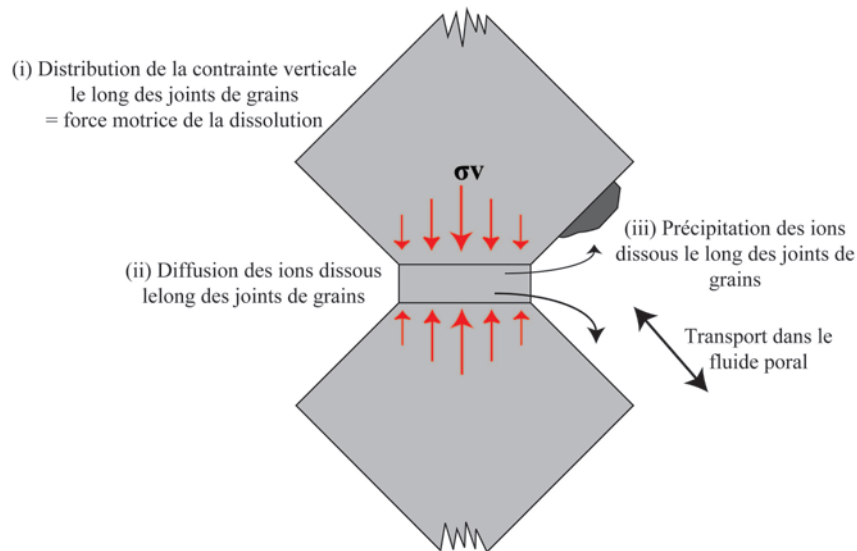


Figure 14. Représentation schématique du mécanisme de PSC et des trois processus constitutifs

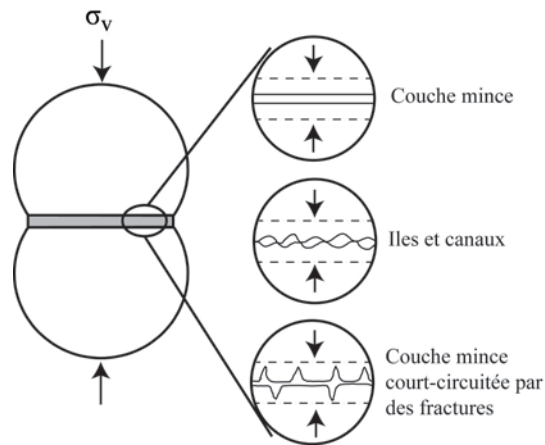


Figure 15. Vue schématique des trois types de diffusion lors de la PSC. D'après Van Noort et al., (2008) et Croizé et al. (2013).

1.5 Etude des propriétés pétrophysiques

1.5.1. La porosité et l'espace poreux

La porosité et l'espace poreux définissent tous deux l'espace pouvant être rempli par un fluide au sein d'une roche, mais tandis que la porosité est une définition quantitative, l'espace poreux a quant à lui une définition qualitative. En effet la porosité est un paramètre quantifiable, défini comme le volume des vides contenus dans une roche sur le volume total. L'espace poreux est lui concentré sur la topologie et la connectivité de ces pores.

La description de la porosité est importante dans la description d'une roche, car de l'espace poreux dépendent en grande partie les conditions pétrophysiques de la roche. Cet espace poreux évolue au cours du temps. Son évolution dépend aussi fortement des conditions de pression et de température, qui varient au cours de l'histoire d'enfouissement.

Il existe trois grands types de porosité : la porosité connectée, la porosité occluse et la porosité effective.

- La porosité connectée décrit la quantité d'espace comprise dans les pores interconnectés. Ce type de porosité permet le passage d'un fluide au sein de la roche. C'est ce type de porosité qui contrôle la perméabilité de la roche.
- La porosité occluse décrit quant à elle un espace clos, où les pores sont isolés. Cette porosité occluse ne participe pas aux mouvements de fluides au sein de la roche. Selon Zinszner et Pellerin (2007) ainsi que Bourbié et al. (1986), la porosité occluse dans les roches sédimentaires est en général très faible, de l'ordre de $1/10^3$ de la porosité totale, ce qui la rend négligeable.
- La porosité effective peut avoir plusieurs définitions, mais peut être assimilée à la porosité réelle, correspondant à la quantité de vides contenus dans une roche (Zinszner et Pellerin, 2007). Sur la Figure 16, elle est donc représentée en bleu.

Ces différents types de porosité sont présentés schématiquement sur la Figure 16.

La porosité peut être décrite selon différents types de classifications :

- Une classification en fonction de la taille des pores. Choquette et Pray (1970) définissent trois classes de pores : les micropores ($<1/16$ mm), les mésopores ($1/16 - 4$ mm) et les macropores (>4 mm).
- Une classification génétique. Choquette et Pray (1970) en détermine 15 types, dont la porosité intergranulaire, intercristalline, intragranulaire, intracristalline et moldique.
- Une classification de type pétrophysique, notamment au travers des classifications de Lucia (2007).



Figure 16. Caractérisation des différents types de pores dans un milieu granulaire. En rouge, les porosités de type génétique, en noir, les porosités de type pétrophysique.

Traditionnellement, il était communément admis que les formations carbonatées perdaient une grande partie de leur porosité dans les premières centaines de mètres de l'enfouissement et que la porosité variait de 50-70% à faible profondeur (quelques centaines de mètres) (Schmoker et Halley, 1982 ; Fabricius, 2003) jusqu'à sa quasi disparition (porosité ≈ 0) à des profondeurs de plus de 6000 mètres (Friedman et al., 1981 ; Heydari, 2000) . Cependant, la porosité initiale des sédiments carbonatés est très variable en fonction du faciès de dépôt. L'intensité de la diagénèse précoce est également très variable et influe grandement sur les propriétés pétrophysiques de la roche avant l'enfouissement. Un autre effet de l'éogénèse peut être la cimentation et la lithification précoce du sédiment. Cette cimentation joue ensuite un rôle inhibiteur des effets de la compaction pendant l'enfouissement (Heydari, 2003). Sur la Figure 17 sont présentées les évolutions de porosité de formations carbonatées avec la profondeur. On remarque que la porosité initiale peut varier de 5 à plus de 50% (voire plus), et que l'on peut conserver une porosité de 5 à 15% à 5000 m de profondeur. Ainsi la porosité peut être en partie préservée en profondeur via certains phénomènes diagénétiques.

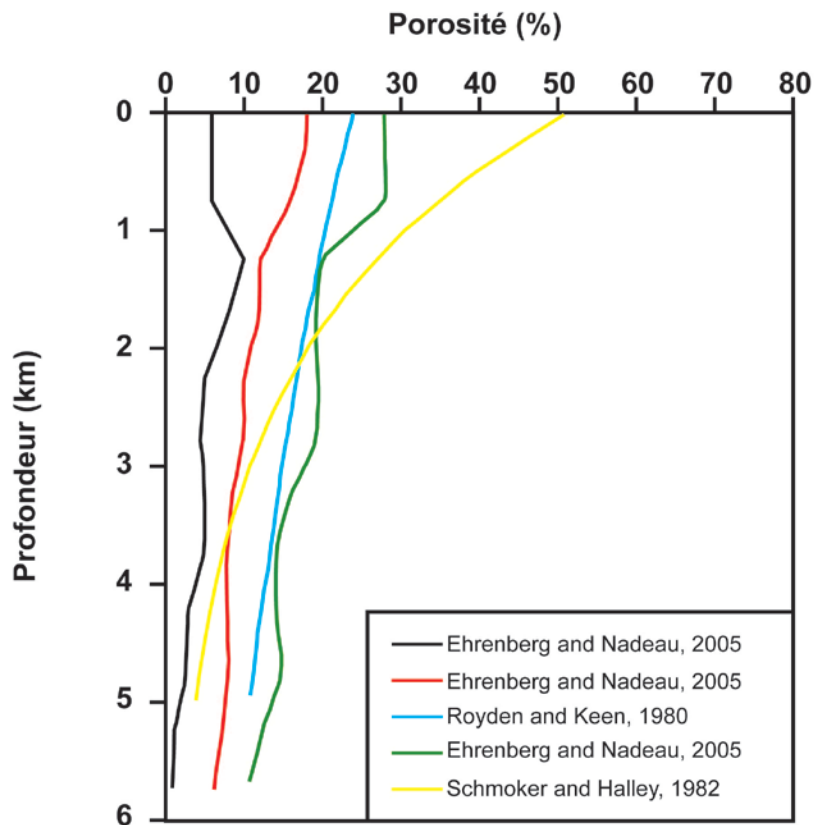


Figure 17. Evolution de la porosité en fonction de la profondeur dans les formations carbonatées (modifié d'après Croizé et al., 2013)

1.5.2. La perméabilité

En ingénierie pétrolière, un des paramètres auquel est associée la porosité est la perméabilité. En effet, la perméabilité découle souvent de la porosité et principalement de l'organisation de l'espace poral. La perméabilité est donc fonction à la fois de la valeur totale de la porosité et de la distribution de la taille des pores, mais également de la connectivité entre ces pores.

A l'échelle du pore, deux structures peuvent être distinguées : les cavités elles-mêmes, constituant l'essentiel de la porosité, et les seuils, beaucoup plus étroits, permettant leur interconnexion (Figure 18). Ces seuils de pores peuvent être considérés comme des goulets d'étranglement, c'est-à-dire le lieu de pertes de charges les plus importantes. La taille de ces seuils va alors être un facteur déterminant pour la perméabilité. Plus le seuil est étroit (figure 18 A), plus la vitesse du fluide au niveau de ce seuil sera limitée et donc plus la perméabilité sera faible. A l'inverse, des seuils de pores plus larges (figure 18 B) induisent une vitesse du fluide moins réduite et donc une perméabilité plus importante. Il est important de noter qu'une roche peut présenter une grande variété de taille de seuils de pores. La perméabilité sera alors fortement influencée par les seuils de petite taille. Par exemple, un fluide circulant dans la roche représentée schématiquement sur la Figure 18 C verra sa vitesse influencée par la taille du seuil le plus étroit (seuil S2, figure 18 C).

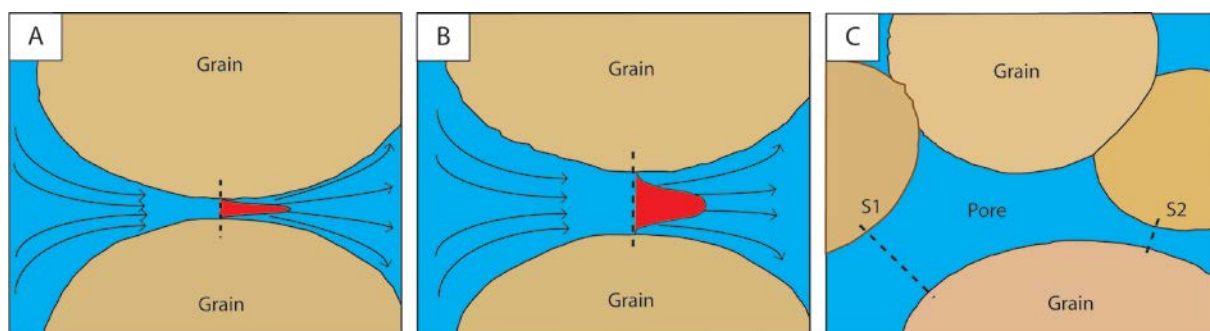


Figure 18. Représentations schématiques des structures de la perméabilité : pores et seuils interporaux (C). (A) Seuil interporal étroit, (B) Seuil interporal large. En rouge: profils de vitesse du fluide au niveau du seuil. Modifié d'après Dautriat (2008)

La compréhension des phénomènes régissant l'évolution des propriétés de transport au sein d'une roche poreuse sous sollicitation mécanique constitue un enjeu majeur notamment dans le domaine de l'ingénierie des réservoirs. Il existe dans la littérature de nombreuses études expérimentales et théoriques sur le sujet. De manière générale, il a été déterminé que la perméabilité diminue sous l'effet de la compaction (Wilhemi et Somerton, 1967 ; Brace et al., 1968 ; Zoback et Byerlee, 1975 ; LeGuen, 1991 ; David et al., 1994). Cependant, un endommagement mécanique par fracturation peut provoquer l'apparition de drains de circulation et générer une augmentation de cette perméabilité (Rhett et Teufel, 1992 ; Zhu et al., 1997). La pression de pore et la pression de confinement jouent de manière antagoniste sur les déformations du milieu poreux, et par conséquent sur les propriétés hydrauliques. La pression de pore étant une pression interne, son application entraîne une dilatation de la porosité.

La plupart des roches sédimentaires sont anisotropes. Cette anisotropie est héritée des conditions de dépôt mais aussi de son histoire diagénétique. Cette anisotropie est observable à différentes échelles :

- A l'échelle de la microstructure, l'anisotropie peut être marquée par la présence locale de matrice sédimentaire, par un allongement préférentiel des grains constituant la matrice, des contacts intergranulaires ou des microfissures ayant une direction préférentielle. Ceci peut alors conduire à une porosité ayant une anisotropie de forme, ce qui aura un impact sur les propriétés pétrophysiques et en particulier sur le transport au niveau macroscopique.
- A l'échelle du réservoir, cette anisotropie peut être caractérisée par la présence de fractures, constituant des drains préférentiels de circulation de fluides.

La perméabilité des roches de forte porosité initiale tend à diminuer avec l'augmentation de la pression effective (David et al., 1994), indépendamment du chemin et du type de chargement suivi. Cette diminution se poursuit jusqu'à un seuil de pression critique pour lequel la microstructure va alors subir des modifications irréversibles. A cette pression critique, des

mécanismes de fracturation intergranulaire sont alors activés. Ces mécanismes induisent un effondrement de la porosité (Zhang et al., 1990), se traduisant par une très forte diminution de la perméabilité.

L'augmentation de la perméabilité au cours du chargement est principalement observée sur des roches de faible porosité initiale et sous des conditions de chargement pouvant induire un endommagement fragile (Keaney et al., 1998 ; Heyland et Raab, 2001), ces roches ne permettant d'accommoder la contrainte au travers d'un réarrangement des grains. Sous l'effet d'une forte contrainte déviatorique (forte contrainte verticale), l'ouverture de microfissures va alors en effet provoquer une augmentation de la porosité durant la phase de dilatance, et la coalescence de ces microfissures en un réseau de fractures entraîne une augmentation de la perméabilité.

Ainsi, sur des roches de forte porosité initiale, il est peu courant d'observer une augmentation de la perméabilité avec l'augmentation de la pression effective, c'est à dire l'augmentation de la profondeur d'enfouissement de la roche, mis à part par la création d'un réseau de fractures ou par un phénomène de dissolution de grande ampleur. Cependant, il est possible que la diminution de la perméabilité avec la profondeur soit réduite voire inhibée par différents processus diagénétiques de surface, sub-surface voire même d'enfouissement.

1.6. Comportement mécanique des roches, notions de base

1.6.1. Généralités

Lorsqu'il est soumis à une contrainte, un objet, et notamment une roche, répond à cette contrainte par une déformation. Cette déformation peut être élastique, plastique ou fragile.

- Élastique : la déformation élastique est une déformation réversible : lorsque les contraintes sont supprimées, le milieu retourne à son état initial. La contrainte délimitant le domaine élastique est appelée limite d'élasticité (ang. *yield strength*). La déformation élastique intervient pour les faibles sollicitations.
- Plastique : la déformation plastique est une déformation irréversible. Si l'on cesse d'appliquer la contrainte, le corps ne retrouve pas sa forme originale car il a subi une déformation permanente.
- Fragile : il y a rupture du matériau. La déformation cassante peut avoir lieu après la déformation élastique (matériau fragile) ou après la déformation plastique (matériau ductile).

Un matériau peut quant à lui être fragile ou ductile. Un matériau fragile casse dans le domaine élastique (Fig. 19 A). Il ne se déforme pas plastiquement et sa rupture est rapide. Un matériau ductile se déforme plastiquement après sa limite d'élasticité (Fig. 19 B). Il y a rupture lorsqu'un défaut, induit par la déformation plastique, se propage dans le matériau. La rupture est lente et implique de grandes déformations.

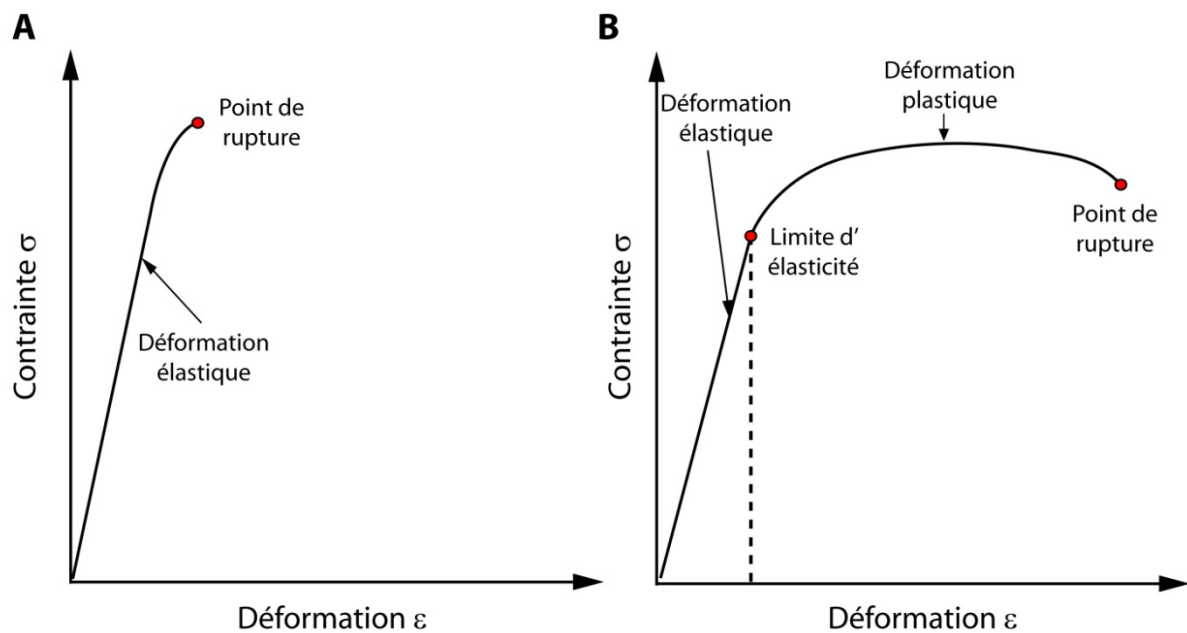


Figure 19. Chemin de déformation d'un matériau fragile (A) et d'un matériau ductile (B).

1.6.2. Le phénomène de fluage

Le fluage (ang. *creep*) est une déformation irréversible d'un matériau sous l'influence d'une contrainte mécanique constante. Le fluage est une déformation en fonction du temps, pour une contrainte (et une température) donnée.

Lors d'un essai de fluage en laboratoire, on mesure, à une charge et une température donnée, la déformation d'un échantillon (appelé éprouvette) en fonction du temps. La Figure 20 présente la forme classique d'une courbe de fluage donnant la déformation ϵ en fonction du temps t . On peut, sur cette courbe, différencier trois stades de fluage avant la rupture de l'échantillon :

- Le fluage primaire : régime de fluage prédominant à basse température et faible contrainte. La déformation est rapide au début de ce stade initial, mais diminue avec le temps, dû au phénomène d'écrouissage ($\sim$ durcissement) du matériau (ang. *work hardening*).
- Le fluage secondaire : régime de fluage s'effectuant à vitesse relativement constante.
- Le fluage tertiaire : endommagement rapide du matériau, se terminant par la rupture de ce dernier.

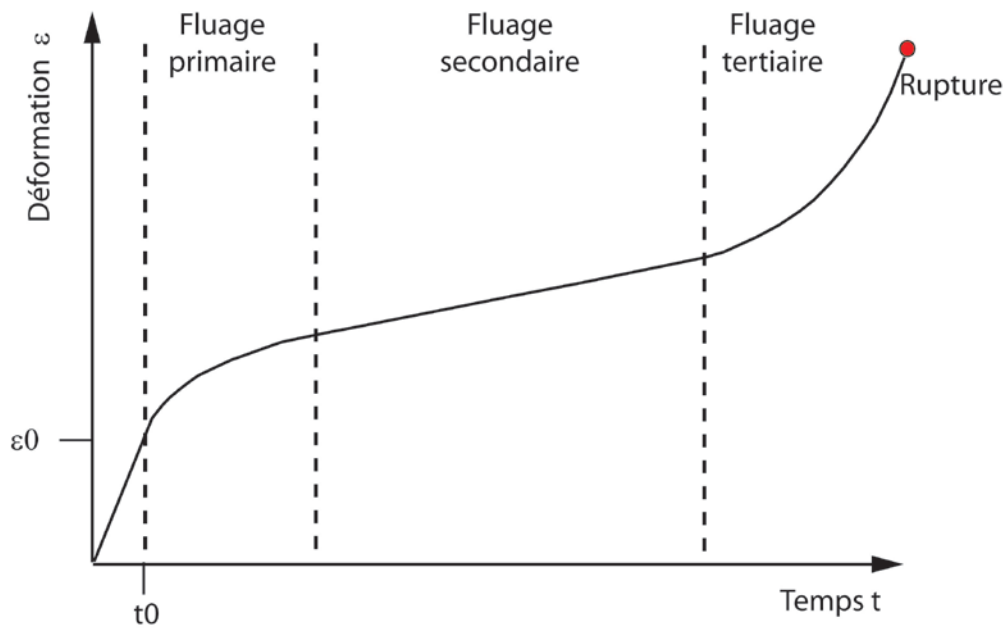


Figure 20. Les différents types de fluage au cours du temps. La contrainte σ et la température sont constantes. ε_0 représente le chargement instantané (déformation élastique).

1.6.3. Les propriétés rhéologiques des corps

Pour caractériser un matériau, des mesures en laboratoire de leurs propriétés mécaniques peuvent être effectuées. Si l'on veut caractériser un matériau, on peut définir :

- Sa déformation ε (ang. *strain*) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Avec Δl , l'allongement du matériau et l_0 sa longueur initiale. ε est sans dimension mais peut être exprimé en % de la longueur initiale de l'échantillon.

- Son module de Young E (voir quelques valeurs dans le tableau 1). Il s'agit du rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de compression uniaxiale / triaxiale. Il est défini par la loi de Hooke. Dans le cas uniaxial on a :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

Avec σ la contrainte et ε la déformation. Un matériau possédant un module de Young élevé est dit rigide.

- Son coefficient de Poisson ν (voir quelques valeurs dans le tableau 1). Il permet de caractériser la contraction d'un matériau perpendiculairement à la contrainte. Il est compris entre 0 et 0.5 pour un matériau isotrope non endommagé (en moyenne 0.25).
- Son module d'incompressibilité K (ang. *bulk modulus*). C'est une constante reliant le taux de déformation d'un matériau isotrope à la contrainte lors d'une compression isotrope. Si l'on désigne par V le volume de l'échantillon, sa variation de volume relative est proportionnelle à la variation de la pression de confinement P_c :

$$\Delta P = -K \times \frac{\Delta V}{V_0}$$

K est homogène à une pression et est généralement exprimé en GPa.

Tableau 1. Valeurs du module de Young et du coefficient de Poisson pour quelques matériaux.

Matériau	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Diamant	1000	0.1
Aluminium	70	0.346
Béton	20-50	0.2
Granite	10-80	0.25-0.35
Carbonate	20-70	0.25-0.35

1.7. Etat de l'art dans le domaine des études expérimentales de compaction

1.7.1. Généralités

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées sur les phénomènes de compaction lors de la diagenèse d'enfouissement. La plupart de ces études ciblent un des deux aspects majeurs de la compaction, à savoir la compaction mécanique et la compaction chimique. Ainsi, certaines études se concentrent sur l'aspect mécanique de la compaction (réarrangement des grains, déformation plastique), tandis que d'autres se focalisent sur l'aspect chimique.

1.7.2. Etudes expérimentales de compaction mécanique

Diverses études expérimentales portant sur l'aspect mécanique de la compaction ont été réalisées, notamment sur des carbonates. Dans leur étude, Vajdova et al. (2004) ont déterminé que la compressibilité des roches carbonatées augmente avec la porosité initiale. Cette étude, portant sur trois carbonates de porosité initiale variable, a été réalisée par le biais de tests hydrostatiques. De même, dans leur étude expérimentale de roches carbonatées, Croizé et al (2010b) montrent l'importance au niveau mécanique de la cimentation précoce dans la conservation de la porosité en profondeur. De nombreuses études expérimentales de compaction mécanique portent sur la fracturation des roches et sur les mécanismes initiant celle-ci (Vajdova et al. 2010 ; Baud et al. 2009 ; Jouniaux et al. 2006 ; Renner et Rummel, 1996 ; Baud et al. 2000).

1.7.3. Etudes expérimentales de compaction chimique

Généralités

Les mécanismes de déformation sous contrainte sont des mécanismes relativement lents, ce qui rend leur expérimentation en laboratoire difficiles à réaliser. En général, en laboratoire, ces mécanismes sont accélérés par la modification de paramètres expérimentaux (température, contrainte, composition des échantillons ou du fluide de circulation) afin de faciliter leur observation. Les résultats expérimentaux peuvent alors être jusqu'à 10^9 fois plus rapides que les déformations naturelles des roches. La comparaison entre ces dernières et les résultats obtenus en laboratoire pose alors des problèmes, notamment de changement d'échelle. Il est difficile voire impossible, en laboratoire, de simuler les conditions réelles des réservoirs et se pose inévitablement la question de la représentativité des expériences par rapport aux

formations naturelles. Néanmoins la plupart des expériences de compaction chimique ont pour but d'établir des lois constitutives de déformation ainsi que de caractériser le processus limitant de la déformation, c'est-à-dire dissolution, diffusion ou précipitation.

De nombreuses expériences de déformations par dissolution sous contrainte ont été mises en œuvre sur des échantillons de :

- Composition variée: Halite (Zubstov et al. 2004), quartz (Brian et Hajash, 1994), calcite (Zhang et Spiers 2005), sphères de verre (Rossi et al. 2007)
- Taille variée : quelques dizaines de microns (Tada et Siever, 1986; Gratier et Guiguet, 1986) à une dizaine de centimètres (Hellmann et al., 2002).
- Conditions de pression variées : contrainte effective de 1 MPa (De Meer et Spiers, 1997) à plus de 1000 MPa (Rutter, 1976).

Les principales études expérimentales de compaction chimique sont présentées avec leurs caractéristiques dans le tableau 2. On peut ainsi remarquer que ces études ont été conduites sur des roches (Baker et al. 1980 ; Le Guen et al. 2007 ; Rutter, 1972), mais aussi sur des agrégats avec des tailles de grains variables (Zhang et al. 2002 ; Zhang et Spiers 2005a, 2005b ; Liteanu et Spiers 2009 ; Croizé et al. 2010a) et sur des cristaux de calcite par le biais de micro-indenteurs (Croizé et al. 2010b ; Zubstov et al., 2005).

Les différentes méthodes d'études, que ce soit avec indentation de cristaux ou compaction de roches et d'agrégats, montrent que la pression dissolution est le mécanisme de déformation principal. Avec les expériences d'indentation, la diffusion est le processus limitant qui a été déterminé, tandis que les expériences de compaction montrent la précipitation comme le processus limitant.

Les outils utilisés

Dans les expériences en laboratoire, quatre outils principaux sont utilisés, dont les spécificités sont différentes. Il s'agit de l'oedomètre, de la presse uniaxiale, de la presse triaxiale et du micro-indenteur.

L'oedomètre

L'essai oedométrique, présenté sur la Figure 21, permet la mesure de la compressibilité d'un matériau via l'application d'une charge verticale. L'échantillon ne peut se déformer que verticalement, étant bloqué par les parois latérales de l'oedomètre. L'échantillon est placé entre deux disques poreux, ce qui permet son drainage.

L'oedomètre est beaucoup utilisé en mécanique des sols, mais peut l'être lors d'études effectuées sur des agrégats. Cet outil a notamment été utilisé lors des études de Zhang et al. (2002 ; 2010), Zhang et Spiers (2005a ; 2005b) et Zubstov et al. (2004).

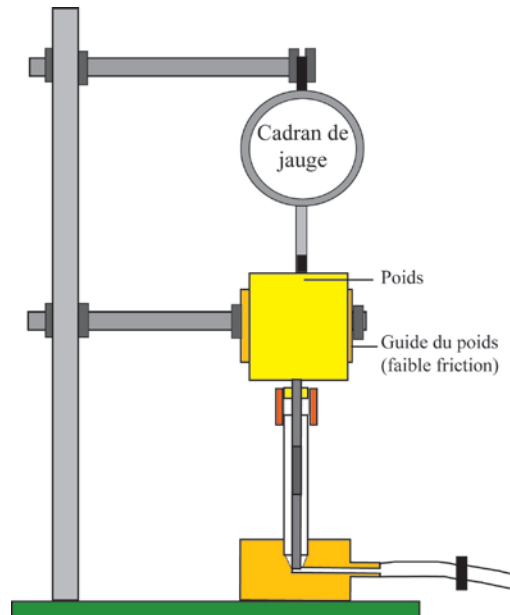


Figure 21. Micro-oedomètre utilisé dans les études de Zhang et al. (2002) et Zhang and Spiers (2005a, 2005b)

La presse uniaxiale

L'essai de compression uniaxial, présenté sur la Figure 22, consiste à placer un échantillon entre deux plateaux. L'échantillon est ensuite compressé verticalement. Dans ce type d'essai, le confinement est nul, il n'y a pas de contrainte horizontale. L'échantillon peut donc se déformer verticalement et latéralement.

Ce type d'essai se fait typiquement sur des roches consolidées, mais peut se faire sur des agrégats. Cet outil a notamment été utilisé lors des études de Croizé et al. (2010a) et Liteanu et Spiers (2009).

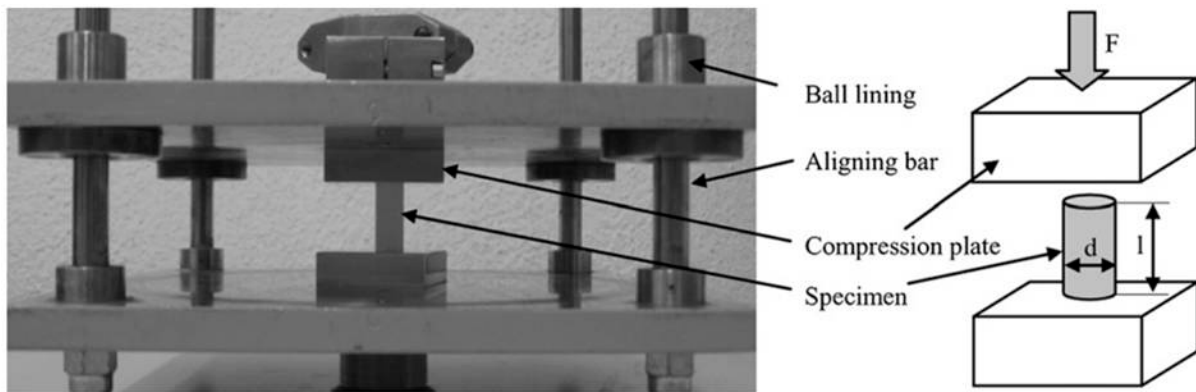


Figure 22. Dispositif de compression uniaxial (Jerabek et al. 2010).

La presse triaxiale

Le dispositif de compression triaxiale, présenté sur la Figure 23, permet d'appliquer indépendamment et à la fois une pression de confinement et une pression axiale sur l'échantillon, et donc un déviateur de contrainte. Bien que le terme triaxial suggère un essai avec trois contraintes différentes, généralement seules deux contraintes sont différentes : la pression de confinement est la même dans toutes les directions.

Cet outil a notamment été utilisé lors des études de Rutter (1972), Baker et al. (1980), Baud et al. (2009) et Xie et al. (2011).

Ce type de dispositif expérimental a été notamment utilisé par LeGuen et al. (2007) avec la mise en place d'un système de circulation de fluide dans l'échantillon.

La micro-indentation

Dans les tests de micro-indentation, un indenteur (Fig. 24) en diamant est appliqué sur la surface de l'échantillon à tester, utilisant pour cela une force que l'on appelle le chargement (ang. *load*). Ce type d'essai est typiquement utilisé afin d'observer les changements de dureté d'un matériau à l'échelle microscopique.

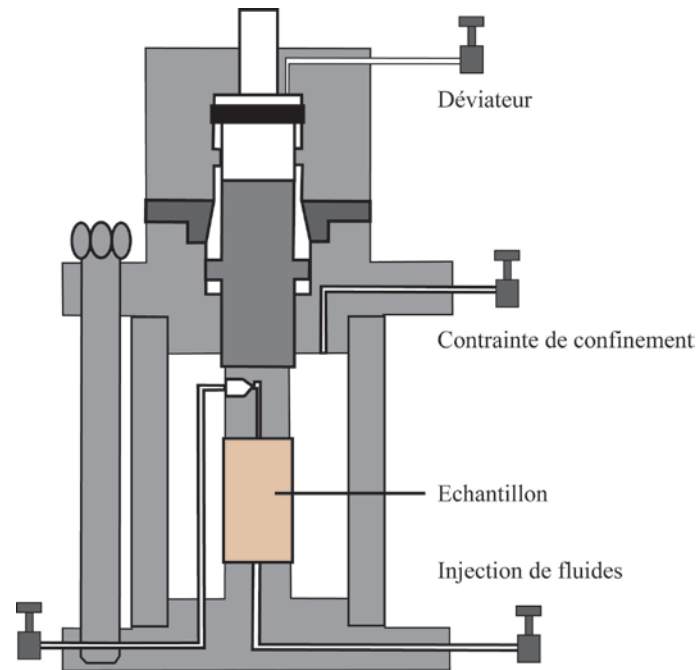


Figure 23. Représentation schématique d'une cellule triaxiale autonome autocompensée (modifiée d'après Xie et al., 2011). L'auto-compensation permet que la pression de confinement soit également appliquée sur le piston axial.

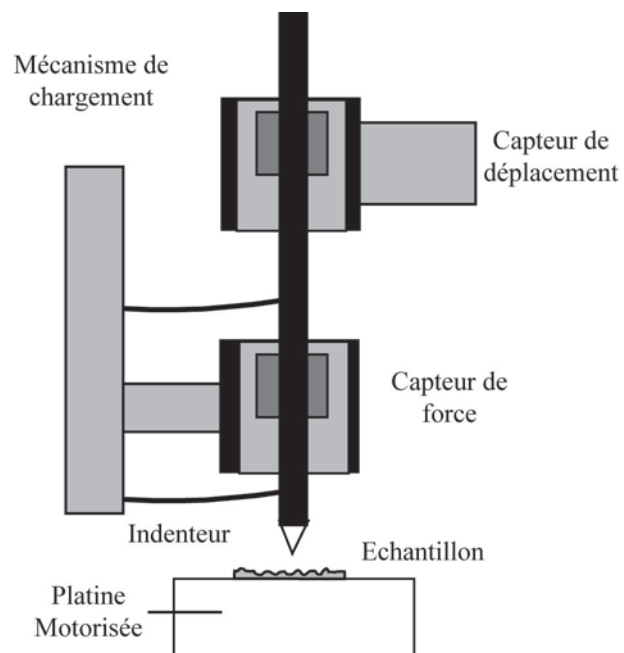


Figure 24. Représentation schématique d'un micro-indenteur.

Ce type de dispositif expérimental a été notamment utilisé par Croizé et al. 2010b et Zubstov et al. 2005.

1.7.4. Conclusions des précédentes études

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées pour examiner les processus de compaction chimique, que ce soit sur des formations silicoclastiques ou des formations carbonatées. Néanmoins, du fait de la nature minéralogique différente du matériel, les études sur les formations silicoclastiques ne sont que peu applicables aux formations carbonatées, dont les minéraux ont leur spécificité propre. De plus, afin de faciliter l'expérimentation et l'observation, une grande partie de ces études réalisée sur les carbonates s'éloigne des conditions réelles, que ce soit par le type de matériaux utilisé (agrégats, cristaux, sable...), par la température des expériences, les conditions de pression appliquées ou par le fluide injecté.

Cependant, bien que ces études sur la compaction chimique des carbonates soient multiples et de grand intérêt, la plupart se focalisent sur un des aspects de la pression-dissolution., qui a été définie par toutes ces études comme un des mécanismes principaux de la diagenèse profonde des carbonates. Afin de modéliser au mieux en laboratoire la pression-dissolution, il est nécessaire de se rapprocher le plus possible des conditions des réservoirs (haute pression, hautes contraintes et haute température), ainsi que des conditions de circulation de fluides de différentes natures dans une roche carbonatée consolidée. Cette approche permettra alors de coupler les réactions mécaniques de la roche soumise à fortes pression / contraintes / température avec les réactions chimiques entre le fluide percolant et la roche. De plus, en utilisant une roche consolidée par une cimentation précoce mais dépourvue de ciments mésogénétiques, la modification du réseau poreux et des caractéristiques pétrophysiques de la roche pourront être étudiées.

Tableau 2. Caractéristiques des études expérimentales de pression-dissolution sur les carbonates.

Référence	Outil utilisé	Type de matériau	Pression	Température	Fluide
Baker et al. 1980	Presse triaxiale	aggrégats	4-100 MPa	22-176 °C	Saturation en eau de mer
Baud et al. 2009	Presse triaxiale	Roche consolidée	Pc=3-31MPa		sans
Croizé et al. 2010a	Presse uniaxiale	aggrégats	10-30MPa	ambiante	saturation en solution aqueuse
Croizé et al. 2010b	Micro - indenteur	Cristaux de calcite	430-830 MPa	ambiante	saturation en solution aqueuse
LeGuen et al. 2007	Presse triaxiale	Roche consolidée (carbonate)	2.2-8MPa	25-80°C	Circulation fluide + CO ₂
Liteanu and Spiers 2009	Presse uniaxiale	aggrégats	30 MPa	80°C	Saturation en solution aqueuse + CO ₂
Rutter 1972	Presse triaxiale	Roche consolidée	150 MPa	200-500°C	Saturation en eau ou sans
Xie et al. 2011	Presse triaxiale	Roche consolidée (carbonate)	17.5 MPa	ambiante	drainé
Zhang et al. 2002	Micro-oedomètre	Aggrégats de calcite	1-4 MPa	ambiante	Sans ou saturation en solution aqueuse
Zhang et al. 2010	Micro-oedomètre	Aggrégats de calcite	20-47 MPa	ambiante	Saturation en huile
Zhang and Spiers 2005a	Micro-oedomètre	Aggrégats de calcite	1-4 MPa	ambiante	Saturation en solution aqueuse + phosphates
Zhang and Spiers 2005b	Micro-oedomètre	Aggrégats de calcite	1-4 MPa	ambiante	Saturation en solution aqueuse + sels
Zubstov et al. 2004	Oedomètre	Aggrégats de calcite et halite			
Zubstov et al. 2005	Micro - indenteur	Cristaux de calcite	50 – 200 MPa	40°C	Saturation en solution aqueuse + NH ₄ Cl

Chapitre 2 :

Méthodes Expérimentales

2. Méthodes Expérimentales

Au cours de cette thèse, les activités expérimentales ont été focalisées en premier lieu sur la mise en œuvre, le développement et la validation des résultats obtenus par le biais du dispositif de percolation sous contraintes HP/HT. La principale innovation de cet outil est de pouvoir simuler les conditions de pression, contraintes, température et de circulations de fluides des réservoirs carbonatés très enfouis. La conception de ce dispositif fut le fruit d'une collaboration entre le laboratoire GeoRessources et l'entreprise Total. Sa réalisation a été faite au laboratoire LAEGO - GeoRessources. Les premiers tests effectués sur le dispositif nous ont permis d'apporter un certain nombre d'améliorations à la fois techniques et protocolaire.

Dans ce chapitre sont présentés la cellule triaxiale, qui a permis de réaliser les essais de percolation sous contraintes, les échantillons utilisés pour l'étude et leur méthode de préparation ainsi que les protocoles suivis lors des différents essais. Sont aussi présentées les différentes méthodes de caractérisation des échantillons pré et post essais et les types de mesures effectuées en cours d'expérimentation.

2.1. Objectifs

Cette thèse repose fortement sur la mise au point d'un dispositif et d'un protocole expérimental unique, permettant d'étudier les processus diagénétiques affectant un échantillon de roche naturelle dans le contexte spécifique des Deeply Buried Reservoirs (DBR). Les expériences visent plus particulièrement à étudier l'influence de la chimie des fluides diagénétiques sur le phénomène de fluage (déformation progressive sous contrainte constante au cours du temps) d'une roche réservoir carbonatée. Dans ce contexte, les caractéristiques pétrophysiques d'une roche devraient évoluer en fonction de la nature des fluides de circulation. En effet, leur composition influe directement sur les échanges fluides-roche et par conséquent sur les phénomènes de précipitation et/ou de dissolution. Les enjeux du dispositif et du protocole expérimentaux sont multiples :

- Reproduire des conditions de pression fluide, contraintes et de température aussi proches que possible des conditions des DBR.
- Injecter dans des échantillons cylindriques des fluides de natures diverses, représentant des fluides naturels.
- Suivre l'évolution des déformations mécaniques des échantillons.
- Suivre l'évolution de la chimie des fluides qui reflètent les interactions fluides-roche et les processus mis en jeu lors de la diagénèse profonde.
- Etre capable de simuler des phénomènes naturels en laboratoire, à des échelles de temps relativement longues (2 à 3 mois).

2.2. Description du Dispositif Expérimental de Percolation sous Contraintes

Les essais de percolation sous contraintes ont été réalisés grâce au dispositif représenté sur les Figures 25 et 26. Ce dispositif est constitué d'une cellule triaxiale (Fig. 25A, 26A), de deux générateurs de pression « TITAN » d'une capacité de 100 MPa chacun (Fig. 25 B. 26B), d'un système de circulation de fluides aqueux (Fig. 25C. 26C), d'un système optionnel de circulation d'hydrocarbures (Fig. 25D), d'une centrale de commande (Fig. 25E, 26D) et d'une centrale d'acquisition (Fig. 25F, 26E).

Cellule triaxiale et circuit de régulation des pressions de confinement et axiales

La cellule triaxiale utilisée est une cellule autocompensée (la pression de confinement est également appliquée sur le piston axial via une chambre d'auto-compensation) et autonome (la contrainte déviatorique est appliquée sur le piston axial via une pression d'huile dans une chambre autonome du chapeau de la cellule). Elle est présentée sur la Figure 27 A. Elle permet ainsi d'appliquer à la fois une contrainte de confinement tout autour de l'échantillon cylindrique ($P_c = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$), ainsi qu'une contrainte déviatorique ($\Delta\sigma = q = \sigma_1 - \sigma_3$) par le biais d'un piston. Ces deux systèmes de pression (confinement et axial) sont indépendants, permettant ainsi de tester différents chemins de chargement : isotrope ou déviatorique. Le dimensionnement de la cellule lui permet de supporter une contrainte de confinement maximale de 100 MPa et une contrainte déviatorique pouvant atteindre 100 MPa. La cellule se compose d'une chambre de confinement cylindrique, d'une embase inférieure fixe et d'un piston supérieur mobile placé sous une chambre du chapeau de la cellule triaxiale. La pression d'huile appliquée dans cette chambre supérieure permet la descente du piston jusqu'au contact avec l'échantillon. La cellule inclut de plus deux vannes permettant l'injection de deux types de fluide dans l'échantillon (amont/entrée), et deux vannes permettant leur extraction après circulation dans l'échantillon (aval/sortie). La cellule a été dimensionnée pour accepter des échantillons cylindriques de 38 mm de diamètre et d'élancement 2 (i.e., hauteur de 76 mm). La cellule peut tolérer des températures allant jusqu'à 150 °C. Elle est chauffée par le biais de trois colliers chauffants, contrôlés par un système de chauffe indépendant. L'utilisation de trois colliers chauffants couvrant 80% du corps de la cellule permet de s'affranchir d'un gradient vertical de température. Le système de chauffe indépendant permet de réguler manuellement la température. La présence d'huile de confinement au sein de la cellule induit cependant une inertie à prendre en compte lors de l'augmentation ou la diminution de la température. De plus, il a été remarqué la présence d'un gradient de température entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule. Ce gradient est proportionnel à la température de consigne. Il est probablement dû à une forte déperdition de chaleur du fait de la composition métallique de la cellule. Pour une température appliquée à la cellule de 100°C, une température de 80°C est mesurée via un thermocouple placé à l'intérieur de la cellule, près de l'échantillon.

Les contraintes de confinement et axiale sont appliquées par l'intermédiaire de deux générateurs de pression (de type pompe-seringue) « TITAN » (Fig. 27 C), pilotés par une centrale de commandes. Ces générateurs peuvent être pilotés sous différents chemins de contrainte. Ils sont constitués d'un piston (rotamètre) et d'une chambre de compression reliée à un capillaire, et ont une capacité de 100 MPa chacun. Ces générateurs de pression peuvent fonctionner avec différents types de fluides. Dans le cas des expériences menées, ils permettent d'injecter de l'huile dans les différentes chambres de la cellule et dans la chambre du piston supérieur. Les générateurs permettent une application linéaire des contraintes, aussi bien lors du chargement que du déchargement. Ils peuvent de plus être pilotés pour injecter l'huile soit à pression constante soit à volume constant.

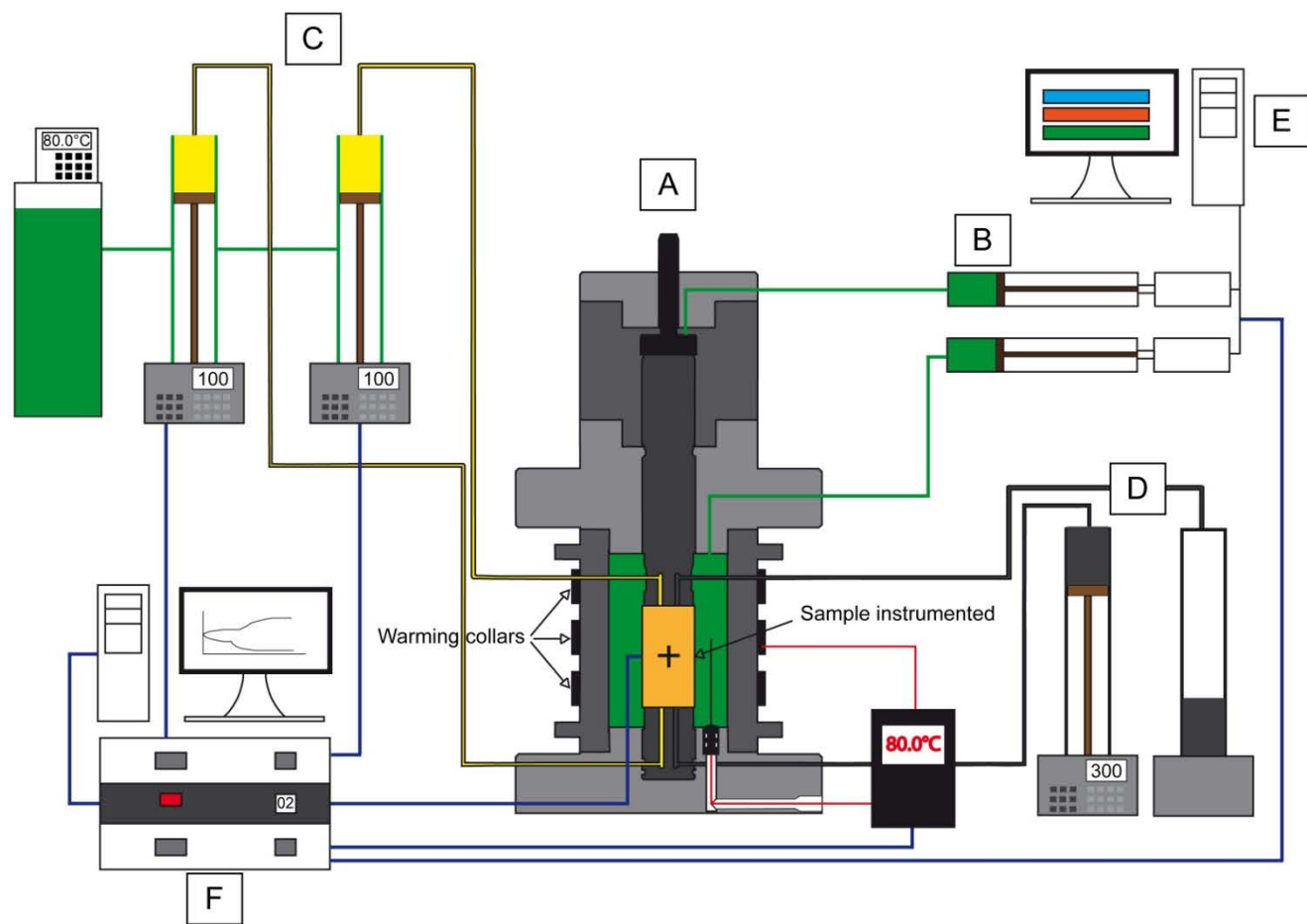


Figure 25. Schéma du dispositif de percolation sous contraintes. (A) Cellule triaxiale, (B) Générateurs de pression de confinement et de pression axiale, (C) Système de circulation de fluides aqueux, (D) Système de circulation d'hydrocarbures, (E) Station de contrôle, (F) Station d'acquisition

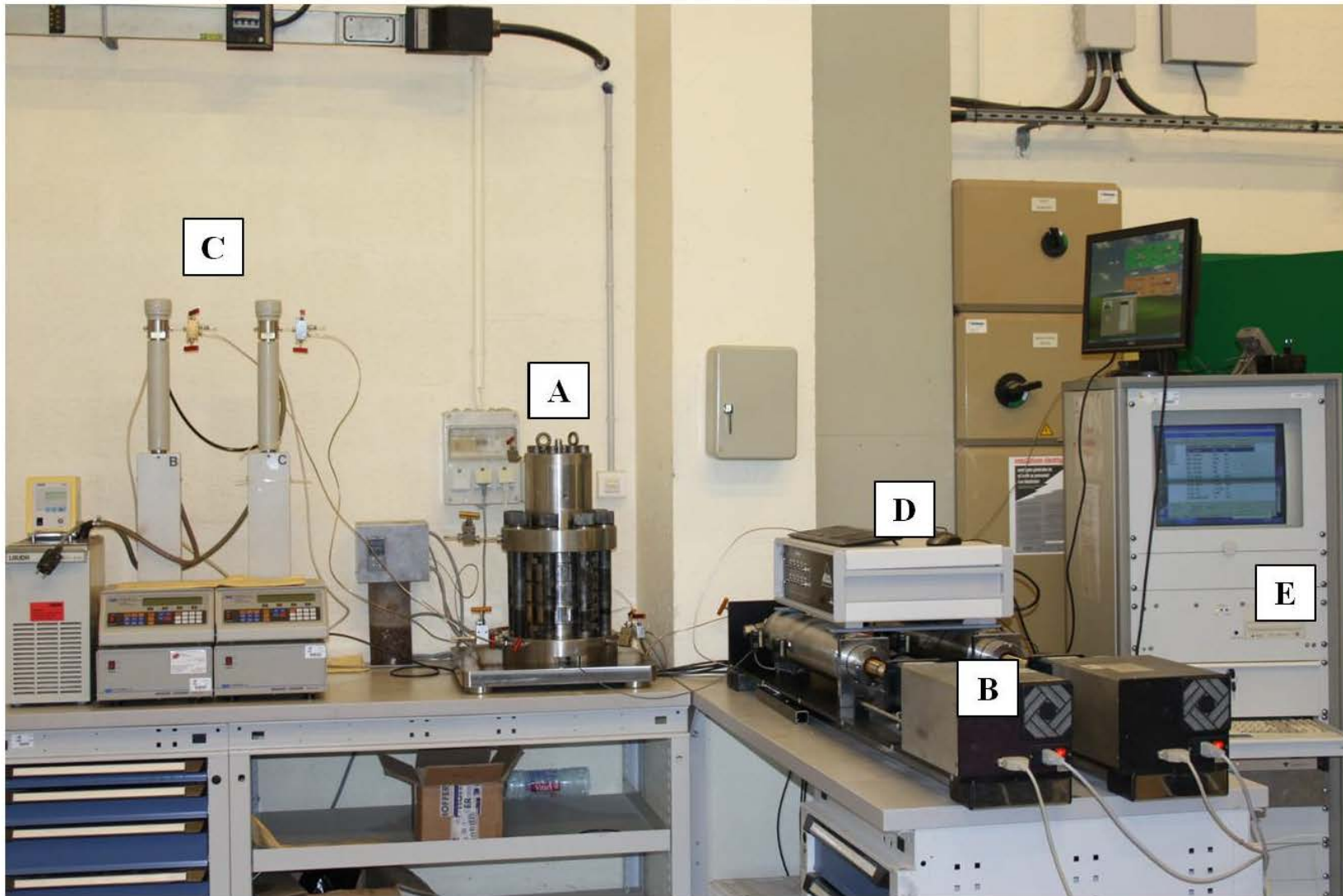


Figure 26. Schéma du dispositif de percolation sous contraintes. (A) Cellule triaxiale, (B) Générateurs de pression de confinement et de pression axiale, (C) Système de circulation de fluides aqueux, (D) Station de contrôle, (E) Station d'acquisition.



Figure 27. Photographies du dispositif de percolation sous contraintes. (A) Cellule triaxiale, (B) Système de circulation de fluides aqueux, (C) Générateurs de contrainte de confinement et de contrainte déviatorique.

Système de circulation de fluides interstitiels

Le dispositif est équipé d'un système de circulation de fluides aqueux permettant l'injection et la circulation sous pression d'un fluide interstitiel à travers l'échantillon. Ce dispositif est constitué de deux pompes seringues (générateurs de pression) de type 100 DM Teledyne Isco, présentées sur la Figure 27 B. Chaque pompe seringue a une capacité de 100 mL. Elles peuvent appliquer chacune soit une pression de fluide constante, pouvant aller jusqu'à 70 MPa, ou appliquer un flux de fluide constant, de 0.00001 à 30 mL/min. Chaque pompe seringue est équipée d'une gaine chauffante permettant la régulation de la température des fluides dans les pompes jusqu'à 200°C. Le système de chauffe de ces pompes est indépendant de celui de la cellule. La température du fluide, réglée manuellement, peut donc être différente de celle de l'échantillon lors de son injection. Ceci permet au fluide d'être, ou non, à l'équilibre thermique avec la roche lors de son injection. Une vanne, située à la sortie de la cellule triaxiale (Fig. 27 A) permet d'échantillonner le fluide ayant circulé dans l'échantillon.

Le dispositif expérimental dispose d'un système optionnel d'injection d'hydrocarbures. Il permet l'injection dans l'échantillon d'hydrocarbures liquides tout en préservant le système de circulation de fluides de toute contamination dans sa partie amont. Il est constitué d'une pompe pouvant appliquer une pression de fluide constante pouvant aller jusqu'à 30 MPa. En aval, une seringue graduée permet la récupération des hydrocarbures. Les huiles injectées peuvent être chauffées de manière extérieure, par le biais d'une plaque chauffante.

Système d'acquisition des données

Le système d'acquisition des données permet l'enregistrement en continu de diverses données : la contrainte de confinement P_c , la pression du fluide P_f , la contrainte axiale σ_1 , la température à l'intérieur de la cellule, le volume de fluide injecté ainsi que les déformations de l'échantillon. L'enregistrement de toutes ces données se fait en continu, avec une fréquence pouvant être modifiée par l'utilisateur. Ainsi, lors du fluage l'enregistrement des données se fait six fois par heure, tandis que lors de changement de conditions (chargement en pression de confinement ou augmentation de la contrainte axiale), l'enregistrement se fait deux fois par minute.

2.3. Préparation et mise en place des échantillons

Les essais de percolation de fluides sous contraintes sont réalisés sur des carottes de 38 mm de diamètre et 76 mm de longueur (élancement 2), ainsi que présenté sur la Figure 28 A. Les échantillons sont carottés dans des blocs sélectionnés comme étant représentatifs du faciès

étudié. Afin d'éviter des soucis d'hétérogénéité, les échantillons ont tous été carottés au sein d'un même bloc, avec la même orientation. Les carottes sont ensuite sciées à la scie diamantée à double lame et rectifiées, permettant de s'assurer du parallélisme des faces. Avant utilisation, les échantillons sont séchés dans une étuve régulée à 60°C pendant au moins 72h. Après séchage et avant appareillage, les dimensions de chaque carotte sont mesurées au pied à coulisse : sa longueur (L_{ech}) selon deux directions orthogonales, et son diamètre (D_{ech}) en trois endroits (milieu et chaque extrémité). De même, sa masse sèche (M_{sec}) est déterminée par pesée.

Pour tous les essais de percolation sous contraintes, les éprouvettes sont appareillées de manière similaire. Elles sont équipées de six jauges d'extensométrie d'une longueur de 10 mm, pour la mesure des déformations (Fig. 28 B). Ces jauges sont utilisées de la manière suivante : trois en position axiale et trois en position transversale, comme montré schématiquement sur la Figure 29. Ces jauges sont toutes localisées à mi-hauteur de l'éprouvette (Fig. 29). L'utilisation de trois jauges dans chaque direction permet de lisser les effets dus à l'hétérogénéité du matériau utilisé, ainsi que de pallier la perte éventuelle d'une des jauges, fréquente lors d'essais de longue durée à fortes température et pressions de confinement.

Afin de prévenir le risque de perçage des jauges d'extensométrie ou de la jaquette, les carottes sont poncées avant le positionnement des jauges, et à l'emplacement de celles-ci est appliquée une sous couche de résine, permettant une surface de contact lisse et étanche. Une fois les jauges collées sur la sous-couche de résine, celles-ci sont équipées de câbles électriques. Après le câblage, les jauges sont recouvertes de résine à la surface aussi lisse que possible, afin d'éviter de percer la jaquette lors de l'essai.

Afin de préserver l'échantillon d'une contamination par le fluide de confinement, les carottes sont introduites dans une jaquette en Viton. Ce matériau a été choisi pour sa capacité à supporter les hautes températures et les fortes pressions. Au vu des pressions élevées auxquelles sont réalisés les essais, l'épaisseur sélectionnée de la jaquette est de 2 mm, les jaquettes de moindre épaisseur étant régulièrement percées lors des augmentations de pression de confinement. Les câbles soudés sur les jauges de l'éprouvette sont passés au travers de la jaquette en trois endroits (Fig. 28 C), et une épaisse couche de silicone recouvre ce passage des fils (Fig. 28 D), afin de bien étanchéifier l'échantillon. Après appareillage, les carottes sont conservées à l'étuve régulée à 60°C avant d'être montées dans la cellule triaxiale.

Une fois l'échantillon appareillé et sec, il est alors monté dans la cellule. La carotte est mise en place sur l'embase inférieure (Fig. 28 D). Deux disques métalliques perforés, d'une épaisseur de 15 mm, sont placés entre les contacts de l'éprouvette et l'embase inférieure et le piston supérieur afin de permettre une injection homogène du fluide sur toute la surface de contact. Une fois l'éprouvette bien positionnée sur l'embase, le corps de la cellule est monté autour (Fig. 30 A). Après ajustement du corps de la cellule, l'huile de confinement, à température ambiante, est déversée entre l'éprouvette et l'intérieur du corps de cellule (Fig. 30 B). La partie supérieure de la cellule est ensuite ajustée sur le corps, et la cellule est fermée au moyen de huit vérins haute résistance (Fig. 30 C).

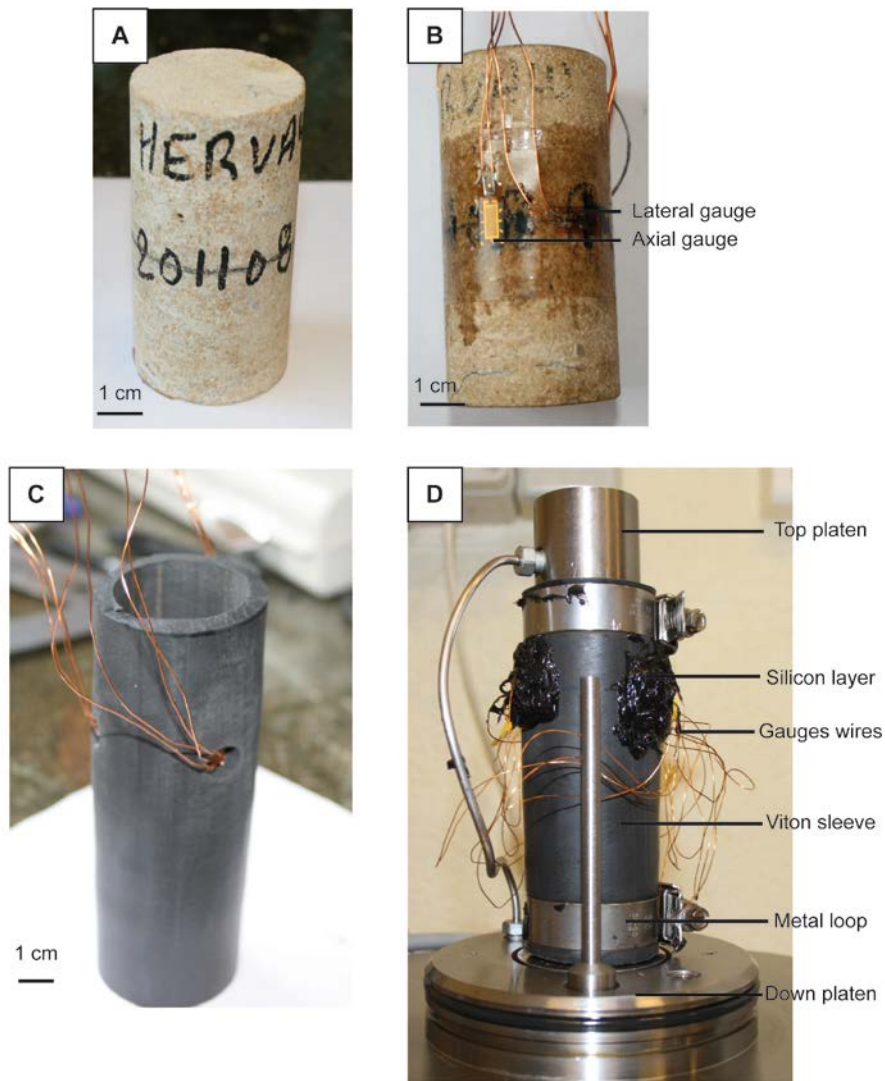


Figure 28. Photographies légendées de l'échantillon non équipé (A) et équipé des jauges axiales et latérales (B), de la membrane en Viton (C), et de l'échantillon totalement équipé et monté sur l'embase inférieure de la cellule (D).

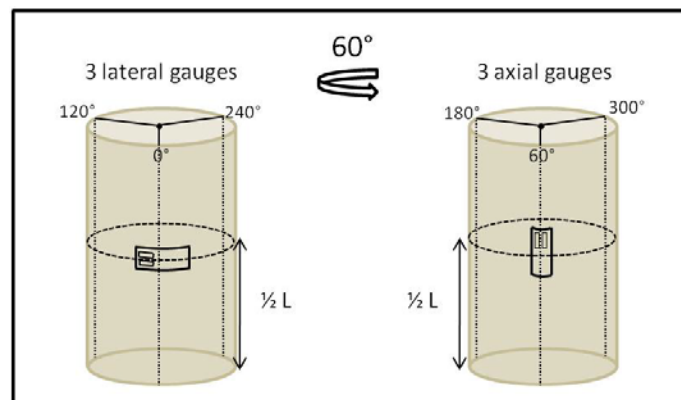


Figure 29. Schéma de disposition des jauges axiales et latérales sur une éprouvette.

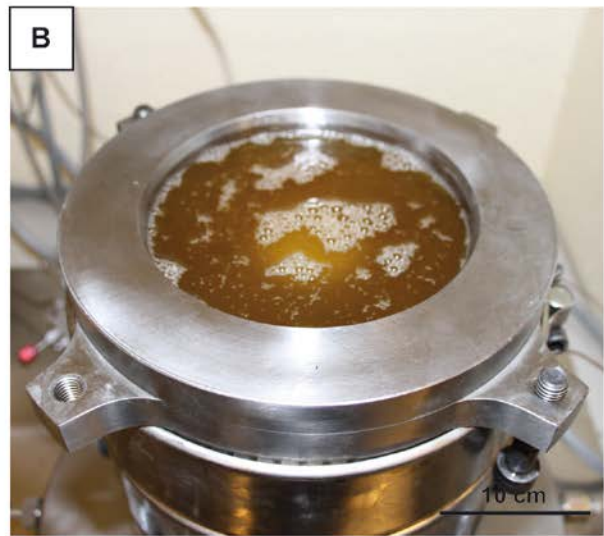
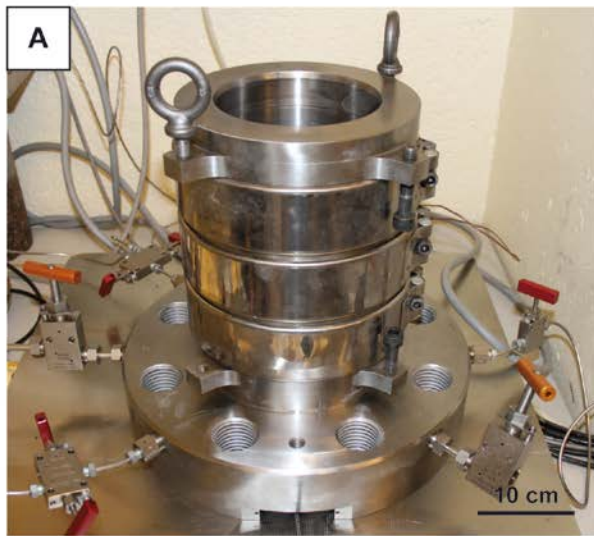


Figure 30. Photographies des étapes de montage de la cellule. (A) Montage du corps de la cellule, (B) remplissage par de l'huile de confinement, (C) mise en place du chapeau de la cellule et ajustement avec ses vérins.

2.4. Protocole expérimental

Au cours de ce travail de thèse, toutes les expériences ont été réalisées à des conditions de pression de fluide, contraintes et température représentatives des DBR, ou s'en rapprochant le plus possible dans le cadre d'expériences en laboratoire. Ces dernières n'ayant pas pour objectif de reproduire les conditions P-T-contraintes d'un réservoir spécifique, des valeurs moyennes ont été utilisées. Afin que toutes les expériences soient comparables entre elles, les mêmes conditions Pression/contraintes/Température maximales ont été utilisées au cours de toutes les expériences. Ces conditions sont une contrainte de confinement P_c de 60 MPa, un déviateur de contraintes maximal $\Delta\sigma_{max} = q_{max}$ de 40 MPa (et donc une contrainte axiale maximale $\sigma_{l_{max}} = P_c + q_{max} = 100$ MPa) et une pression fluide de 30 MPa. En effet, il est communément admis que la contrainte principale dans les bassins sédimentaires est la contrainte verticale σ_v (Holbrook, 1999). De plus, la contrainte verticale maximale utilisée dans toutes les expériences ($\sigma_l = 100$ MPa) a été choisie pour correspondre à un enfouissement moyen de 4500 m, soit dans le domaine des DBR tels que les bassins en Mer du Nord (Holbrook, 1999), en Aquitaine (Bell et Caillet, 1994), du Saint Laurent (Konstantinovskaya et al., 2012) et de Cuu Long (Binh et al., 2007). Nous avons également supposé l'absence de contrainte horizontale préférentielle ($\sigma_2 = \sigma_H = \sigma_3 = \sigma_h$) et que cette contrainte horizontale est inférieure à la contrainte verticale. Bien que moins de données soient disponibles sur les valeurs des contraintes horizontales, un rapport de 0.6 entre contrainte horizontale et contrainte verticale a été établi, sur la base des valeurs reportées par Binh et al (2007) dans l'étude du bassin de Cuu Long et de Bell et Caillet (1994) dans leur étude du Bassin Aquitain. Ainsi la contrainte de confinement a été fixée à 60 MPa, afin de respecter ce rapport entre contrainte verticale et contrainte horizontale.

Toutes les expériences (essais de fluage triaxial multi-paliers), après montage de la cellule, présentent un protocole expérimental de base similaire. Ce protocole est décrit ci-dessous :

- Augmentation de la température de la cellule, de 20°C à 100°C (80°C à l'intérieur de la cellule) suivie de 4 à 7 jours de stabilisation des déformations
- Augmentation de la contrainte de confinement, de 0 à 60 MPa à une vitesse de chargement de 0.25 MPa.min⁻¹. Cette augmentation se fait avec un cycle de demi-décharge (0 MPa – 60 MPa – 30 MPa – 60 MPa) afin de déterminer le module d'incompressibilité du matériau. Cette augmentation est suivie d'une période de stabilisation des déformations d'environ 7 jours.
- Mise en saturation de l'échantillon par le fluide interstitiel
- Application de la pression interstitielle ($P_f = 30$ MPa)
- Mise en circulation du fluide interstitiel
- Application de la contrainte déviatorique $\Delta\sigma$ en quatre paliers de 10 MPa chacun ou deux paliers de 20 MPa chacun, à une vitesse de 0.25 MPa.min⁻¹. Chaque palier intermédiaire est suivi d'une période de fluage de 10 jours environ, le dernier palier de fluage pouvant représenter une durée allant jusqu'à 30 jours

A la fin de chaque expérience, un protocole expérimental est suivi afin d'éviter la fracturation de l'échantillon :

- Diminution de la contrainte déviatorique de sa valeur maximale 40 MPa à 0 MPa à une vitesse de 0.5 MPa.min^{-1} .
- Arrêt de la pression interstitielle et de l'injection de fluide
- Diminution de la contrainte de confinement de 60 MPa à 0 MPa, à une vitesse de 0.5 MPa.min^{-1} .
- Diminution de la température de la cellule de 100°C à 20°C .

Ce protocole nous a permis de récupérer des échantillons post-expérience dont l'intégrité a été respectée.

Les premières expériences réalisées avec le dispositif de percolation sous contraintes ont subi un protocole d'application de la contrainte déviatorique maximale ($\Delta\sigma = 40 \text{ MPa}$) en quatre paliers de 10 MPa chacun. Les expériences suivantes ont quant à elles été réalisées en appliquant la même contrainte déviatorique maximale ($\Delta\sigma = 40 \text{ MPa}$) mais en deux paliers de 20 MPa chacun, afin de réduire le temps de chaque expérience. Afin de savoir si le chemin de contraintes a joué un rôle important dans la déformation de l'échantillon, deux expériences peuvent être comparées. Elles ont toutes les deux été réalisées dans des conditions similaires (température, pression de confinement, type de fluide, contrainte déviatorique maximale), et ne diffèrent que par le chemin de contraintes emprunté : dans la première expérience la contrainte déviatorique maximale est appliquée en quatre paliers, et seulement en deux paliers pour la seconde expérience.

Des essais à court terme de compression uniaxiale ($P_f = 0 \text{ MPa}$, $P_c = 0 \text{ MPa}$) et triaxiale ($P_f = 1 \text{ MPa}$, $P_c = 7, 15 \text{ et } 31 \text{ MPa}$) en condition drainée ont également été réalisés dans le but de caractériser les propriétés intrinsèques du matériau étudié (seuil d'élasticité, résistance maximale à la compression). Ces essais de compression instantanés ont également été réalisés à $T = 80^\circ\text{C}$. Les chargements de ces essais instantanés et les chargements des essais de fluage triaxial multi-paliers ont été réalisés à la même vitesse ($0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$). La déformation des échantillons est mesurée avec des jauges de déformation extensométriques et la déformation axiale a également été mesurée avec un capteur LVDT externe qui permet de caractériser le comportement post-pic. Il est important de souligner que la perméabilité relativement élevée du matériau testé ($25 \text{ mD} = 2.5 \times 10^{-14} \text{ .m}^2$) permet de conserver les conditions drainées (i.e., pression de pore constante) au cours des essais de compression triaxiale à court terme et des essais de fluage triaxial multi-paliers.

Le Tableau 3 récapitule les différentes expériences et leurs conditions expérimentales.

Tableau 3. Conditions expérimentales des différentes expériences

Expérience	Contrainte de confinement	Contrainte déviatorique maximum	Nombre de paliers	Pression fluide	Conditions de fluide	Type de fluide	Température
Expérience I	60 MPa	40 MPa	4	30 MPa	Saturé	fluide météorique	80°C
Expérience II	60 MPa	40 MPa	4	30 MPa	Circuit ouvert	fluide météorique	80°C
Expérience III	60 MPa	40 MPa	2	30 MPa	Circuit ouvert	fluide météorique	80°C
Expérience IV	60 MPa	40 MPa	2	30 MPa	Circuit ouvert	fluide météorique + phosphates	80°C
Expérience V	60 MPa	40 MPa	2	30 MPa	Saturation puis Circuit ouvert	HC + fluide météorique	80°C
Expérience VI	60 MPa	40 MPa	2	30 MPa	Circuit ouvert puis Saturation	fluide météorique + HC	80°C
Expérience VII	60 MPa	40 MPa	2	30 MPa	Circuit ouvert	saumure	80°C

2.5. Mesures en cours d'essai

2.5.1. Mesure des déformations

Les processus de déformation étudiés au cours des expériences sont des processus relativement lents, induisant de faibles déformations de l'ordre du pourcentage de la longueur initiale de l'échantillon (i.e., moins d'un millimètre) sur plusieurs semaines d'expérience. Au cours des expériences, les déformations axiales et latérales des échantillons sont mesurées en continu. Les mesures sont effectuées par le biais de capteurs internes (extensomètres) couramment utilisés en mécanique des roches : des jauges de déformations directement collées sur l'échantillon. L'utilisation de capteurs de déformation internes est recommandée dans le cas d'essais triaxiaux. En effet ils apportent une information sur les déformations locales de l'échantillon (Baud et al., 2000 ; Vajdova et al., 2004 ; Fortin et al., 2005). De plus ils permettent de mesurer de faibles déformations.

Les extensomètres mesurent les déformations $\epsilon_{ax} = \epsilon_1$ et $\epsilon_{lat} = \epsilon_2 = \epsilon_3$ (en condition axisymétrique) de l'échantillon, c'est-à-dire la variation de longueur et de circonférence de l'échantillon par rapport à ses dimensions initiales.

2.5.2. Mesure des perméabilités

L'écoulement d'un fluide au travers d'une roche poreuse dépend à la fois de la viscosité de ce fluide mais aussi de la perméabilité de la roche. Cette perméabilité est une grandeur intrinsèque à chaque formation rocheuse. Plus une roche est perméable, plus le fluide s'écoulera rapidement au travers de celle-ci.

Au cours des différentes expériences, la perméabilité des échantillons testés a pu être mesurée. En effet, la quantité de fluide percolant étant connue en continu, ainsi que les pressions amont et aval, la perméabilité de l'échantillon peut être estimée.

La perméabilité au liquide est calculée à partir de la loi de Darcy (1856) par l'équation 10 :

$$\text{(Equation 10)} \quad k = \frac{Q \times \mu \times L}{(P_i - P_f) \times S}$$

Avec :

k = Perméabilité intrinsèque

Q = débit mesuré ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

μ = viscosité du fluide (Pa.s)

L = longueur de l'éprouvette (m)

P_i = pression d'injection

P_f = pression aval

S = surface d'injection (m^2) : surface de l'éprouvette.

La perméabilité de l'échantillon est calculée lors de tous les paliers de fluage. Un délai de plusieurs jours est observé après chaque palier d'augmentation de contrainte axiale avant que la perméabilité ne soit calculée. Ce délai permet d'attendre la stabilisation des déformations dues à l'augmentation de contrainte. La durée de ce délai est déterminée par la stabilisation des valeurs, et est en général d'une heure environ.

2.5.3. Caractérisation des fluides

Un des objectifs de ces expériences était d'établir un protocole permettant de suivre à la fois les déformations de l'échantillon mais aussi l'évolution des interactions chimiques entre le fluide et la roche. Pour cela, au cours des expériences, le fluide est échantillonné puis analysé. Lors de chaque expérience avec circulation de fluide, ce dernier est échantillonné à intervalles réguliers et les échantillons fluides sont conservés dans des piluliers hermétiques de taille adaptée (piluliers de 2 mL), sans ciel de gaz. Ces piluliers sont ouverts sous atmosphère contrôlée, en boîte à gants, pour éviter toute contamination ultérieure par le CO_2 atmosphérique.

2.5.3.1. Analyse du pH

La mesure du pH in situ au cours des expériences aurait permis d'apporter de nombreuses informations quant à la compréhension des réactions chimiques ayant pris place lors de la circulation des fluides au sein de l'échantillon. Compte tenu des contraintes techniques de l'appareillage, la mesure du pH ne peut se faire uniquement qu'au niveau du fluide de sortie. Après échantillonnage du fluide, le pH est mesuré à température ambiante par le biais d'une sonde pH combinée.

2.5.3.2. Analyse par La-ICP-MS

Des analyses de composition chimique ont été effectuées sur tous les fluides de sortie par le biais d'un appareillage La-ICP- MS. Ce système d'analyse a été choisi pour son adaptation aux faibles quantités de fluide disponible pour chaque analyse (~ 2 mL). L'analyse par La-

ICP-MS se fait sur quelques μL de solution, permettant d'utiliser le reste de l'échantillon pour d'autres techniques analytiques.

Les analyses sont effectuées sur un Laser ICP-MS, constitué d'un laser excimer GeoLas, équipé d'un microscope et d'un quadrupole Agilent 7500c. Les caractéristiques du système utilisé sont développées dans les publications de Leisen et al. (2012a ; 2012b).

Les limites de détection et de quantification varient en fonction des éléments à analyser et de leur concentration dans le fluide. Les analyses se font par le biais de capillaires de silice pure, de diamètre interne 320 μm . Les solutions à analyser sont introduites dans ces capillaires, lesquels sont ensuite bombardés par un laser qui ionise l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. La quantification des éléments se fait par le biais de l'analyse de solutions de calibration, de composition connue. Ces solutions de calibrations sont analysées une fois en début de séance d'analyse des fluides, et une fois à la fin de cette même séance, afin de limiter l'erreur de précision des mesures.

Pour les expériences, les différents éléments analysés sont le calcium [Ca^{2+}], le magnésium [Mg^{2+}] et le fer total [Fe_{tot}].

2.5.3.3. Analyse par chromatographie ionique

Afin d'obtenir des analyses chimiques complémentaires, notamment l'analyse des ions carbonates, des phosphates et des chlorures, des analyses par chromatographie ionique ont également été effectuées.

La chromatographie ionique repose sur la séparation des ions sur la base de leur taille et de leur charge. La mesure de la conductivité électrique permet une détection des entités ioniques. Le module de suppression chimique permet de réguler et d'optimiser le signal étudié.

Ces analyses par chromatographie ionique ont été réalisées au laboratoire LCPME (Villers les Nancy), sur un système Metrohn 882 Compact IC plus, équipé d'un module de suppression chimique et d'un détecteur de conductivité.

Ces analyses se réalisant sur des quantités minimales de 5 mL, des dissolutions des échantillons fluides à l'eau pure ont dû être effectuées.

2.6. Analyses post-expérience sur les échantillons testés

La comparaison des analyses avant et après expérience permet de caractériser, localiser et éventuellement quantifier les processus ayant affecté l'échantillon au cours d'une expérience.

2.6.1. Composition des roches par ICP-OES et ICP-MS

Une des méthodes permettant d'obtenir la composition chimique d'échantillons est la spectrométrie par torche à plasma (Inductively Coupled Plasma). Cette méthode permet de quantifier rapidement et simultanément la plupart des éléments. Les éléments majeurs sont analysés par Spectrométrie d'émission optique ICP – OES (Optical Emission Spectrometry), et les éléments traces sont quant à eux analysés par le biais d'une spectrométrie de masse ICP - MS (Mass Spectrometry).

La méthode de la spectrométrie par torche à Plasma consiste en l'ionisation de l'échantillon, à très haute température et en présence d'un plasma d'argon. Les particules constitutives de l'échantillon doivent être d'une taille inférieure au micromètre afin de pouvoir être analysées. Dans le cas de l'analyse par ICP – OES, les électrons des atomes ionisés émettent, en retournant à leur état fondamental, un photon dont la longueur d'onde et l'intensité sont caractéristiques de l'élément. Une analyse chromatographique de la lumière émise et une comparaison avec des standards permettent de déterminer les éléments.

La méthode de l'analyse par ICP – MS repose sur le fait que des ions peuvent être différenciés sous l'action d'un champ électromagnétique par leurs vitesses, qui dépend de leurs charges électriques et de leurs masses atomiques.

Pour ce type d'analyse, les échantillons sont broyés finement à l'aide d'un porphyriseur afin d'atteindre une taille de particules analysable. La précision des analyses dépend à la fois de la nature des éléments et de leur quantité.

2.6.2. Nano-tomographie calculée aux rayons X

Afin de caractériser les modifications pétrophysiques des échantillons après expérience, des mesures au nano-tomographe à rayons X ont été effectuées. Cette méthode est non destructive et permet l'observation à l'intérieur d'un échantillon en conservant son intégrité (Flannery et al., 1987). Le tomographe permet de numériser en trois dimensions un objet, permettant ainsi la réalisation de coupes à des endroits souhaités au sein de l'échantillon.

Les mesures au nano-tomographe ont été réalisées sur un appareil Nanotom 180 kV Phoenix GE, au laboratoire Géoressources. La méthode consiste à placer sur un support l'échantillon à étudier, qui va effectuer une rotation de 360°. Pendant la rotation de l'échantillon, une source à rayons X émet en continu. Les rayons X traversent l'échantillon avant d'être collectées par un détecteur. L'atténuation des rayons X mesurée par cet appareil dépend de l'épaisseur du matériel étudié, mais également de sa densité. Un objet dense et/ou épais présente une atténuation plus importante qu'un objet mince et/ou peu dense. Une fois l'acquisition des données achevée, la reconstruction en trois dimensions de l'échantillon peut être réalisée avec

l'aide du logiciel Datos – Rec (1.2.0.22 v). Après reconstruction 3D, des coupes peuvent être effectuées selon les différents axes de l'échantillon.

Les échantillons expérimentaux étant de grande taille (76 mm de longueur et 38 mm de diamètre), la résolution n'a pu être descendue en dessous de 38 µm. Une telle résolution implique que les modifications ayant affecté l'échantillon au cours de l'expérience ne peuvent être perçues en deçà de cette limite de résolution. Afin de voir des modifications entre l'échantillon avant et après expérience au microtomographe, il est donc nécessaire que celles-ci soient de grande ampleur. Pour pallier ce problème de résolution, il faudrait analyser des échantillons de plus petite taille. Dans ce cas, il serait nécessaire de prélever un échantillon de quelques mm au sein de la carotte après expérience. Néanmoins cette solution est difficilement envisageable car le matériau de base présente des hétérogénéités de composition et un prélèvement ne serait pas forcément représentatif de l'ensemble de la carotte.

2.6.3. Porosimétrie

La technique de porosimétrie par intrusion de mercure permet de quantifier la porosité connectée et d'obtenir la distribution des rayons d'accès aux pores (i.e., spectre poreux). C'est une technique couramment utilisée pour la caractérisation pétrophysique des roches. Ainsi, au travers de l'analyse de la géométrie du réseau poreux, il est possible d'avoir une approche qualitative de la porosité. La technique consiste à établir le vide dans un échantillon de petite taille (environ 1 cm³) et d'injecter du mercure en deux fois. La première injection permet d'obtenir la porosité totale ouverte au mercure n_{hg} . La seconde injection permet quant à elle d'obtenir la porosité libre. La porosité piégée est alors déduite de ces deux valeurs obtenues. Le principe de la méthode de porosimétrie mercure est basé sur l'application d'une pression de mercure, fluide non mouillant. La pression P appliquée au mercure lui permet d'envahir les pores. Au travers de la loi de Laplace, pour une pression donnée, le rayon r d'accès au pore peut être déterminé par l'équation 11:

$$(Eq. 11) \quad P = \frac{(2\sigma \cdot \cos \theta)}{r}$$

Avec $\sigma = 0.484 \text{ N.m}^{-1}$, tension superficielle du mercure ; et $\theta = 141^\circ$, angle de mouillabilité du mercure sur une surface solide.

A la fin de chaque expérience de fluage, deux cubes de 1 cm de côté ont été prélevés dans les carottes. Cette double analyse en porosimétrie mercure permet de vérifier la reproductibilité des résultats et de s'affranchir au mieux de l'hétérogénéité du matériau. Les mesures de porosimétrie mercure sont réalisées à la plate forme de mécanique des roches du laboratoire GeoRessources, sur un appareil Micromeritics.

La porosité totale (porosité connectée + porosité non connectée) des échantillons est obtenue grâce à l'équation suivante :

$$(Eq. 12) \quad nt = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}$$

Avec n_t la porosité totale, ρ_d la masse volumique sèche du matériau, ρ_s la masse volumique du squelette solide.

La méthode de pycnométrie à l'hélium permet de déterminer la masse volumique du squelette solide. Pour cela, l'appareil détermine le volume d'une poudre très fine de l'échantillon. La masse de celui-ci ayant été préalablement déterminée par pesée, il est alors possible d'en déduire sa masse volumique.

2.6.4. Observations en microscopie optique en cathodoluminescence (CL)

Lorsque un atome est bombardé sous vide par un faisceau d'électrons, il peut être plus ou moins excité, et émettre différents rayonnements selon sa nature et l'intensité du faisceau. C'est ainsi que des rayons X, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés ou encore des photons peuvent être émis. Lorsque ces derniers sont dans le domaine du visible, il s'agit de cathodoluminescence.

Dans le cadre de l'étude des carbonates, deux atomes semblent jouer un rôle prépondérant quant à l'intensité de la CL. Le manganèse (Mn) a un effet d'activateur, et le fer (Fe) d'inhibiteur important (Boggs et Krinsley, 2006 ; Haberman et al., 1998 ; Richter et al., 2003 ; Mason et Mariano, 1990). Une faible variation du rapport de Fe/Mn pourra donc induire une différence de cathodoluminescence (Fig. 31).

La calcite et la dolomite sont aisément différenciables en cathodoluminescence, de même que les différents ciments, en fonction du rapport Fe/Mn de leur composition.

On peut ainsi différencier les divers ciments calcitiques et étudier leur relation dans l'histoire de la diagenèse de la roche, pour compléter les études en microscopie optique classique. Pour pouvoir observer une roche en cathodoluminescence, les lames minces doivent être non couvertes et polies.

Le type d'instrument utilisé dans cette étude est un système de cathodoluminescence à cathode froide CL8200 Mk4. Dans ce type de système, les électrons sont générés par une décharge électrique entre deux électrodes sous basse pression de gaz (Marshall 1988 ; Rémond et al. 1992 ; Pagel et al. 2000). Les conditions d'utilisation sont un voltage de 15 ± 0.5 kV et 500 ± 10 μ A.

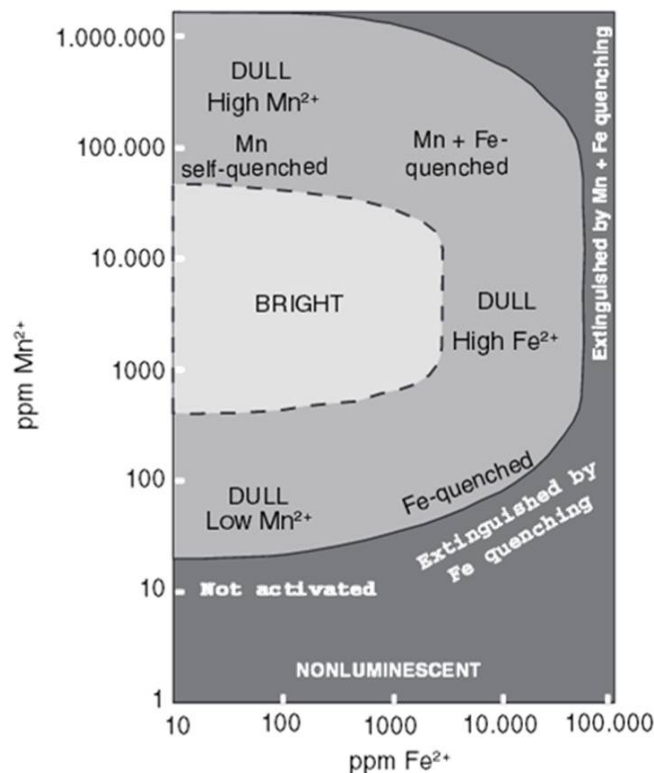


Figure 31. Relation entre l'intensité de la luminescence dans la calcite et la dolomite et les teneurs en Mn^{2+} et Fe^{2+} (d'après Boggs et Krinsley, 2006)

2.6.5. Observations en microscopie électronique à balayage MEB

Afin d'observer les échantillons à l'échelle du nanomètre, la technique de microscopie électronique à balayage est utilisée. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons primaires, focalisés par le biais de lentilles magnétiques, est projeté sur l'échantillon préalablement métallisé au carbone ou à l'or. L'échantillon génère alors des électrons secondaires (Secondary electrons SE) de faible énergie, des électrons rétrodiffusés (back scattered electrons BSE) d'énergie plus élevée, ainsi que des rayons X. Un détecteur reçoit et amplifie ce signal. Les électrons secondaires, provenant des couches superficielles, renseignent sur la morphologie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés permettent de renseigner sur les contrastes chimiques des différentes phases de l'échantillon et donc de mesurer son homogénéité chimique. L'analyse des rayons X permet quant à elle d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la chimie de l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, deux grands types d'échantillons ont été analysés au MEB : des lames épaisses ainsi que des « cassures fraîches ». Ces deux types d'échantillons sont complémentaires : les analyses sur lame épaisse permettent de s'affranchir de la topographie de l'échantillon et d'avoir une vision de la répartition qualitative des différents minéraux. Les analyses sur cassure fraîche permettent quant à elles de visualiser la topographie et la morphologie des cristaux constitutifs de l'échantillon et ainsi d'identifier les événements de

dissolution ou de précipitations minérales entre un échantillon initial et un échantillon après expérimentation.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un modèle HITACHI S-4800 avec effet de champ. Les deux modes SE et BSE ont été utilisés pour caractériser au mieux les échantillons.

2.7. Matériaux utilisés

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre des projets DBR (Deeply Buried Reservoirs), financé par l'entreprise Total. L'objectif principal de ces projets est de comprendre et mieux caractériser les processus agissant durant la diagenèse très profonde des réservoirs carbonatés. Dans le cadre de ces projets, et afin d'être dans les conditions les plus proches d'un réservoir naturel avant enfouissement, le choix a été fait de travailler sur des échantillons ayant subi uniquement une diagénèse précoce. Pour des raisons évidentes de comparaison, la même roche a été utilisée pour toutes les expériences. Ainsi notre choix s'est porté sur la formation de l'Oolithe Blanche, dont les échantillons ont été fournis par Total dans le cadre du projet DBR. Sa porosité (~20%) ainsi que sa perméabilité (~ 25 mD) en font une formation de réservoir naturel.

2.7.1. Généralités

Les échantillons de la formation de l'Oolithe Blanche utilisés expérimentalement ont été prélevés dans la carrière de Massangis, localisée en Bourgogne, dans le département de l'Yonne (cf. Fig. 32), d'où leur appellation locale de calcaire de Massangis (Fig. 33). En effet, la formation de l'Oolithe Blanche est présente en subsurface au centre du Bassin de Paris et à l'affleurement sur les bordures, notamment en Bourgogne, sur la bordure Sud Est. L'Oolithe Blanche est une formation carbonatée d'âge Bathonien (Jurassique moyen) (Brigaud et al. 2009). La formation présente plusieurs faciès en fonction de la proportion relative d'oolithes et de bioclastes qui la constituent. Le faciès utilisé dans le cadre de cette étude correspond à un grainstone/packstone bioclastique et légèrement oolithique.

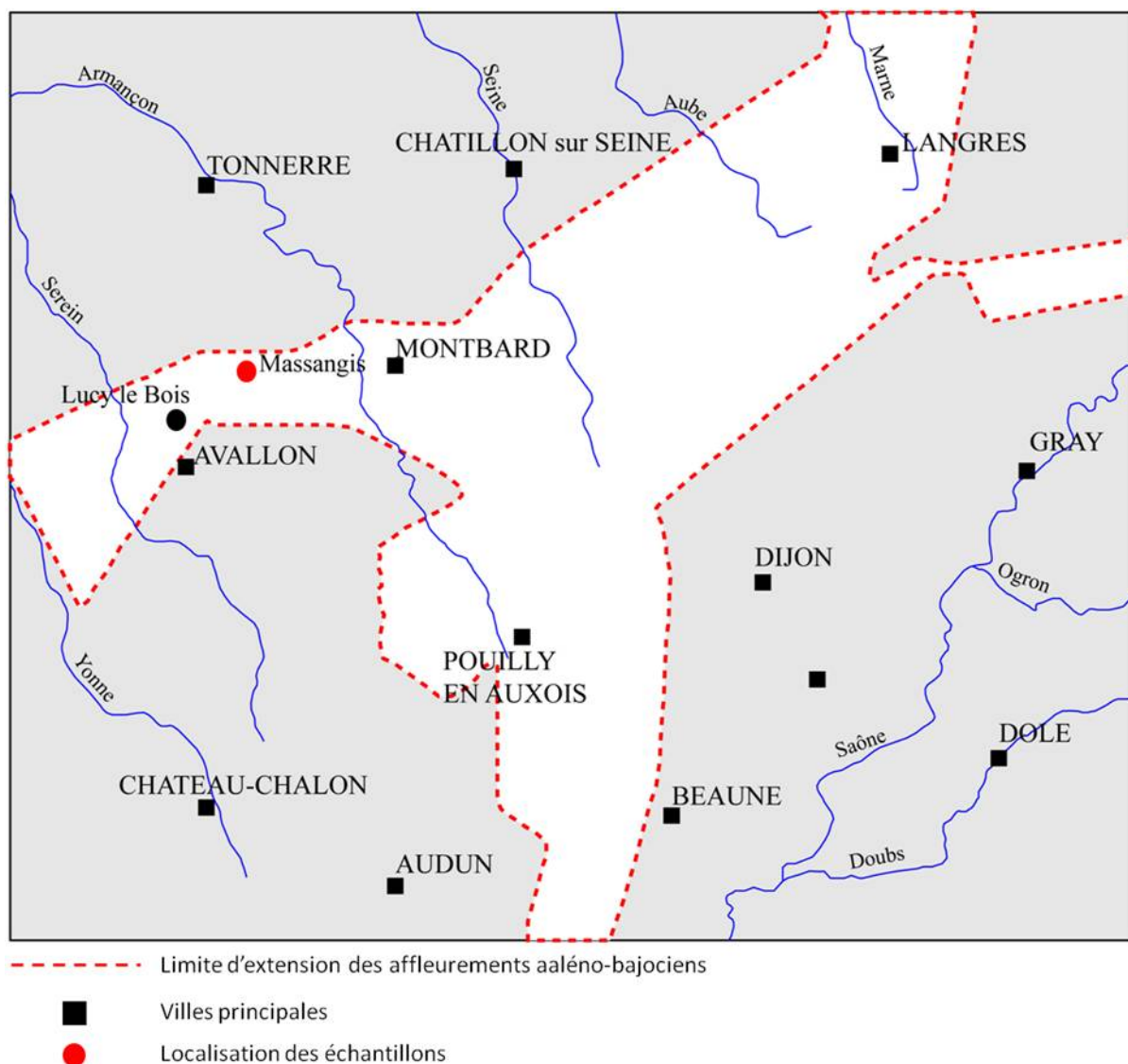


Figure 32. Localisation géographique de la carrière de Massangis

2.7.2. Stratigraphie et contexte de dépôt

Au cours du Bathonien (Jurassique moyen), une rampe carbonatée progradante à la fois vers le sud ouest et le nord est et délimitant un système de lagon centré sur le secteur de Chaumont, s'est déposée dans l'est du Bassin de Paris (Purser 1975, 1989 ; Brigaud et al. 2009). Un de ces faciès de dépôt est un shoal oolithique, faciès auquel appartient la formation de l'Oolithe Blanche. Celle-ci a fait l'objet d'études de la part de Purser (1975 ; 1989) et plus récemment, Badinier (2007) et Casteleyn (2010 ; 2011). L'Oolithe Blanche est une formation presque exclusivement à texture grainstone qui montre une grande variété de faciès (Purser, 1989). Les carrières de Bourgogne (dont la carrière de Massangis) permettent d'observer l'évolution verticale et latérale des faciès au sein de l'Oolithe Blanche (Casteleyn, 2011). Trois faciès majeurs peuvent être retrouvés au niveau de ces carrières bourguignonnes (Casteleyn et al. 2010) :

- Faciès tidal (tide dominated)
- Faciès de shoal oolithique à mégarides (oolitic shoal facies)
- Facies de dunes hydrauliques

Ces trois faciès correspondent à différents environnements et énergies de dépôts liés à une barrière oolithique : l'hydrodynamisme était croissant depuis les faciès tidaux jusqu'aux faciès de dunes hydrauliques en passant par les faciès de shoal.



Figure 33. Panorama de la carrière de Massangis

Au niveau de la carrière de Massangis, on retrouve le sommet de la formation de l'Oolithe Blanche qui ne présente que deux de ces faciès : le faciès tidal et le faciès à grands obliques de dune hydraulique (Fig. 34). Au dessus de la formation de l'Oolithe Blanche s'est déposée la formation du Comblanchien, appartenant au Bathonien supérieur (Fig. 34). Les échantillons utilisés dans cette thèse appartiennent au faciès de dunes hydrauliques de l'Oolithe Blanche.

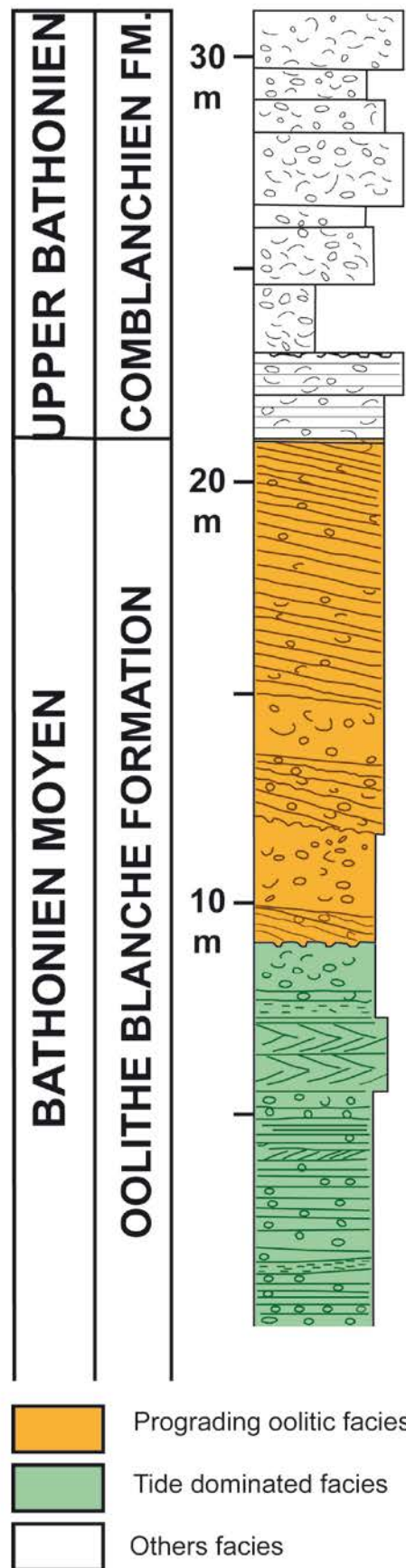


Figure 34. Stratigraphie de la formation de l'Oolithe Blanche au niveau de la carrière de Massangis. Modifié d'après Casteleyn et al. (2010).

2.7.3. Composition des échantillons

Le faciès de l'Oolithe Blanche, utilisé sous la dénomination de « calcaire de Massangis », est, d'un point de vue textural, constitué de trois types d'éléments majeurs : des bioclastes, des pellets ainsi que des ooïdes (Fig.35). Ces composants majeurs sont liés par des ponts micritiques (CaCO_3) d'origine probablement microbienne (Fig. 35), avec la présence parfois de quelques cristaux de sparite dans la macroporosité. Les ciments micritiques ne comblent qu'une partie de la porosité primaire qui n'a pas été ensuite comblée par des ciments. Des ciments syntaxiaux peuvent apparaître en continuité de fragments d'échinodermes (Fig. 35). Les ooïdes et les pellets sont tous deux des structures globalement sphériques. Cependant, alors que les ooïdes ont une structure interne s'organisant en lamelles concentriques de micrite autour d'un nucleus (fragment de bioclaste ou autre débris détritique), les pellets, (constitués de micrite) sont dépourvus de cette structure interne.

Les analyses au microscope électronique à balayage nous permettent de caractériser les micrites composant la matrice des échantillons (Fig. 36): il s'agit de cristaux de forme micro-rhombique à arrondie, avec des contacts ponctuels et présentant quelques interpénétrations. Les analyses en microtomographie à rayons X (Fig. 37) montrent des échantillons non fracturés. Les ciments micritiques liés à l'activité microbienne ont souvent été décrits au sein des faciès oolithiques ou bioclastiques tidaux (Hillgartner et al., 2001 ; Meyers, 1987 ; Beier, 1984 ; Calvet et al., 2003 ; Holail et Rashed, 1992).

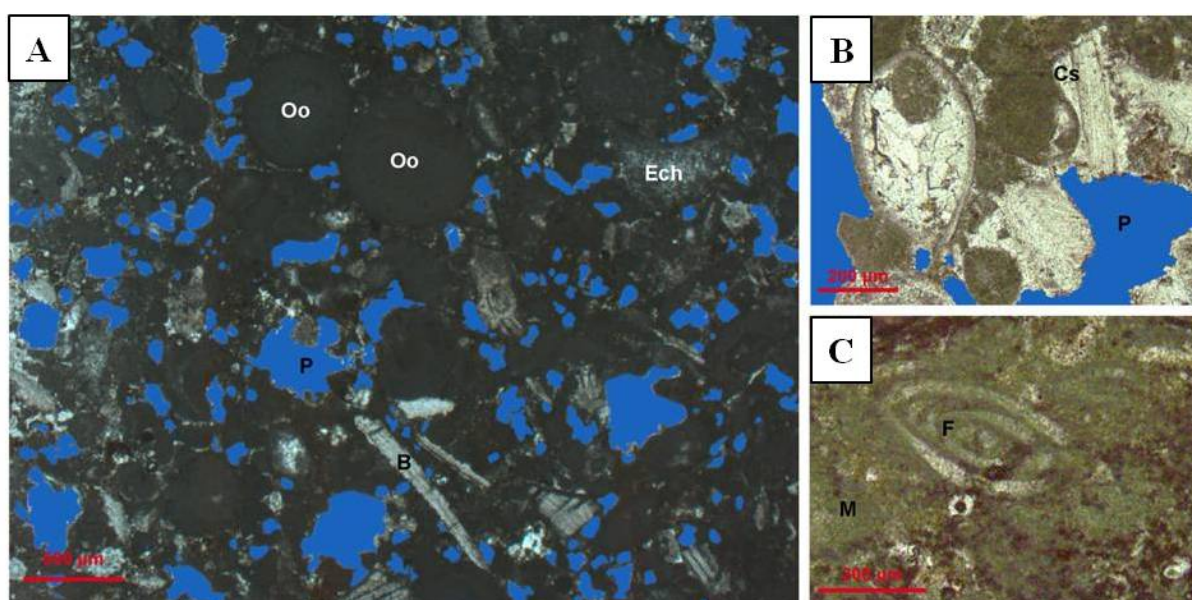


Figure 35. Photographies de lames minces d'un échantillon du faciès échantillonné du calcaire de Massangis. Y sont visibles la porosité (P) et les composants majeurs : Ooïdes (Oo), fragments d'échinodermes (Ech), de brachiopodes (B), foraminifères (F), ciment syntaxial (Cs) et matrice micritique (Mc).

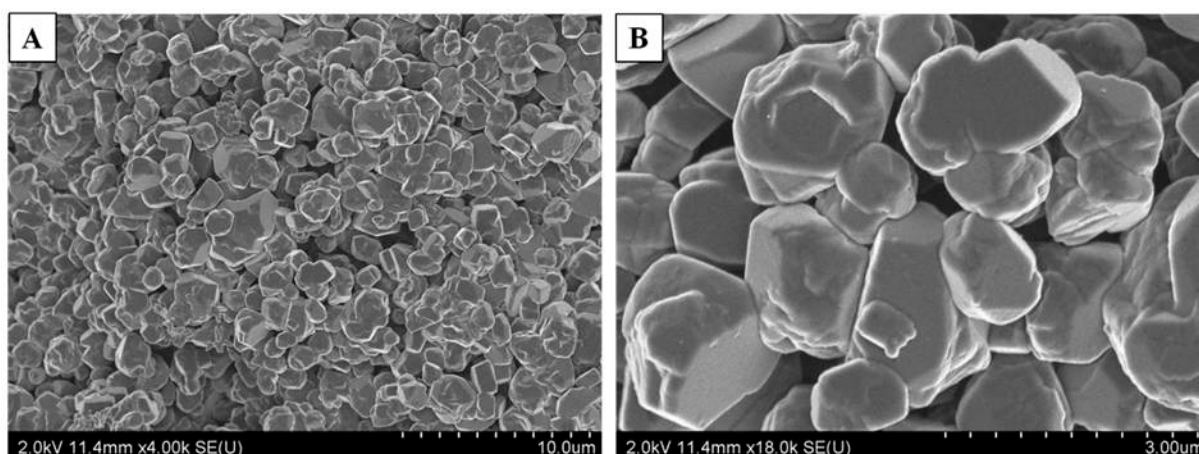


Figure 36. Photographies MEB des micrites du calcaire de Massangis.

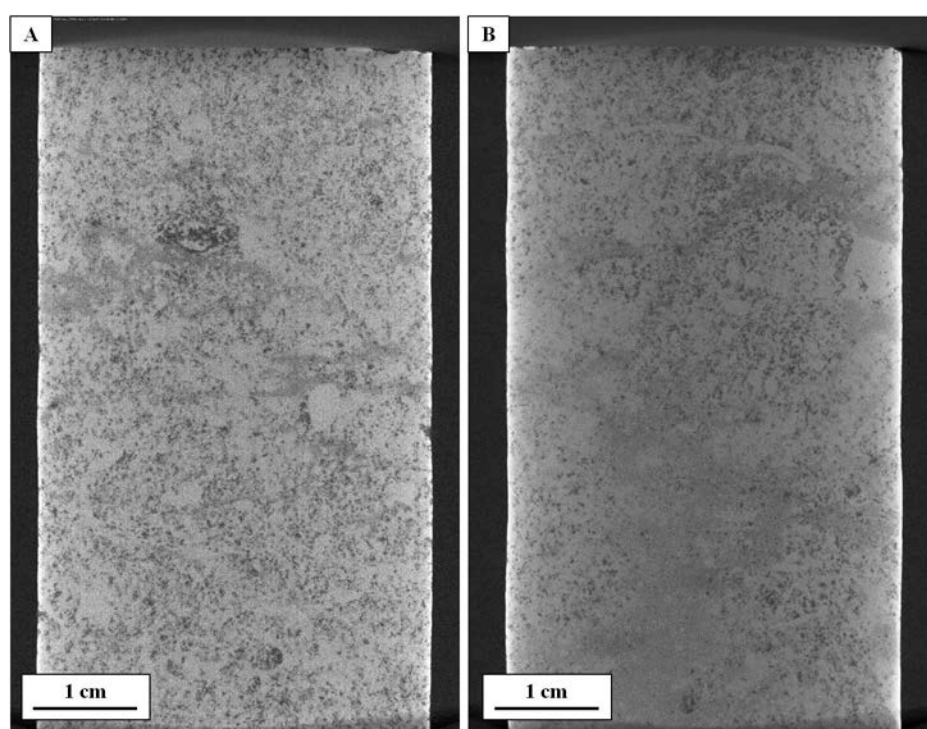


Figure 37. Images de micro-tomographie aux rayons X des échantillons du calcaire de Massangis avant expérimentation.

Ce faciès est composé à plus de 98% de calcite pure CaCO_3 (Tab. 4). Des études en cathodoluminescence n'ont pas révélé de présence de cristaux de dolomite. La présence de magnésium dans l'analyse compositionnelle du calcaire de Massangis peut provenir de la présence ponctuelle et non ubiquiste de quelques cristaux de calcite enrichie en magnésium. La faible présence de fer dans l'analyse compositionnelle (Tab. 4) provient probablement des cristaux de pyrite (FeS_2) en faible quantité.

Tableau 4. Composition chimique du calcaire de Massangis (en pourcentage de poids d'oxydes). L'échantillon, sous forme de poudre, a été analysé par ICP-ES.

Oxydes	Calcaire de Massangis
SiO ₂	< 0,5
Al ₂ O ₃	0,09 *
Fe ₂ O ₃	0,35 ± 0,02
MnO	0,0044 *
MgO	0,41 ± 0,04
CaO	54,27
Na ₂ O	< 0,03
K ₂ O	0,03 *
TiO ₂	0,005 *
P ₂ O ₅	< 0,05
Perte au feu	43,4
Total	98,56

Une précédente étude compositionnelle effectuée sur l'Oolithe Blanche en Bourgogne, par Lion et al. (2004), montre que l'ensemble de ses composants est constitué à 100% de CaCO₃. Mis à part quelques mineures différences, l'analyse de nos échantillons semble corroborer celle de Lion et al. (2004).

2.7.4. Propriétés pétrophysiques

Dans leur étude de la formation de l'Oolithe Blanche du secteur Sud Champagne pour le stockage du CO₂, Delmas et al. (2010) estiment que la porosité de la formation s'étend de 1 à 26.8%. La valeur moyenne de la porosité est de 14.5% et son mode de 18% (cf. Fig.38). De même, l'étude de Casteleyn et al. (2010) évalue la porosité de cette formation à 17%. Les analyses par pycnométrie helium de nos échantillons montrent une porosité totale n_t de 19.4% (Tab. 5), corroborant les analyses des études précédentes (Casteleyn et al., 2010). La porosité des échantillons initiaux du calcaire de Massangis a aussi été étudiée via la porosimétrie au mercure, permettant la détermination de la distribution de la taille de seuils de pores. Le Tableau 4 où sont représentés les résultats, montre que la porosité libre (5.9%) contrôlant la perméabilité, représente une faible portion de la porosité totale (18.6%). La porosité occluse (12.7%) correspond aux pores peu accessibles, mais dont la taille peut être variable. Cependant, il est à préciser que les échantillons du calcaire de Massangis montrent une grande gamme de porosité : la Figure 29 montre deux zones à la porosité très différente : une zone à forte porosité (Fig. 39 A) et une zone à plus faible porosité, plus micritisée (Fig. 39 B).

A l'inverse des faciès tidaux et de shoal à mégarides, qui présentent une seule famille de pores (Casteleyn 2011), le faciès à grands obliques présente trois familles de pores, qui sont des macropores et mésopores interparticulaires et des micropores intraparticulaires. Les

analyses par porosimétrie au mercure effectuées sur nos échantillons montrent quant à elles deux types de pores : des pores inter particulaires, avec un diamètre d'entrée de pore de 10 à 2 μm , et des pores intraparticulaires, avec un diamètre d'entrée de pore de 1 à 0.2 μm .

L'étude de Delmas et al. (2010) et les données de Casteleyn et al. (2010, 2011) tendent à montrer que la perméabilité de la formation Oolithe Blanche est très faible : de 0.1 à 2 mD. L'explication en serait que la porosité est majoritairement située au niveau des micrites, que ce soit dans les grains ou dans la matrice, et donc peu connectée. Nos analyses quant à elles montrent une perméabilité à l'eau de l'ordre de 25 ± 2 mD. Ces valeurs, bien supérieures à celles des autres études, peuvent s'expliquer par l'hétérogénéité de la formation, qui présente en la carrière de Massangis des variations à la fois verticales et horizontales de faciès.

Tableau 5. Propriétés pétrophysiques du calcaire de Massangis.

	Hg porosité (%) (2 mesures)			Densité des grains ρ_s (g/cm³)	Densité de la masse sèche ρ_d (g/cm³)	Porosité totale (%) $n_t = 1 - \rho_d / \rho_s$	Perméabilité (mD)
	Totale	Libre	Occluse				
Echantillon initial	18.6 $\pm$ 1.2	5.9 $\pm$ 1.1	12.7 $\pm$ 2.2	2.69	2.17	19.4	25 $\pm$ 2

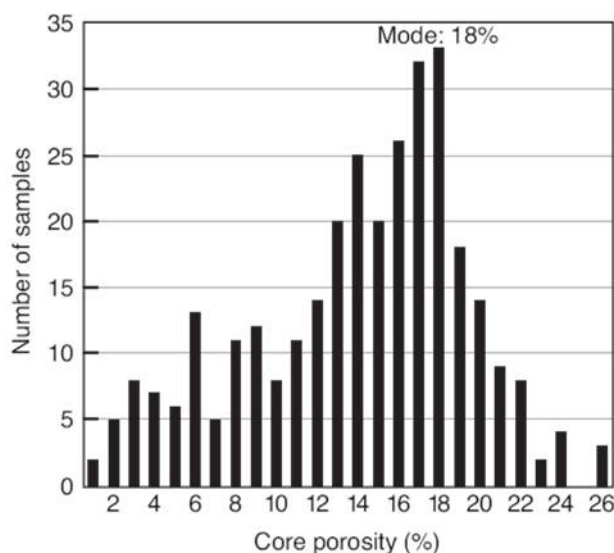


Figure 38. Diagramme de fréquence de porosité de l'Oolithe Blanche. Analyses effectuées sur 292 échantillons. D'après Delmas et al. (2010).

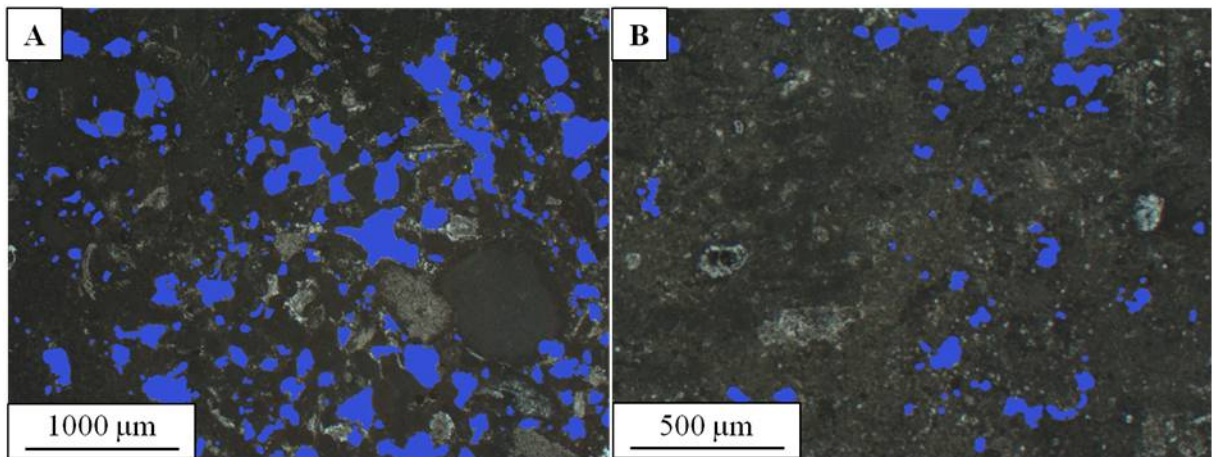


Figure 39. Photographies en microscopie optique représentant l'hétérogénéité du calcaire de Massangis.

Chapitre 3 :

**Influence de la circulation d'un fluide
météorique et d'un fluide enrichi en phosphates
sur la pression-dissolution**

3. Influence de la circulation d'un fluide météorique et d'un fluide enrichi en phosphates sur la pression-dissolution

Ce chapitre a pour but de déterminer expérimentalement les processus mécaniques, chimiques ou chimio-mécaniques prenant place au cours de la diagénèse de profondeur des carbonates, de l'importance de ces différents mécanismes ainsi que leurs effets sur l'évolution des conditions pétrophysiques (porosité/perméabilité) des roches. Pour cela, quatre expériences de fluage à long-terme ont été réalisées. Ces expériences étudient l'importance de la circulation de fluide et de la composition de ce dernier sur la compaction : une expérience est réalisée avec saturation de l'échantillon en eau météorique, sans circulation de fluide ; deux expériences sont réalisées avec la circulation d'un fluide météorique ; une expérience est réalisée avec la circulation d'un fluide météorique enrichi en phosphates, inhibiteur connu de certaines réactions chimio-mécaniques.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article, accepté à la revue Journal of Geophysical Research, Solid Earth.

Experimental simulation of chemo-mechanical processes during deep burial diagenesis of carbonate rocks

L. NEVEUX ¹, D. GRGIC ¹, C. CARPENTIER ¹, J. PIRONON ¹, L. TRUCHE ¹ & J.P. GIRARD ²

¹ University of Lorraine/CNRS/CREGU, GeoRessources Laboratory, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

² Total CSTJF, avenue Larribau, 64000 Pau, France.

Accepted by Journal of Geophysical Research: Solid Earth, January 24th 2014

Available online January 29th 2014

DOI: 10.1002/2013JB010516

Abstract

Chemo-mechanical processes involved in the burial diagenesis of carbonate petroleum reservoirs are still poorly understood. To better understand these processes and explain how porosity and permeability can be preserved at the great depth of DBR (Deeply Buried Reservoirs), we developed an experimental device allowing both the simulation of high pressure/stresses/temperature conditions (80°C, 60 MPa of confining pressure and differential stress up to 40 MPa) of DBR and the circulation of different fluids in rock samples. We tested (four triaxial multi-step creep tests) core samples of a cemented bioclastic limestone and we analyzed creep deformations, chemistry of pore fluids, petrographical and petrophysical properties of samples. Different flow conditions (no-flow and flow-through) and chemical compositions (natural meteoric water with and without phosphate ions) were considered. It resulted from our study that the precipitation of calcite on free pore walls of micrites blocks the microporosity between micrites crystals, thus rendering the microporosity inaccessible to fluids. Hence, the connected porosity decreased strongly whereas the total porosity did not change significantly after experimentation. This is due to the PSC (Pressure Solution Creep) which is the main process implied in the porosity reduction of a carbonate rock during deep burial. The preservation of macropores during PSC allows the preservation of permeability. In addition, calcite solubility is positively dependent on mechanical parameters (axial compaction, applied axial stress). This relationship suggests that calcite can precipitate during decompression of deep basinal fluids, resulting in changes in porosity and permeability. A comparison of experimental results with theoretical calculations showed that the integration of the PSC process into calculation databases would greatly improve the modeling of DBR.

3.1. Introduction

The abundance of hydrocarbons in so-called conventional reservoirs is rapidly declining as the demand for energy is continually increasing. Oil and gas production are being pushed to new limits. In this context, the study of unconventional petroleum reservoirs is of great interest. Deeply Buried Reservoirs (DBR) are high-quality reservoirs buried more than 4000 m deep: they are a type of unconventional reservoir that has been historically overlooked. The main properties of hydrocarbon reservoirs are high porosity and permeability. However conventional modeling of carbonate evolution during burial shows a decrease in porosity and permeability with depth and a nearly complete absence of reservoir qualities below 4000 m [e.g., *Friedman et al.* 1981, *Schmoker and Halley* 1982, *Schmoker* 1984, *Ehrenberg and Nadeau* 2005]. Thus, the discovery of DBR raises an important question: how might porosity and permeability be preserved at great depth?

Under the stresses/temperature conditions of DBR, many deformation mechanisms may be involved in the material compaction. These include cataclastic flow (i.e., grain crushing) [*Zhu et al.* 2010], subcritical crack growth [*Atkinson* 1984, *Atkinson and Meredith* 1987, *Lockner* 1993, *Røyne et al.* 2011] and Intergranular Pressure Solution (IPS) resulting in Pressure Solution Creep (PSC) [*Gratier* 1993, *Weyl* 1959, *Zubtsov et al.* 2004, *Croizé et al.* 2010a].

Intergranular Pressure Solution is considered by many authors [e.g., *Lehner* 1995, *Rutter* 1983, *Tada and Siever* 1989, *Leythaeuser et al.* 1995, *Heydari* 2000] to be the main mechanism responsible for the decrease in petrophysical properties (porosity, permeability) at great depth. This chemo-mechanical process, which is very important in the case of carbonate rocks, involves dissolution of solids and removal of the dissolved material by the way of pore fluids.

Although numerous studies [e.g., *Friedman et al.* 1981, *Schmoker and Halley* 1982, *Ehrenberg and Nadeau* 2005, *Baud et al.* 2009, *Coelho et al.* 2006, *Croizé et al.* 2010b, *Xie et al.* 2011, *Dautriat et al.* 2011] have shed a great deal of light on carbonate diagenesis, a complete picture of burial processes still eludes us. Indeed, conventional methods of study for burial diagenesis usually involve petrographical observations focused on a particular geological target. However, a general understanding of the processes involved in the burial diagenesis of carbonate rocks is needed. The majority of recent experimental work on carbonates has focused on either mechanical processes or fluid-rock interactions alone. Most studies conducted under high pressure were performed under dry conditions [*Baud et al.* 2009, *Vajdova et al.* 2012] and focused on the mechanical behavior of rock material [*Coelho et al.* 2006, *Croizé et al.* 2010a, *Xie et al.* 2011, *Wong and Baud* 2012], thus neglecting fluid effects in diagenesis simulation. Conversely, studies focusing on fluid-rock interactions were conducted under conditions not representative of DBR [*Price et al.* 2010, *Jonasson et al.* 1996, *Meyer* 1984, *Zhang and Spiers* 2005a], thus neglecting the effect of pressure/stresses. Therefore, an innovative method for the experimental simulation of chemo-mechanical conditions in deep reservoirs was developed for the purpose of this study. This new multidisciplinary approach has the potential to generate interest because of how it couples the mechanical conditions of DBR (high fluid pressure, stresses and temperature) with fluid-rock interactions. Indeed, as emphasized by *Bjørlykke and Høeg* [1997], the integration of parameters such as temperature, pressure/stresses and fluid-rock interactions is required to better understand diagenetic processes in deeply buried environments.

To better understand chemo-mechanical processes involved in the deep burial diagenesis of carbonate petroleum reservoirs and explain how porosity and permeability can be preserved at the great depth of DBR (Deeply Buried Reservoirs), we developed an experimental device allowing both the simulation of high pressure/stresses/temperature conditions of DBR and the circulation of different fluids in carbonate samples. For the purpose of our multidisciplinary study, four core samples are tested mechanically (triaxial multi-step creep tests) and creep deformations, chemistry of pore fluids, petrographical and petrophysical properties of samples are analyzed. As most carbonates are already strongly cemented at subsurface depths (<1000 m) [*Croizé et al.* 2010b], experimentation on weakly cemented samples avoids the impacts of diagenesis and allows the observation of the effects of our artificial burial. Since the chemical composition of a percolating fluid within a carbonate rock has a great influence on the processes of dissolution and precipitation, thus affecting reservoir quality, we tested fluids with different flow conditions (no-flow and flow-through) and chemical compositions (natural meteoric water and natural meteoric water enriched in phosphates). A natural meteoric water was used in our experiments to simulate the circulation of meteoric water in a reservoir formation. Phosphate is an important constituent of sea and pore waters, interacting with carbonate rocks during burial diagenesis. In addition, inhibiting effects of phosphate ions on

intergranular pressure solution in calcite is well described in specialized literature in this field [e.g., *Zhang and Spiers 2005b*].

3.2. Experimental and modeling methods: a new multidisciplinary approach

3.2.1. Chemo-mineralogical and petrophysical description of the initial rock

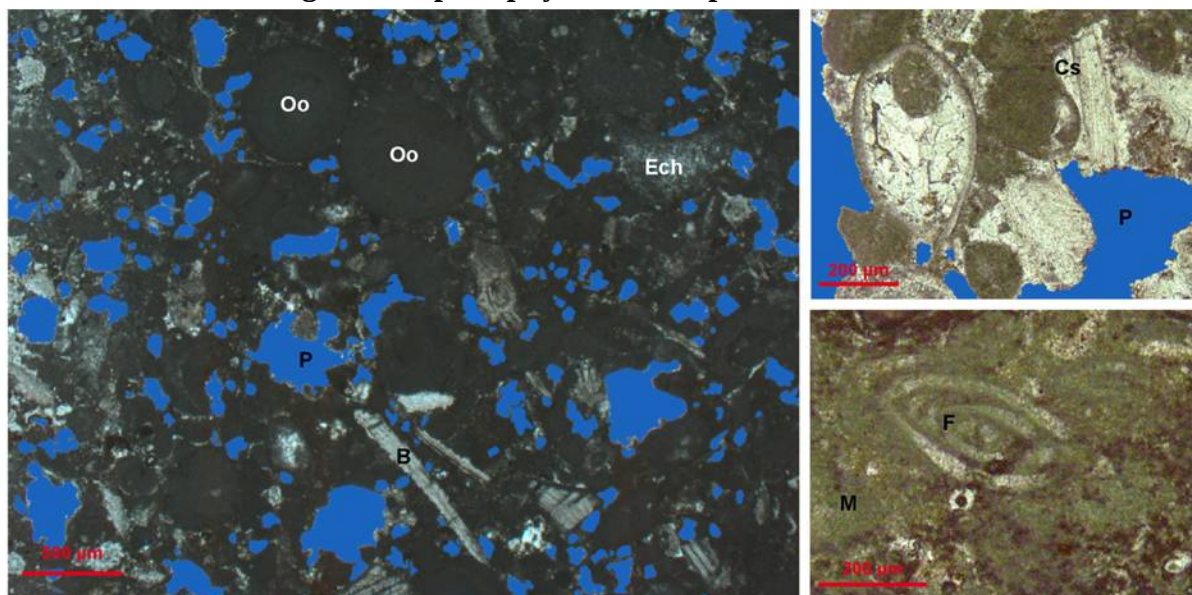


Figure 40. Thin section images of Massangis limestone impregnated with blue resin in its natural state. These images show the rock's heterogeneity, porosity (P) and major components: (Oo) Ooids, (Ech) Echinoderm fragments, (B) Bivalve, (F) Foraminifera, (Cs) syntaxial cement and (M) micritic matrix.

Chemo-mechanical experiments were performed on an early cemented bioclastic limestone (Bathonian, Middle Jurassic) whose calcite percentage is about 98. This limestone is composed of ooids, pellets and bioclasts (brachiopods, echinoderms, foraminifers, gastropods and bivalves), as shown in Figure 37 which represents thin section images of Massangis limestone impregnated with blue resin in its natural state. The rock matrix is micritic (Fig. 40) and some early spar cements can be observed. The limestone is highly (macro) porous on the left image (Fig. 40) whereas image at the bottom right (Fig. 40) shows a very micritic zone without macro-pores, thus illustrating the high heterogeneities of the rock. The micrite is microporous and permeable, allowing for the flow of fluids, whereas the sparite crystals are blocky and impermeable. The limestone was sampled in the active quarry of Massangis (Burgundy, France). All analyses were performed on the same cored borehole. The cylindrical samples used for the experiments were cored in the direction perpendicular to the horizontal sedimentary bedding of the rock. The chemical composition of the limestone, analysed by ICP-ES (Inductively Coupled Plasma - Emission Spectrometry), is described in Table 6. This particular limestone outcrop was selected because it represents a surface analogue of DBR and is therefore a good initial sample for studying the effects of burial diagenesis.

Tableau 6. Chemical composition of Massangis limestone. Elements were analysed by ICP-ES.

Oxides	Weight %
SiO_2	< 0.5
Al_2O_3	0.09 *
Fe_2O_3	$0.35 \pm 0,02$
MnO	0.0044 *
MgO	$0.41 \pm 0,04$
CaO	54.27
Na_2O	< 0.03
K_2O	0.03 *
TiO_2	0.005 *
P_2O_5	< 0.05
Loss on ignition	43.4
Total	98.56

* For Al_2O_3 , MnO , K_2O and TiO_2 , uncertainty is > 25 %.

Tableau 7. Petrophysical properties of Massangis limestone: initial sample and samples after Experiments I, II, III and IV.

Sample	Hg porosity (%) (2 measurements)			Density of the solid matrix ρ_s (g/cm ³)	Density of the dry rock ρ_d (g/cm ³)	Total porosity (%) $nt=1-\rho_d/\rho_s$
	Total	Free	Trapped			
Initial sample	18.6 ± 1.2	5.9 ± 1.1	12.7 ± 2.2	2.69	2.17	19.4
Experiment I	16.9 ± 1.6	5.7 ± 0.2	11.2 ± 1.6	2.73	2.18	20.3
Experiment II	6.5 ± 1.3	1.7 ± 0.9	4.8 ± 1.2	2.78	2.15	22.7
Experiment III	8.8 ± 3.2	2.5 ± 1.2	6.3 ± 2.1	2.79	2.16	22.8
Experiment IV	17.0 ± 0.2	6.4 ± 0.1	10.6 ± 0.1	2.71	2.15	20.7

*Density measurements were conducted by helium pycnometer.

The porosity of the initial Massangis limestone was analyzed via different porosimetry techniques (Tab.7). The total porosity n_t , which includes both connected (i.e. open) and not connected (i.e. closed) porosities, was measured using helium pycnometer ($nt = 1 - \rho_d/\rho_s$, ρ_d is the density of the dry rock, ρ_s is the density of the rock skeleton). Water connected porosity n_w was also determined by immersion in water. Since water connected porosity n_w ($\sim 19.6\%$) is almost equal to the total porosity n_t ($\sim 19.4\%$), porosity can be considered as entirely connected/open, i.e. there are no closed pores in grains. The porosity of the initial Massangis limestone was also analyzed two Purcell tests (mercury intrusion porosimetry) on rock cuttings taken very close to the mechanically tested core samples. This test allows the determination of the porous spectrum (i.e., distribution of entrance radii of pores) and the (total/bulk) mercury connected porosity which includes both free and trapped porosities. Results of these tests are presented in Table 7. Figure 41a shows a porous spectrum obtained on a sample from the first mercury injection with a mercury pressure up to 400 MPa. This spectrum shows a widespread (i.e., poorly sorted) and multimodal (with a slight bimodal tendency) distribution of pore throat size and is composed of pores of entrance radii between $0.01\ \mu\text{m}$ and $50\ \mu\text{m}$ in size. Table 7 shows that the free porosity (5.9%), which controls permeability, represents a small fraction of the total porosity (18.6%), which is consistent with the widespread distribution of the porous spectrum. The large fraction of trapped porosity (12.7%) corresponds to large pores with limited pore accessibility. This results in a relatively high water permeability of 25 mD ($= 2.5 \times 10^{-14}\text{m}^2$). Moreover, since water saturation porosity (19.6%), which is the best technique for the determination of the connected porosity (because of the high wetting properties of water), is very close to the total mercury porosity (18.6%), this signifies that mercury intrusion porosimetry is an appropriate technique for the characterization of the connected porosity of the Massangis limestone. Besides, the good petrophysical properties of Massangis limestone (porosity of 18.6% and intrinsic water permeability of 25 mD) enable a steady flow of fluids during experimentations and relatively short test duration (cf. Tab.7). Actually, the Massangis limestone is a rock with significant natural heterogeneities and we chose the most permeable and porous facies (in the active quarry of Massangis, Burgundy, France) to facilitate our experiments.

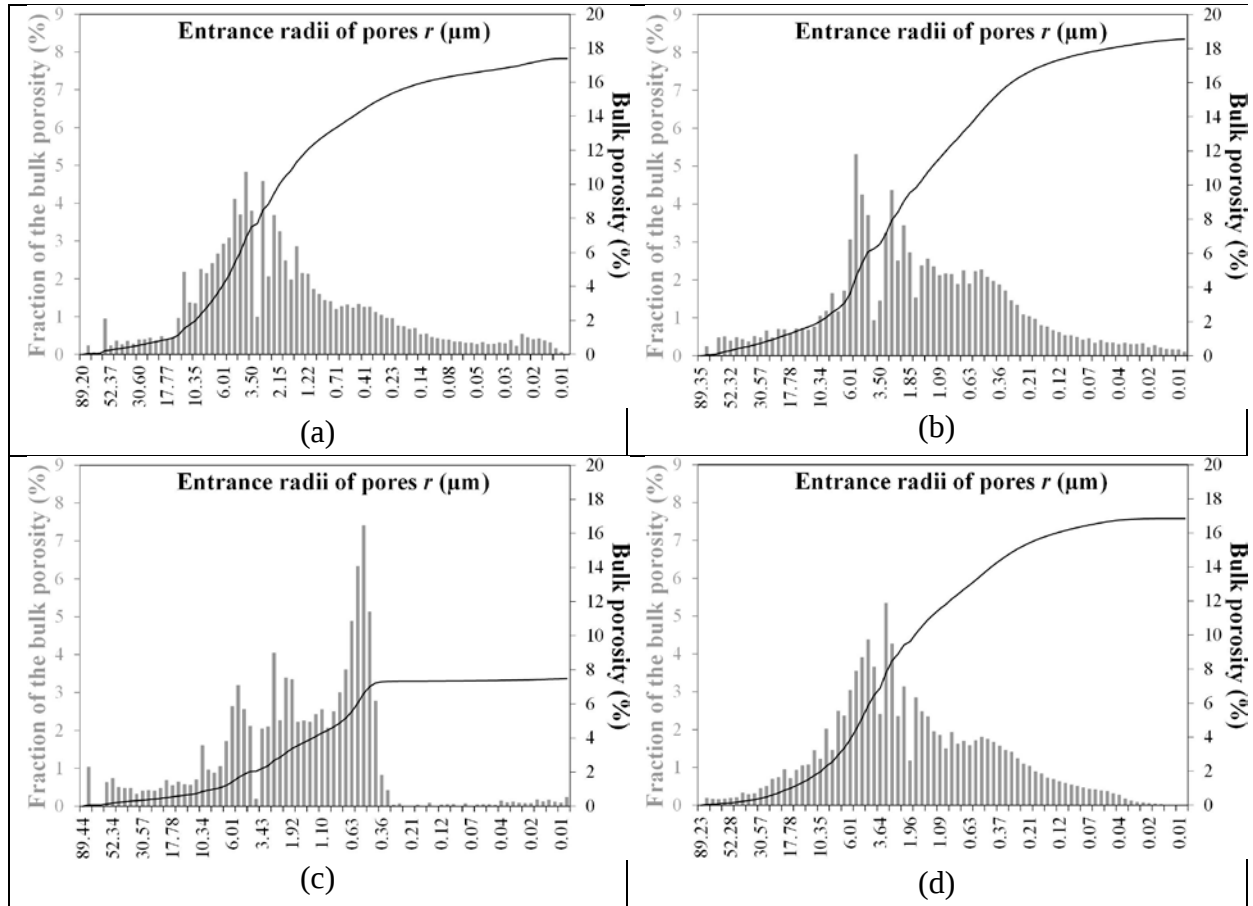


Figure 41. Characteristic porous spectra (distribution of entrance radii of pores for bulk porosity, 1st injection of Hg porosimetry) of Massangis limestone. (a) Initial sample. (b) Sample after Experiment I (closed and no-flow condition). (c) Sample after Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water). (d) Sample after Experiment IV (dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates).

3.2.2. Description of the experimental device

To simulate the *in situ* conditions of Deeply Buried Reservoirs (DBR), a new experimental device was designed (Fig. 42). This device allows for the recording of hydro-mechanical parameters (stresses, fluid pressure and strains) and sampling of percolating fluid during the mechanical tests. It has been designed to simulate fluid injection and/or saturation under the pressure/stresses/temperature conditions of deep reservoirs: confining pressures and differential stresses up to 100 MPa, fluids pressures up to 60 MPa, temperature up to 150 °C. Different kinds of fluid, such as water, brine or oil, can be injected into the tested samples. The setup consists of three main components: the triaxial cell and loading system (Fig. 42, A and B), the system for fluid circulation (Fig. 42, C) and the control station and data acquisition system (Fig. 42, D and E).

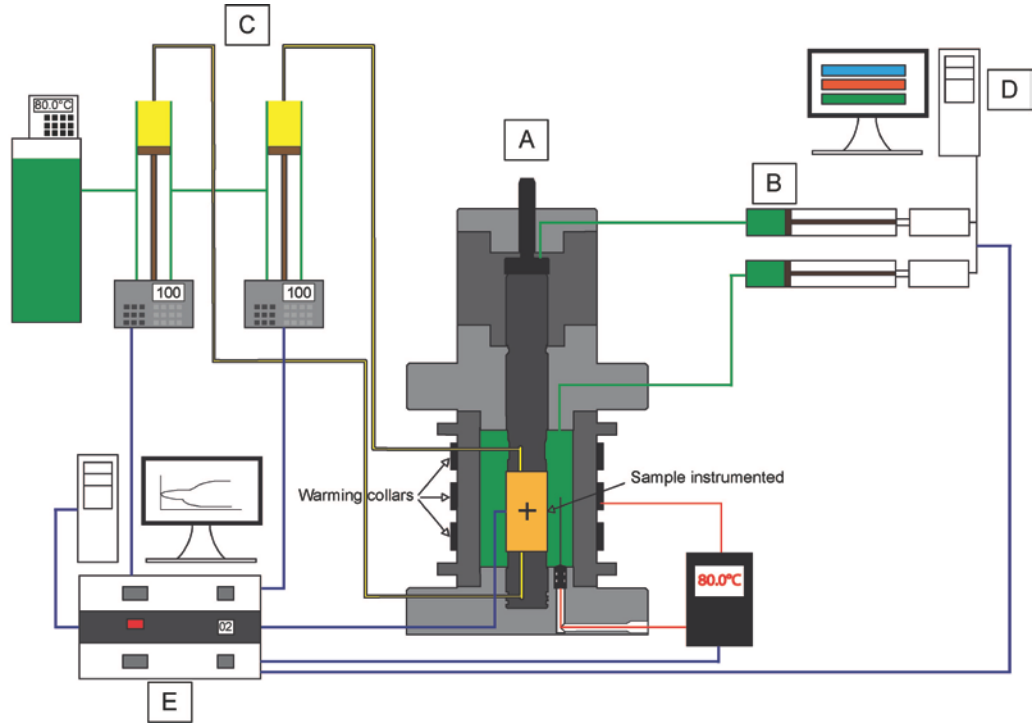


Figure 42. Schematic representation of the high-pressure triaxial setup. (A) Triaxial cell ; (B) Loading unit ; (C) Fluid circulating system ; (D) Control Station and (E) Data acquisition system.

The autonomous and self-compensated triaxial cell allows confining pressure ($P_c = \sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$) and differential stress q to be applied separately. This configuration facilitates tests under different loading paths, including isotropic (i.e., hydrostatic) and deviatoric. Under axisymmetric compression on cylindrical samples, the Von Mises equivalent stress (i.e., the differential stress) is:

$$q = \sigma_{eq} = \left| \sigma_1 - \sigma_3 \right| \quad (13)$$

The convention of positive compressions for stresses and strains was used in this study (σ_{11} is the axial stress and σ_{33} is the lateral stress).

The triaxial cell (Fig. 39, A) is heated by three metal collars, which are controlled by an independent heating unit. The triaxial cell includes many inlets/outlets that allow for the injection/extraction of fluids (cf. Fig. 42). Fluids pressures are controlled by pressure generators (syringe pumps, 100 ml capacity) which are equipped with temperature control jackets. Pressure generators can apply a constant flow of fluid (range: 0.00001-30 ml/min.) or a constant fluid pressure. Confining pressure P_c and axial stress σ_1 are applied through oil pressure (Fig. 42, B). The injection/extraction of different kinds of fluids (water, brine, hydrocarbons, gas) is allowed by pressure generators that are connected to the inlet/outlet of the triaxial cell (Fig. 42, C), thus generating interstitial pressure P_i into the tested sample. Valves, which are connected between pressure generators and the triaxial cell, allow for the sampling of the interstitial fluid. To ensure a uniform distribution of the percolating fluid in the cylindrical sample, two uniformly perforated metal disks (with a thickness of 5 mm) are placed between cylindrical seats and sample (injection point at the bottom plate and extraction

point at the loading piston). The control station and the data acquisition system (Fig. 42, D and E) allow for the independent regulation of experimental parameters (fluids pressures, temperature) and the recording of experimental data (strains, axial stress, confining stress, interstitial fluid pressure, temperature, injected volumes of interstitial fluid). The sampling frequency for data acquisition was 1 minute for the multi-step creep tests and 10 seconds for the short-term triaxial compression tests.

We tested cylindrical samples of Massangis limestone of 38 mm in diameter and 76 mm in height. Sample deformation was measured with 6 strain gauges: 3 axial and 3 circumferential (i.e., lateral), as shown in Figure 43. The core sample is jacketed by a 5 mm thick Viton sleeve (Fig. 43) to prevent the hydraulic fluid (i.e. oil) from penetrating the rock specimen and the interstitial fluid from escaping outside the core sample.

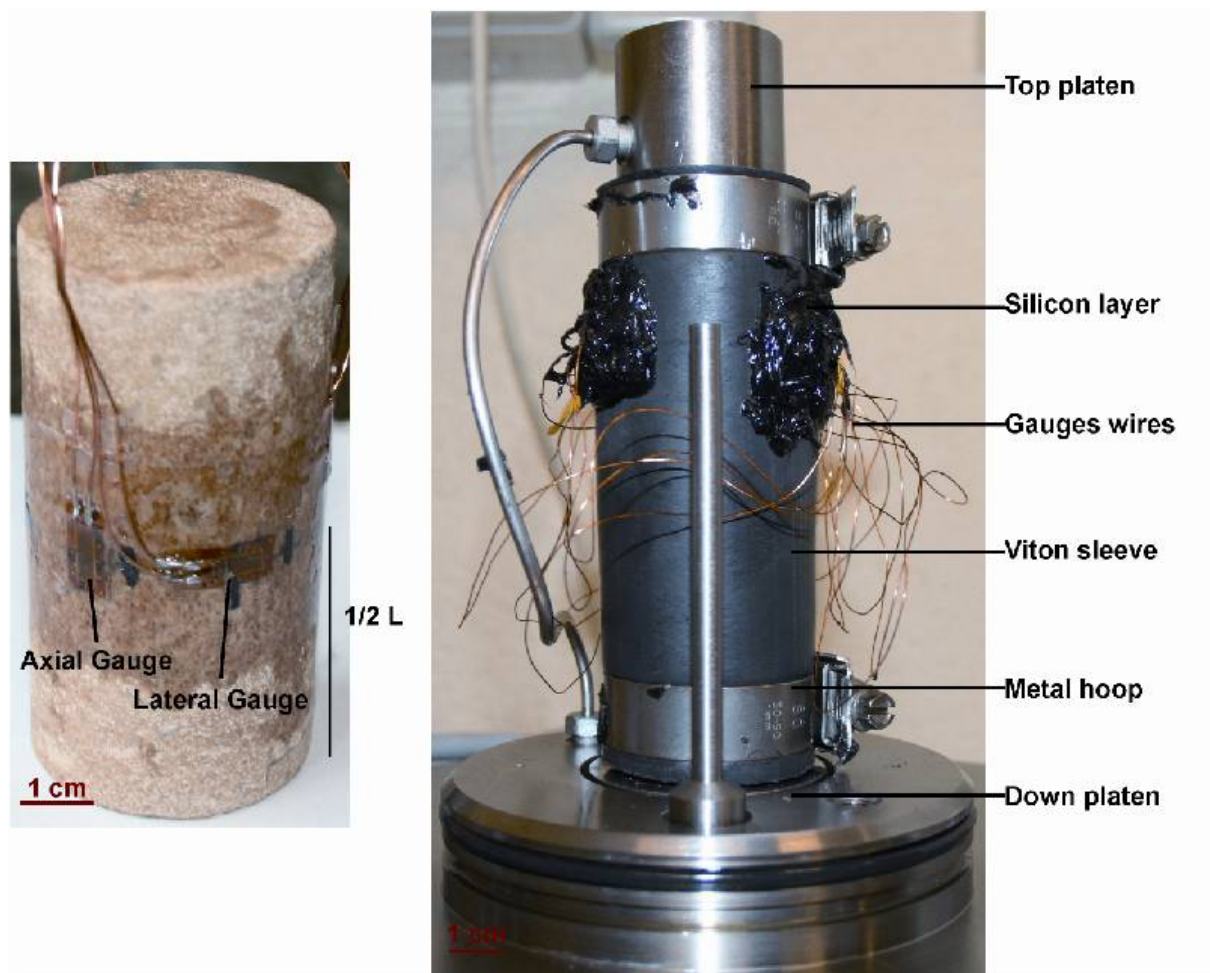


Figure 43. Cylindrical core sample of Massangis limestone, instrumented with strain gauges and set up between the cylindrical seats (i.e., loading piston at the top and bottom plate) of the triaxial cell.

3.2.3. Experimental procedure

Four long-term experiments were performed to determine the effects of fluid circulation on petrophysical properties during burial diagenesis. We choose the stress-stepping technique for the mechanical loading under triaxial conditions (i.e., triaxial multi-step creep tests). There are a lot of benefits to perform stress-stepping experiments; it saves a lot of laboratory time and can be used to apply any loads, thus providing a large amount of data from a single sample without being confronted with the issue of repeatability. All experiments were performed at pressure/stresses/temperature conditions representative of DBR. Because the focus of our study was not to reproduce a specific reservoir, mean values for vertical and horizontal stresses were selected. It is usually assumed that vertical stress is the primary stress in sedimentary basins [Holbrook 1999]. The maximum vertical stress σ_v used in the experiments ($\sigma_v = \sigma_{11} \text{ max.} = 100 \text{ MPa} = Pc + q \text{ max.}$) corresponds to a mean burial of 4500 m in DBR such as the Central North Sea [Holbrook 1999], Aquitaine basin [Bell and Caillet 1994], St Lawrence Lowlands basin [Konstantinovskaya et al. 2012] and Cuu Long basin [Binh et al. 2007]. We also assumed isotropic horizontal stresses (i.e., $\sigma_h = \sigma_{22} = \sigma_{33}$) and that both horizontal stresses are lower than the vertical stress (i.e., $\sigma_h < \sigma_v$). The horizontal stress for our experiments was $\sigma_h = Pc = 60 \text{ MPa}$ and is a mean value corresponding to values reported by Binh et al. [2007] and Bell and Caillet [1994]. The interstitial pressure was $Pi = 30 \text{ MPa}$ which is also a mean reservoir value. This results in an effective confining pressure ($Pc \sim Pc - Pi$) of 30 MPa. All experiments were performed at $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$, which is representative of a depth of 4500 m by considering a small thermal gradient.

A natural meteoric water (salinity $< 0.2 \text{ g/l}$) was used in our experiments as the interstitial fluid. The chemical composition and pH of this initial fluid is given in Table 8. The solution was allowed to equilibrate with atmospheric CO_2 at 20°C before reacting with the core sample at 80°C . All core samples were saturated with this solution. In the first Experiment I, we considered closed and no-flow condition (i.e., no fluid circulation). Experiments II and III were performed with a dynamic percolation and continuous renewal of the meteoric fluid (i.e., open circuit or flow-through condition). To analyze the influence of the loading path, the sample was loaded with four stress increments in the Experiment II and with two stress increments in the Experiment III. In the fourth Experiment IV, the meteoric fluid was enriched in phosphates (NaH_2PO_4) and a dynamic percolation with continuous renewal was considered. In this experiment, the phosphate's concentration was 10^{-3} mol/l . This concentration was chosen because previous studies [e.g., Zhang and Spiers 2005b] showed that it is the most efficient for inhibiting intergranular pressure solution in calcite. The experimental conditions were progressively applied in the following order for the triaxial multi-step creep tests:

- Application of a low confining pressure ($Pc = 1.5 \text{ MPa}$) for the sample saturation.
- Saturation of the sample with the natural meteoric water in the triaxial cell ($Pi = 1 \text{ MPa}$).
- Increase of the temperature ($T = 80^\circ\text{C}$).
- Application of the confining pressure ($Pc = 60 \text{ MPa}$); hydrostatic loading rate = $0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$.

- Application of the interstitial pressure ($P_i = 30$ MPa); loading rate = $0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$.
- Beginning of the dynamic percolation of the interstitial fluid (for Experiment II, III and IV) under hydrostatic loading during a few days.
- Incremental increase of the differential stress q ($\sigma_{11} \text{ max.} = 100$ MPa, $q \text{ max.} = 40$ MPa); loading rate = $0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$.

We also performed short-term uniaxial ($P_i = 0$ MPa, $P_c = 0$ MPa) and triaxial ($P_i = 1$ MPa, $P_c = 0, 15, 31$ and 40 MPa) compression tests under drained condition to characterize the yield and strength properties of the Massangis limestone. Short-term compression tests were also performed at $T = 80$ °C. Loadings of these short-term triaxial tests and loadings of the triaxial multi-step creep tests were performed at the same rate ($0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$). Sample deformation was measured with strain gauges and the axial deformation was also measured with an external LVDT sensor which allows the characterization of the post-peak behavior. It is worth emphasizing that the relatively high permeability of the tested rock ($25 \text{ mD} = 2.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$) allowed drained conditions (i.e., constant pore water pressure) during short-term triaxial compression tests and long-term triaxial multi-step creep tests.

3.2.4. Methods of analysis

3.2.4.1. Chemical analyses of fluids

During the experiments II, III and IV, the percolating fluid was sampled regularly (every 3 days) in a 2 ml hermetic container to measure variations in the fluid composition over time. The volume of the sampled fluid was 1 to 2 ml. pH was measured at room temperature with a combined pH probe. Because such a small quantity of fluid was sampled, LA-ICP-MS (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) was used for the chemical analysis of all solutions. LA-ICP-MS is a device available at GeoRessources laboratory, which development by Leisen et al. [2012a and 2012b] enables the analysis of small quantity of fluid. The LA-ICP-MS system is composed of a GeoLas excimer laser with a microscope and an Agilent 7500c quadrupole ICP-MS. LA-ICP-MS analysis was performed to quantify the major elements in the fluid, including $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$ and $[Fe_{tot}]$. The quantification of chemical elements was achieved using calibration with aqueous single element solutions (liquid standards) loaded in pure silica capillaries with internal diameter of $320 \mu\text{m}$. The same capillaries were used for our fluids analyses. The concentration of liquid standards was chosen depending on the concentration of the initial fluid. For example, initial concentration in Ca is 47 mg/l , thus three liquid standards were chosen of concentration 10 mg/l , 100 mg/l and 1000 mg/l . Concentration of liquid standards allowed the plotting of suitable calibration curves for each element in the range of their plausible concentration in the output fluid.

Ion chromatography (IC) analyses were carried out on some selected solutions with a Metrohm 882 Compact IC plus instrument equipped with a chemical suppression module and a conductivity detector. IC analyses were performed to quantify the carbonate ions in the output fluids.

3.2.4.2. Petrographical analyses

To quantify mineralogical transformations in the samples after the creep experiments, the following petrographical analyses were performed: optic microscopy, cathodoluminescence on polished sections and Scanning Electron Microscopy (SEM). After the creep experiments, the samples were cut lengthwise. Half of each sample was prepared into polished thin sections for observation under an Olympus BX50 microscope and cathodoluminescence (CITL cold cathode instrument CL8200 Mk4 ; $500 \pm 10 \mu\text{A}$ gun current and $15 \pm 0.5 \text{ kV}$ voltage). The second half was used for SEM observations after the creep experiments (SEM observations were also performed before the creep experiments on rock cuttings taken close to the tested core sample). Both secondary electron (SE) and back-scattered electron (BSE) modes were used. Chemical characterisations were also performed on these samples using the EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) method.

3.2.4.3. Petrophysical analyses

The intrinsic water permeability k of the sample was measured continuously during the triaxial multi-step creep tests (experiments II and III) using the Darcy's law:

$$k(t) = \frac{\mu L Q}{S \Delta P(t)} \quad (14)$$

In this equation, L represents the length of the sample (m), S is the section of the cylindrical sample (m^2), Q is the volumetric flow rate ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), $\Delta P(t)$ is the interstitial pressure drop (0.5 MPa) between the inlet (30.5 MPa) and the outlet (30 MPa) of the sample and μ represents the dynamic viscosity of the liquid ($\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$). Permeability values are reported in Darcy units ($1 \text{ D} = 9.8692 \times 10^{-13} \text{ m}^2$).

To characterize the evolution (compared to the initial rock) of the porosity and the shape of the porous network, mercury intrusion porosimetry (Purcell test) was used. Two Purcell tests were performed on each tested sample after the creep experiments.

3.2.5. Thermodynamic modeling

Thermodynamic simulations were performed in order to determine the saturation state of the experimental fluids with respect to calcite. We used the PHREEQC V2.18 software package [Parkhurst and Appelo 1999], together with its LLNL database [Johnson *et al.* 2000] with thermodynamic constant only valid at 80°C and 1 bar (0.1 MPa). Calcite was the only component of the rock sample used in the calculation of the saturation state. This is a realistic approximation since ICP-ES chemical analysis on rock powder showed the predominance of calcite in the rock sample (Table 1). The carbonate concentration was not well constrained in the output fluid probably because the sampling technique we used does not guarantee the absence of CO_2 equilibration. Thus, it was not possible to recalculate the calcite saturation index at 80°C from the partial information we had on the output fluid chemistry. Therefore, we have artificially equilibrated an initial fluid (Table 4) with calcite at 80°C , playing with the

calcite saturation index and having for constraint to get the measured pH and Ca concentration in the output fluid at the end of each differential stress increment. We have also taken into account the thermodynamic model developed by Duan and Li [2008] for the H_2O - CO_2 - $NaCl$ system in order to discuss our experimental results in the light of a more appropriate model at high pressure.

3.3. Results

3.3.1. Permeability and porosity evolutions

Because Experiment I was performed without fluid circulation, permeability was obviously not monitored. Changes in permeability with time and differential stress for Experiment II (flow through experiment with the meteoric water) and IV (flow through experiment with the meteoric water enriched in phosphates) are reported in Figure 44. The permeability did not evolve significantly during all experiments: k (initial) ~ 25 mD; k (Experiment II) ~ 23 mD; k (Experiment III) ~ 24 mD; k (Experiment IV) ~ 21 mD.

The results of mercury porosimetry on the samples after Experiments I, II, III and IV are reported in Table 6, as well as total porosity measurements (using a helium pycnometer). A representative porosity spectrum is presented in Figure 41 for the samples after Experiments I, II and IV. After experiment I (closed and no-flow condition), the porosity did not change significantly (cf. Fig. 41a and 41b); the bulk (total) porosity decreased from 18.6% (initial value) to 16.9% and the porous spectrum still shows a widespread and multimodal (with a slight bimodal tendency) distribution of pore throat size. After experiment II (dynamic percolation of the meteoric water), the porosity showed significant changes (Fig. 41c) compared to the initial state (Fig. 41a). First, the total porosity decreased strongly from 18.6% to 6.5%. Second, pores of entrance radii of less than $0.3\ \mu m$ in size were no longer detected. This complete disappearance of microporosity in the porous spectrum was measured after both creep Experiments II and III (after each experiment, two mercury injection tests were performed to confirm results). Also, after Experiment IV (dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates), the total porosity and the porous spectrum did not evolve significantly (Fig. 41d) compared to the initial sample (Fig. 41a). In all cases, density of solid matrix and total porosity did not change significantly after creep experiments (Tab.7).

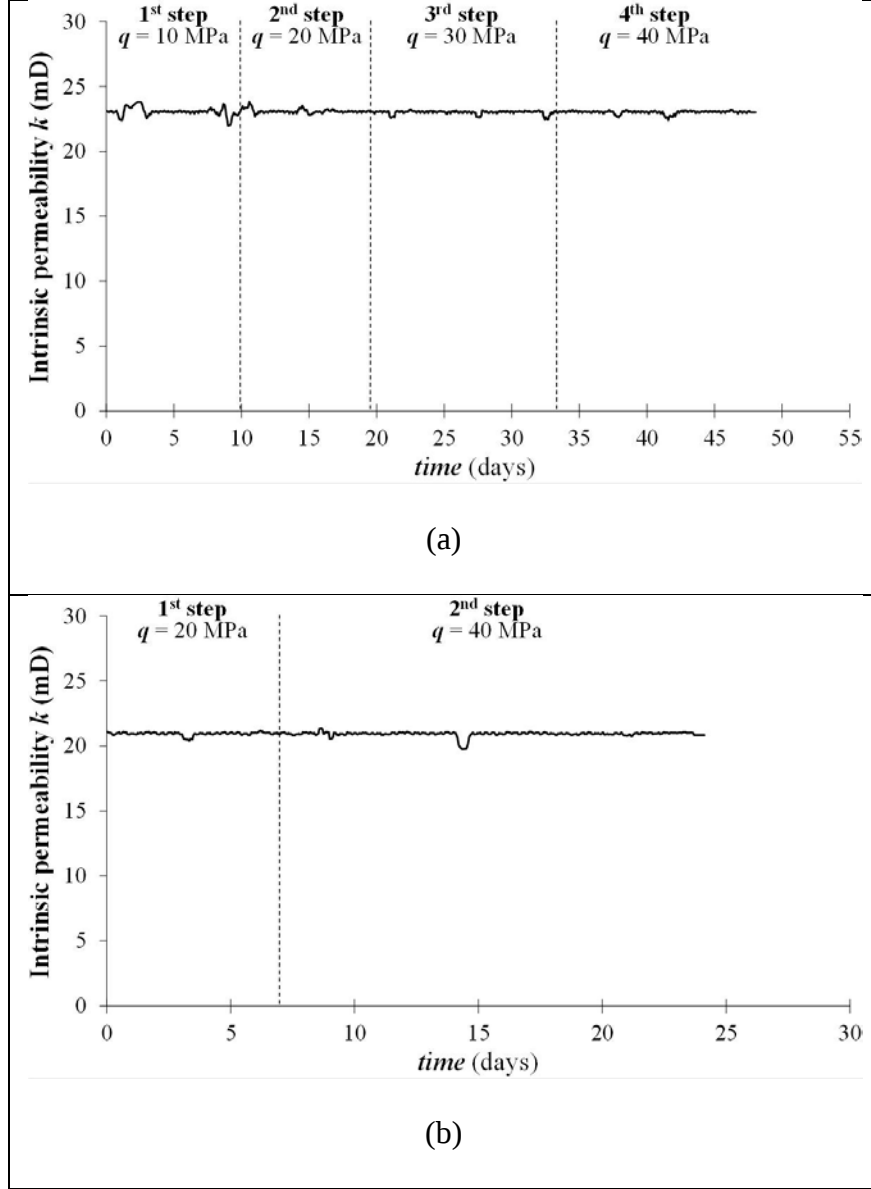


Figure 44. Evolution of intrinsic water permeability k during multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment II: dynamic percolation of the meteoric water. (b) Experiment IV: dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates.

3.3.2. Mechanical data

Let the strain tensor be additively decomposed into time-independent elastic, short-term (i.e., quasi-instantaneous) plastic and creep/viscoplastic (i.e., time-dependent) components:

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^e + \underline{\underline{\varepsilon}}^p + \underline{\underline{\varepsilon}}^{cr} \quad (15)$$

Under axisymmetric compression, the volumetric creep strain is:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{33} \quad (16)$$

Thereafter, only the creep component of the strain (ε_{11}^{cr} , ε_{33}^{cr} , ε_v^{cr}) will be represented in the deformation curves of creep experiments I, II, III and IV.

Figure 45 (a, b) shows stress-strain curves of a short-term uniaxial and triaxial compression test performed on Massangis limestone under drained conditions at $T = 80^\circ\text{C}$. We also

measured the porosity evolution θ during triaxial tests through the monitoring of the volume of exchanged interstitial fluid (drained condition). It is always difficult to compare directly θ with the volumetric strain ε_v measured with strain gauges because the measurement techniques are very different and magnitude of results often differs. It is worth emphasizing that the porosity decrease θ during the short term triaxial tests (Fig. 45b), performed at the same effective confining pressure (30MPa) as for the triaxial multi-step creep tests, is only about 0.5% for $q = 40\text{MPa}$. Hence the decrease in porosity measured with Hg porosimetry can't stem from a compaction effect due to the increase in differential stress.

The mechanical behavior of the Massangis limestone in triaxial compression depends strongly on the confining pressure as for most porous rocks. Indeed, as confining pressure increases, the mechanical behavior changed from brittle and dilatant to ductile and contractant, as already observed on many porous rocks [e.g. *Elliott and Brown 1985, Wong and Baud 2012*]. Figure 45c shows the axial curves of all short term tests obtained with the external LVDT sensor that allows the measurement of the axial deformation even at high stresses for which deformations are localized (i.e., behavior close to the peak stress or post-peak). As confining pressure increases, the plastic behavior of the Massangis limestone changes from strain softening to perfect plasticity and work hardening. The drained Young's modulus is about 55000 MPa and the drained Poisson's ratio is about 0.23. The water porosity under vacuum, which is the best technique for the determination of the connected porosity, was measured on each sample before the short-term triaxial tests. We obtained $20.2 \pm 0.5\%$ for the four tested samples. This low standard deviation suggests that samples are homogeneous. In addition, this value is close to the values measured with Hg (mercury) porosimetry on the initial sample before creep testing (Fig. 41a, Tab. 6).

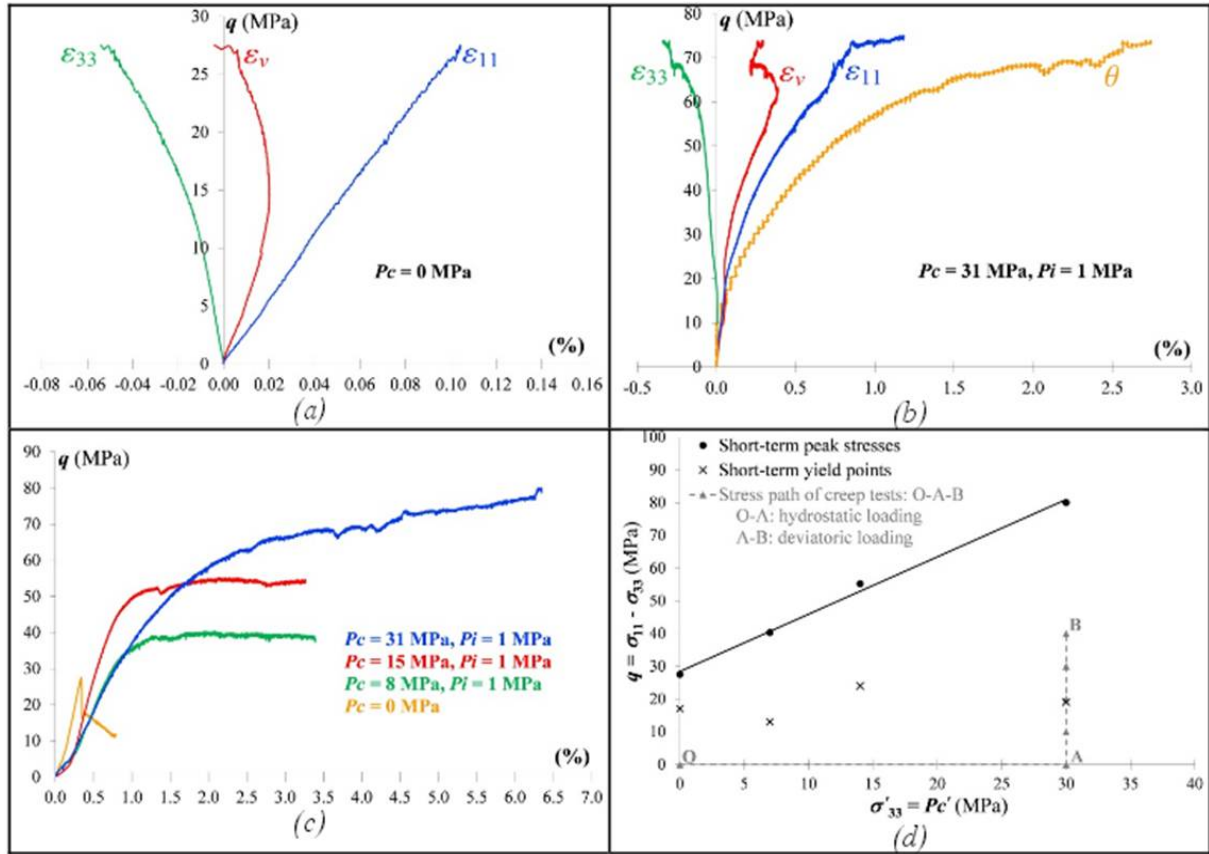


Figure 45. (a) Triaxial compression test on Massangis limestone ($P_c = 31$ MPa; $P_i = 1$ MPa): stress-strain curves. (b) Failure surface of Massangis limestone (obtained from short-term uniaxial and triaxial compression tests) in the effective stress space and loading path of the triaxial multi-step creep tests.

Figure 45b shows stress-strain curves of the short-term triaxial compression test with $P_c = 31$ MPa and $P_i = 1$ MPa on the Massangis limestone. Therefore, the effective confining pressure P_c was of 30 MPa, i.e. the same effective confining pressure as for the triaxial multi-step creep tests (Experiments I, II, III and IV). For this high confining pressure, the mechanical behavior is contractant and work hardening (Fig.45c). The short-term dilatancy threshold (i.e., the onset of the dilatants volumetric deformation), which corresponds to the onset of unstable propagation of microcracks [Bieniawski 1967] and therefore to the long-term strength (i.e., onset of tertiary creep), is not visible in this test. Figure 45d represents the short-term peak and yield points and the loading path of the triaxial multi-step creep tests in the space of effective stresses. It is worth emphasizing that, since the behavior of the Massangis limestone changes from brittle and dilatants to ductile and contractant as confining pressure increases, the extent of the linear portion of the axial strain curves decreases with increasing confining pressure, making it more difficult to define yield points. Anyway, as shown by figure 45d, during Experiments I, II, III and IV, the material was held at a differential stress q up to 40 MPa which corresponds approximately to half of its short-term peak stress. Therefore differential stresses from 20 MPa to 40 MPa are above the short-term yield point and are sufficiently high to activate chemo-mechanical processes such as PSC and/or subcritical cracking but too low to induce the long-term failure (i.e., tertiary creep) of the material.

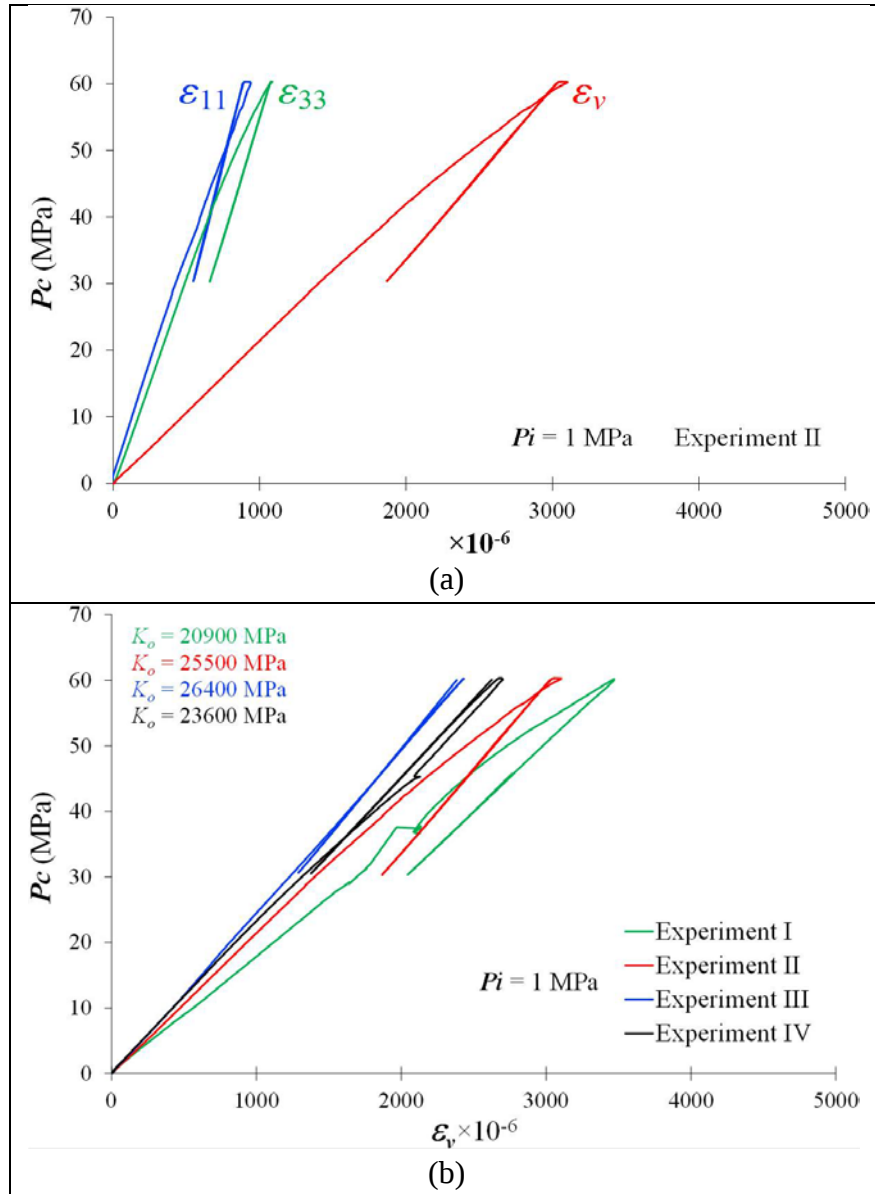


Figure 46. (a) Hydrostatic loading before the multi-step creep test II on Massangis limestone: stress-strain curves. (b) Hydrostatic loadings before all multi-step creep tests on Massangis limestone: stress-volumetric strain curves.

Figure 46a represents the stress-strain curves of the hydrostatic loading before the multi-step creep test II on Massangis limestone. This Figure shows that, under hydrostatic loading, the material behavior is isotropic ($\epsilon_{11} \sim \epsilon_{33}$) and almost elastic. Indeed, no pore collapse mechanism is observed in the volumetric strain curve. Figure 46b shows volumetric strain curves of the hydrostatic loadings before all multi-step creep tests on Massangis limestone. At $P_c = 60$ MPa, an unloading-reloading cycle was performed (i.e., the confining pressure P_c was half unloaded) to determine the drained bulk modulus K_o . As the values of K_o are quite similar, samples can be considered as homogeneous from a mechanical point of view. This is an important consideration since the multi-step creep experiments will be compared with one another.

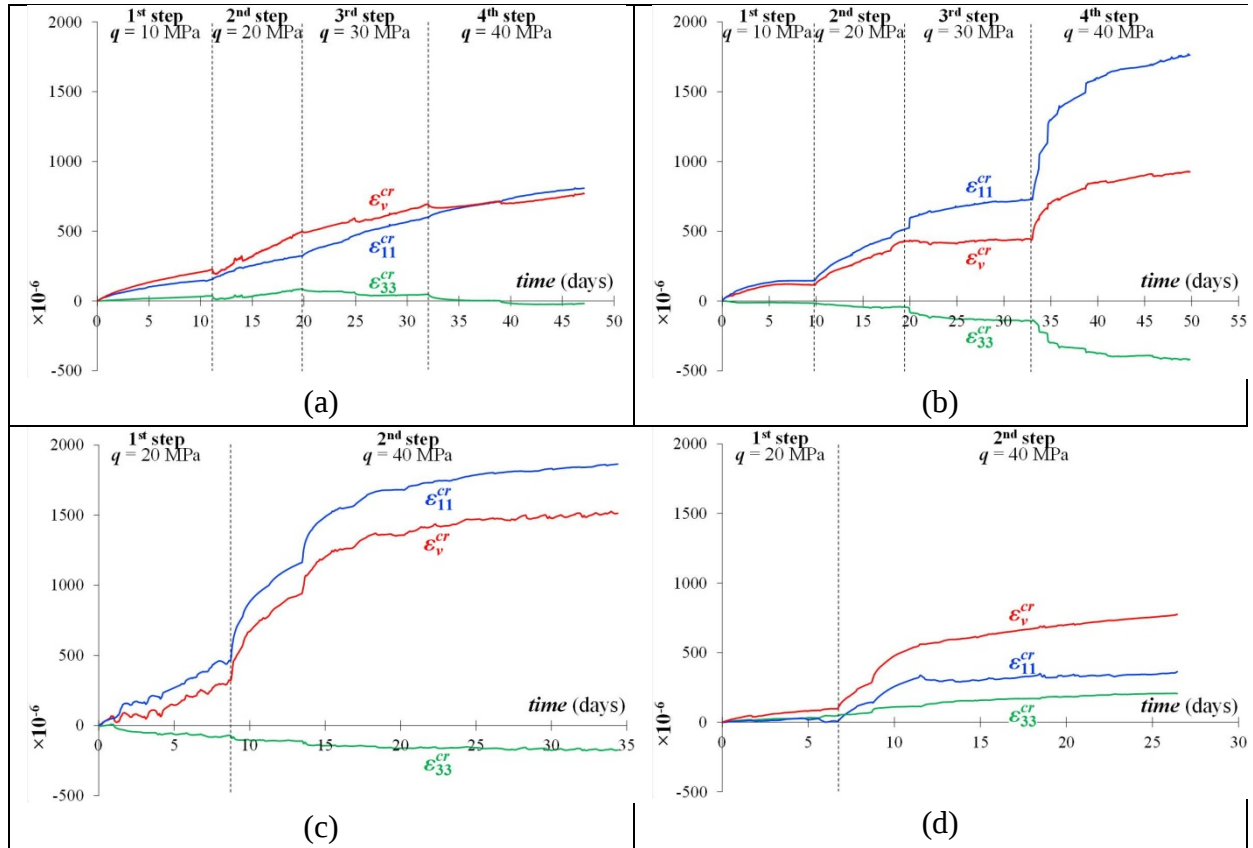


Figure 47. Deformation curves (axial, lateral and volumetric strains vs time) of multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment I: sample saturated with meteoric water without circulation (i.e., closed and no-flow condition). (b) Experiment II: dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments. (c) Experiment III: dynamic percolation of the meteoric water with 2 stress increments. (d) Experiment IV: dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates.

Figure 47 shows deformation curves (axial, lateral and volumetric strains vs time) of all multi-step creep tests. The classical creep stages (i.e., primary/transient and secondary) can be observed in the axial creep curves, but especially in Experiments II and III (dynamic percolation of the meteoric water) and for the higher stress levels. In all experiments, the axial strain increases with time and differential stress q and is much higher than the lateral strain which results in material compaction/contraction (i.e., positive volumetric strain). It is worth emphasizing that deformations measured during all experiments are not very significant, which is in good agreement with this kind of hard rock (see the intrinsic mechanical properties of the Massangis limestone, Figs. 45 and 46). In addition, for creep Experiments II and III, the volumetric compaction measured with strain gauges (Figs. 47b, 47c) is very limited ($\sim 0.1\%$). Hence, the decrease in porosity measured with Hg porosimetry cannot stem from a compaction effect due to the increase in differential stress.

3.3.3. Chemical data

Because experiment I was performed without fluid circulation (i.e., closed and no-flow condition), fluid sampling was not possible during this test. So, chemical analyses were only

performed on the initial fluid used for the saturation and on the interstitial fluid at the end of the experiment. The results, compiled in Table 8, show a significant increase in calcium and iron concentrations at the end of the test. Calcium concentration is three times larger at the end of the experiment when compared to the initial fluid. Conversely, the magnesium concentration in the final fluid is almost three times lower than in the initial fluid. The carbonate ion CO_3^{2-} shows an increase from 36.2 mg/l to 49.8 mg/l. The pH of the output fluid shows a small decrease from 7.62 to 6.92 (Table 8).

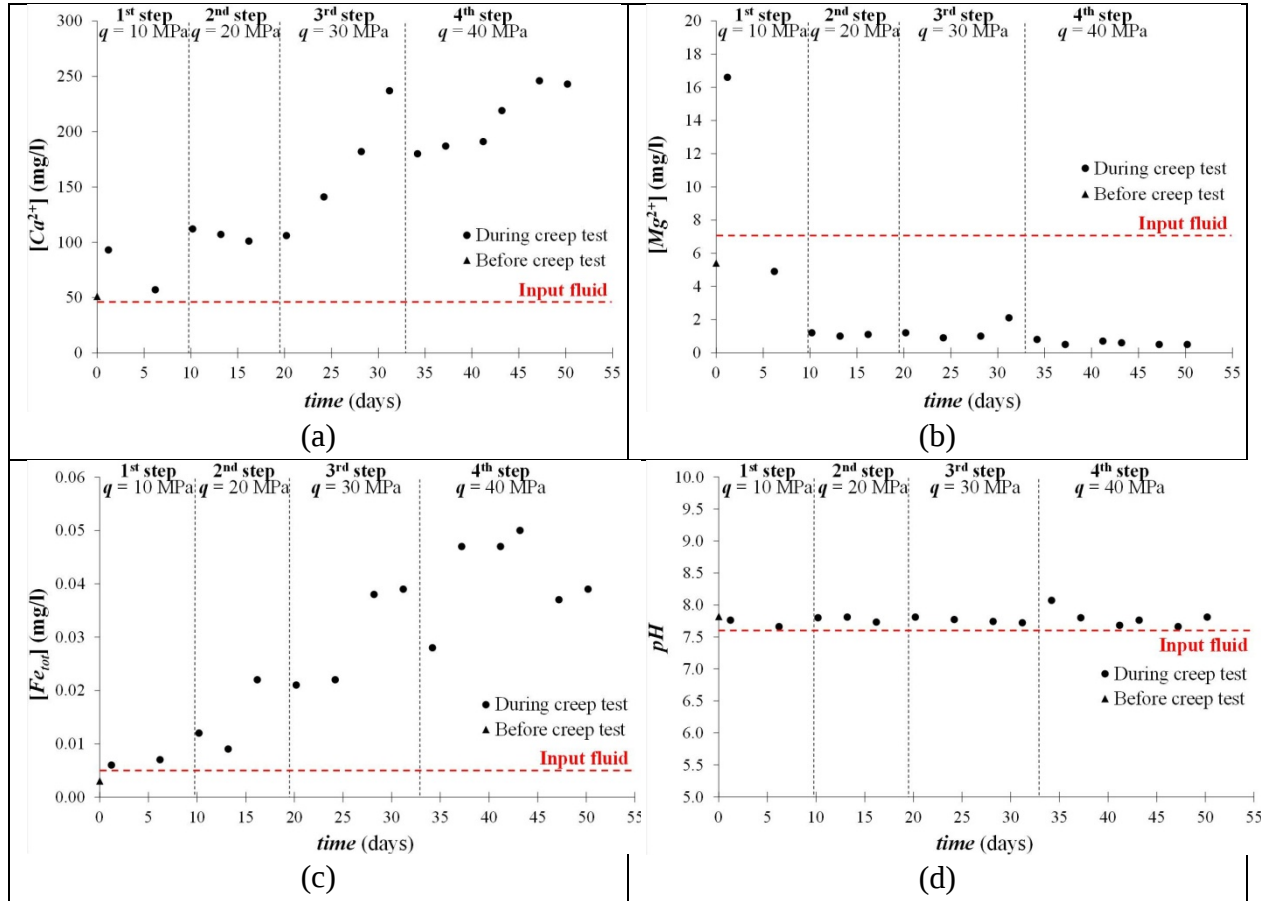


Figure 48. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments).

The Experiment II was performed under flow-through conditions (dynamic percolation of the meteoric water with four differential stress increment), allowing the output fluid to be sampled regularly during the experiment. Analyses of Ca , Mg , Fe concentrations and pH in the percolating fluid are reported in Figure 48 and Table 8. Under hydrostatic loading (i.e., before the creep test and the application of the differential stress q), the composition of the output fluid did not change significantly compared to the initial fluid (used for the saturation of all samples). During the multi-step creep test, the concentrations of calcium, iron and carbonate ions in the output fluid increased with time and differential stress. Despite the variation in the measured values, $[\text{Ca}^{2+}]$ and $[\text{Fe}_{\text{tot}}]$ seem to follow the evolution of the axial strain curve (Fig. 48b). At $q = 40$ MPa, the calcium concentration reached 250 mg/l, which is five times the initial concentration. Conversely, the magnesium concentration decreased

strongly and remained below the detection limit of LA-ICP-MS (< 5 ppb). During Experiment II, pH values of the output fluid did not vary significantly compared to the initial fluid (Fig. 48d, Table 8).

The Experiment III was also performed under flow-through conditions (dynamic percolation of the meteoric water), allowing the output fluid to be sampled regularly. In this experiment, only two differential stress increments were performed compared to the four stress increments of the Experiment II. As for Experiment II, the concentrations of calcium and iron ions in the output fluid increased with time and differential stress and the magnesium concentration decreased (Fig. 49). $[Ca^{2+}]$ and $[Fe_{tot}]$ also reproduce the evolution of the axial strain curve (Fig. 49c). At $q = 40$ MPa, the calcium concentration reached 210 mg/l, which is close to the concentration obtained at the end of the Experiment II (250 mg/l). pH did not evolve significantly during this experiment.

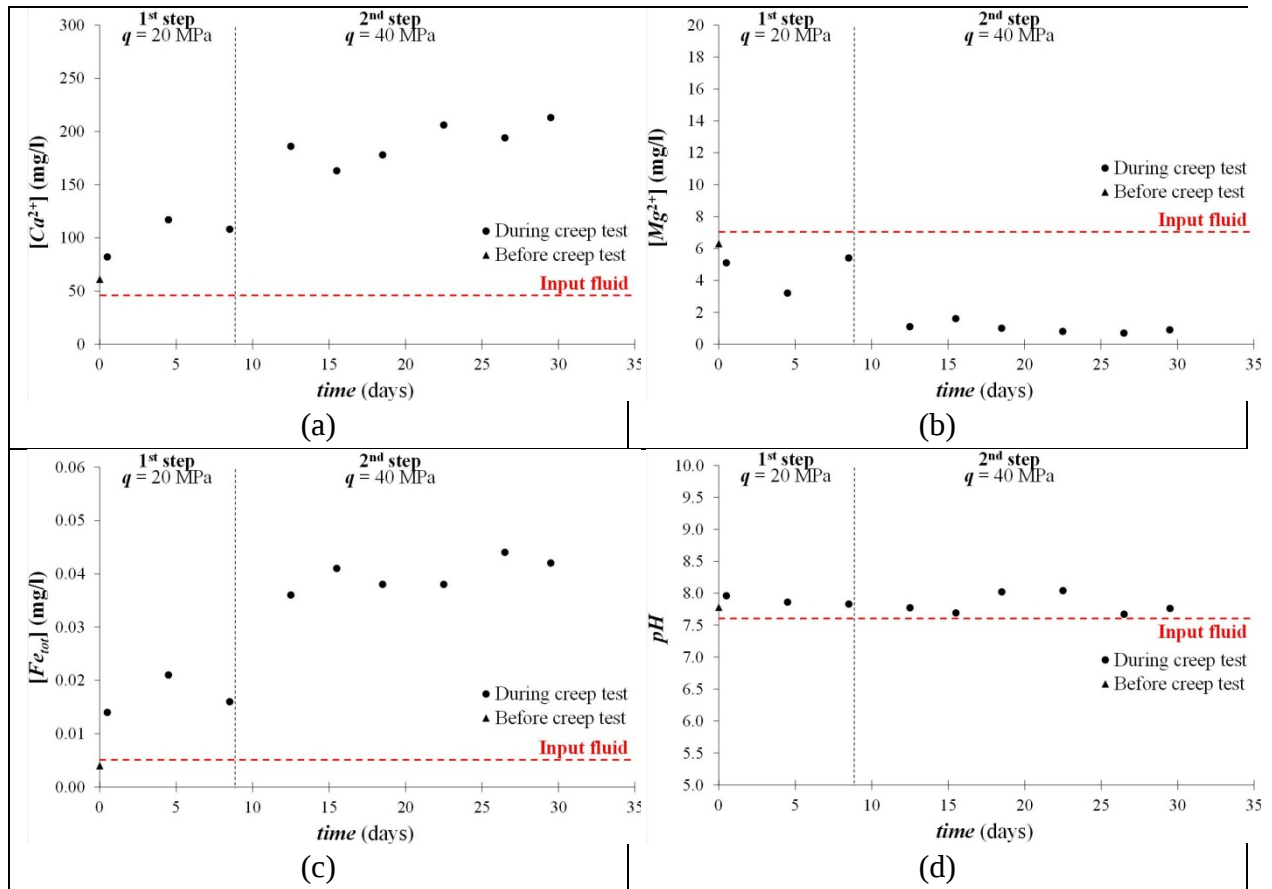


Figure 49. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water with 2 stress increments).

The Experiment IV was also performed under flow-through conditions (i.e., dynamic percolation) but the meteoric water was enriched in phosphates. Unlike the other experiments I, II and III, the concentrations of Ca , Mg and Fe ions in the output fluid did not show a noticeable evolution with applied differential stress q and time (Fig. 50). As for all experiments, pH did not evolve significantly.

Tableau 8. Ionic composition and pH of the initial (input) fluid, the interstitial fluid after the Experiment I (closed and no-flow condition) and the output fluid during Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments).

	Creep time (days)	q (MPa)	pH	$[Ca^{2+}]$ (mg/l)	$[Mg^{2+}]$ (mg/l)	$[Fe_{tot}]$ (mg/l)	$[CO_3^{2-}]$ (mg/l)
Initial fluid	-	-	7.62	47	7.1	0.005	36.2
Interstitial fluid after Experiment I	-	0-40	6.92	151	2.7	0.09	49.8
Output fluid during Experiment	2	0	7.90	59	5.2	0.008	-
	4	0	7.82	51	5.4	0.003	40.8
	9	10	7.76	93	16.6	0.006	-
	14	10	7.66	57	4.9	0.007	44.8
	18	20	7.80	112	1.2	0.012	-
	21	20	7.81	107	1.0	0.009	-
	24	20	7.73	101	1.1	0.022	46.8
	28	30	7.81	106	1.2	0.021	-
	32	30	7.77	141	0.9	0.022	-
	36	30	7.74	182	1.0	0.038	-
	39	30	7.72	237	2.1	0.039	50.6
	42	40	8.07	180	0.8	0.028	-
	45	40	7.80	187	0.5	0.047	-
	49	40	7.68	191	0.7	0.047	-
	51	40	7.76	219	0.6	0.050	-
	55	40	7.66	246	0.5	0.037	-
	58	40	7.81	243	0.5	0.039	53.4

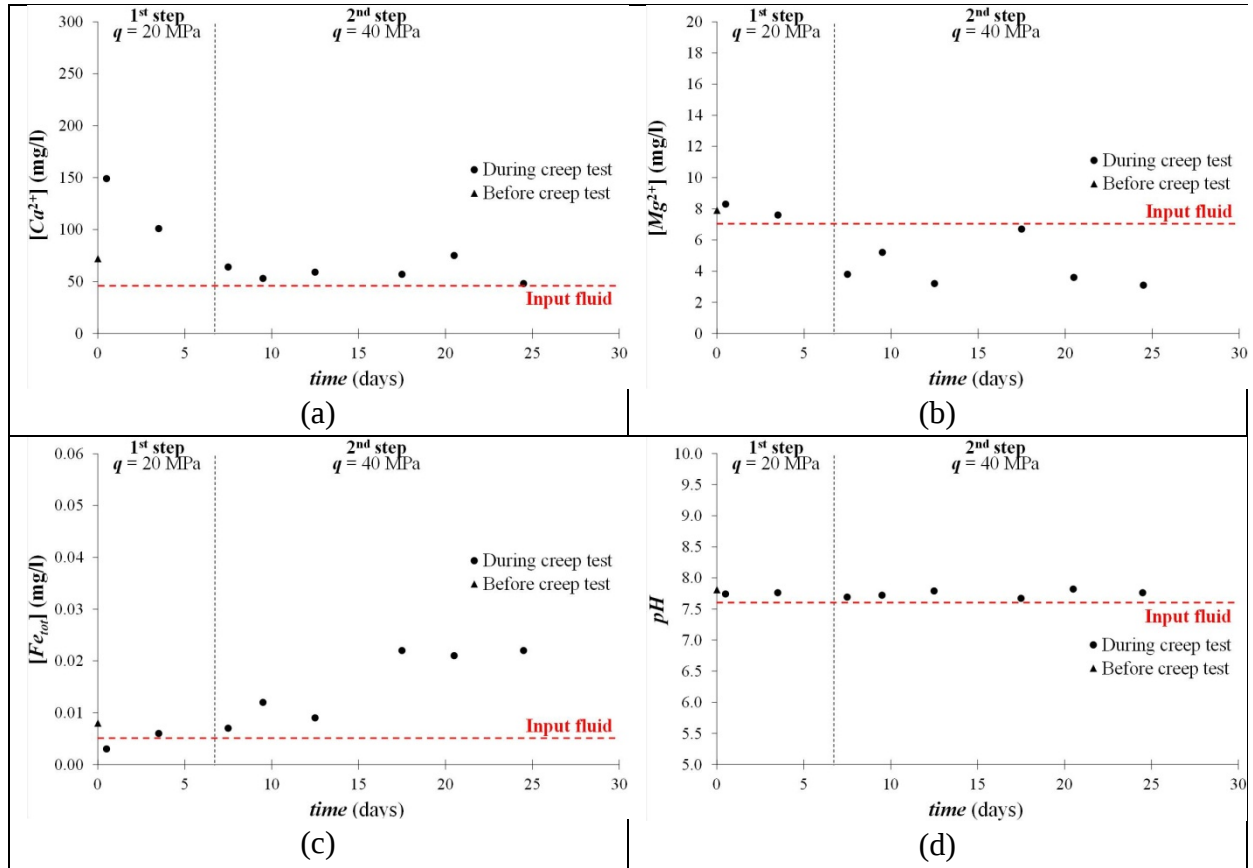


Figure 50. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment IV (dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates).

3.3.4. Petrographical observations

At the end of each creep experiment, the petrography of the tested samples was analyzed and compared with the initial rock. There were no changes observed at the scale of optical microscopy and cathodoluminescence analyzes. However, SEM observations showed alterations in the morphology of micrite crystals.

Figure 51 represents a selection of SEM images obtained on the initial rock before experimentation (images A and B) and on the samples after Experiments I (images C and D) and II (images E and F). Micrites can be described according to the classification of Deville de Perière et al. [2011]. Micrites in the initial rock display subrounded to micro-rhombic shapes with punctic and sometimes partially coalescent contacts (Figure 51, images A and B). Changes in micrite crystals are more significant in the flow-through Experiment II than in the no-flow Experiment I. Indeed, micrites after Experiment I are subrounded to rounded with predominantly coalescent and sometimes punctic contacts (Figure 51, images C and D). After Experiment II, micrite crystals show a drastic change in their shape and contacts; they are rounded to fused with fully coalescent contacts (Figure 51, images E and F). EDS analysis indicated the presence of calcium without magnesium above the limit of detection in the initial rock (Figure 52a). After the Experiment II, EDS analysis on the tested sample showed an increase in the magnesium content of micrites (Figure 52b).

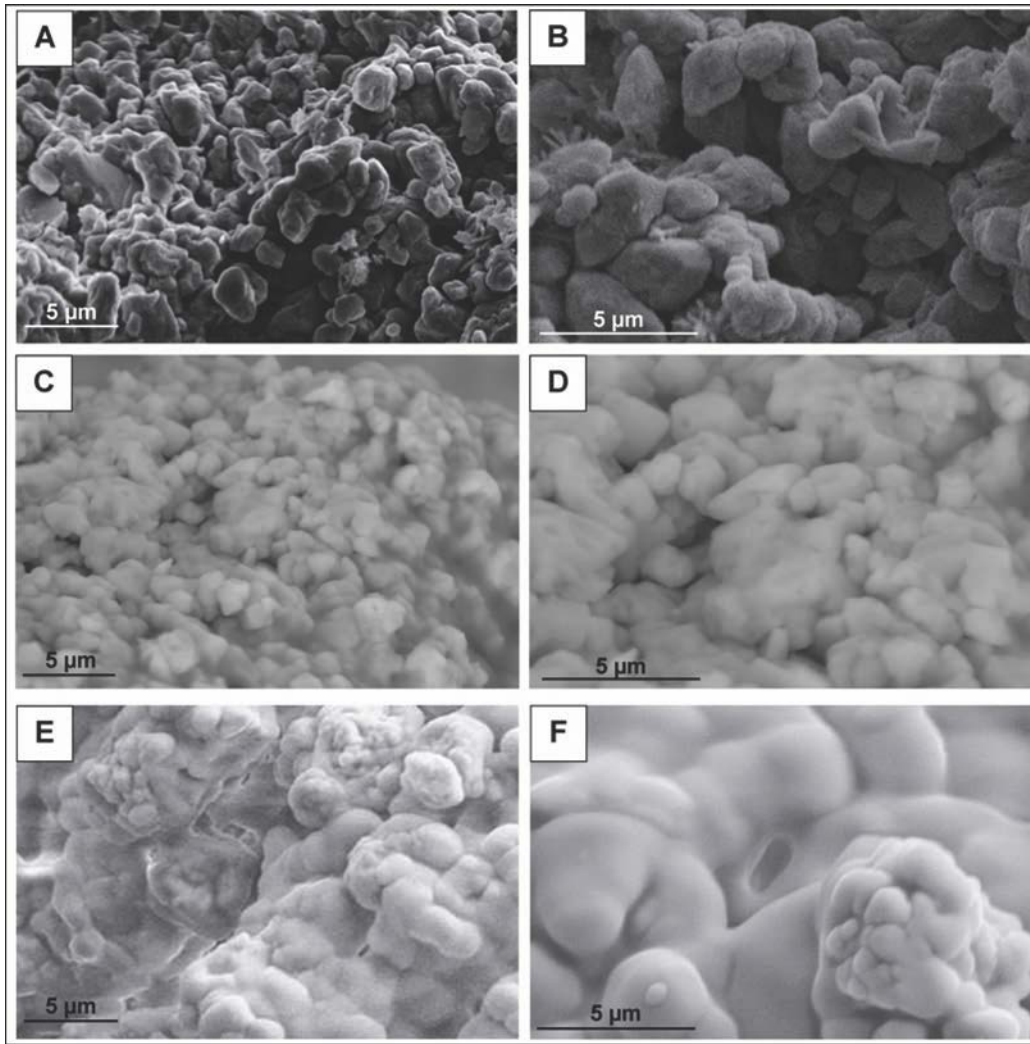


Figure 51. SEM observations on Massangis limestone showing micrite crystals. Images A and B correspond to the initial rock before experimentation. Images C and D correspond to the rock after the Experiment I (closed and no-flow condition). Images E and F correspond to the rock after the Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water) and show precipitation of calcite on micrite crystals.

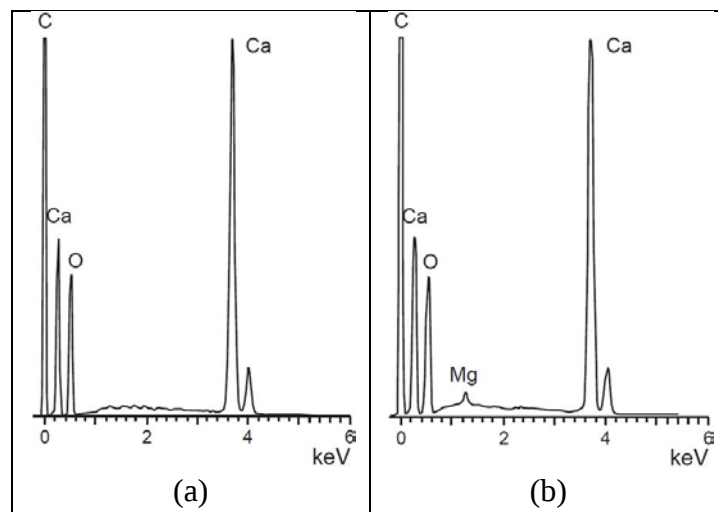


Figure 52. EDS spectra of micrites in the initial sample (a) and after Experiment II (b).

3.4. Discussion

3.4.1. Time-dependent deformation mechanisms

Under the stresses/temperature conditions of DBR (relatively high temperature, high confining and differential stresses), many deformation mechanisms may be invoked to explain the long-term deformation of Massangis limestone. First, cataclastic (or microbrittle granular) flow is a mechanism that describes the permanent straining achieved by the relative movement of the fragments of the broken material [Paterson and Wong 2005]. If the initial porosity of the material is important, the classical tendency to dilatancy of porous rocks during creep deformation may be counter-balanced through collapse of its porosity and cataclastic flow may thus be accompanied by compaction rather than dilation, as suggested by Paterson and Wong [2005]. In our creep experiments, cataclastic flow and pore collapse mechanisms can be discounted based on the absence of fragmented grains (crystals) under SEM observation after creep testing and the absence of significant compaction during the creep deformation (Fig. 47). In addition, the effective stress during our creep tests on the Massangis limestone was probably too low for cataclastic flow to have taken place, as suggested by many authors [e.g., Baud *et al.* 2000, Vajdova *et al.* 2004, 2010, Schubnel *et al.* 2005]. Figure 46, which represents hydrostatic loadings before each multi-step creep test on Massangis limestone, also shows that there is no pore collapse mechanism under an effective confining pressure of 60 MPa.

Second, subcritical crack growth is another mechanism, resulting in the static fatigue (i.e., time-dependent brittle behavior) of rocks, which could be invoked to interpret our experiments. Indeed, this deformation mechanism is enhanced by the presence of water through physiochemical reactions at crack tips, e.g. stress corrosion in the case of silicate rocks [e.g., Atkinson 1984, Atkinson and Meredith 1987, Scholz 1968]. In the case of deformation of calcite rocks in the temperature range 20-500 °C, Rutter [1974] suggested that there is no evidence that stress corrosion, as described for quartz and other silicates, plays any role. Indeed, this hydrolytic weakening is unlikely to be important in the deformation of ionic crystals such as calcite. In the presence of aqueous fluids, many other mechanisms may be involved in the subcritical cracking of rocks, namely dissolution, diffusion, ionexchange and microplasticity [Atkinson 1984]. Hence, Røyne *et al.* [2011], Liteanu and Spiers [2009], Croizé *et al.* [2010a] and Brantut *et al.* [2013] reported that subcritical microcracking is an active mechanism of long-term deformation in carbonate rocks. However, Zhang and Spiers [2005a, 2005b], in their studies of time-dependent behavior of calcite aggregates in the presence of aqueous fluids, have discounted the subcritical cracking mechanism on the basis of the absence of acoustic emissions during their experiments. In addition, the absence of significant lateral deformation and thus dilatancy (due the opening of axially oriented microcracks, i.e., in the direction of the major principal stress σ_{11}) during both short-term (Fig.45b) and creep (Fig.47) tests and the constancy of the permeability during all creep tests (Fig.44) indicates that subcritical cracking is not of great importance in all our experiments. Indeed, Figure 45 (b,c) shows clearly that for the high effective confining pressure (30 MPa) of triaxial creep tests, the mechanical behavior is ductile and contractant.

Yet, all our analyses indicate that active processes occurred at the micritic scale. Chemical analyses showed a complex evolution of the output fluid composition with time and differential stress q (Figs. 48-50). Taken separately, the increase in calcium concentration with time and differential stress q may be due to a combination of kinetic dissolution and thermodynamic properties of Ca-bearing phases at high pressure. But taken together with mechanical (axial compaction, Fig. 47), petrophysical (decrease in porosity, Fig. 41c, Tab. 7) and petrographical (change in the shape of micrite crystals, Fig. 48) analyses, chemical results suggest rather a PSC process. In addition, the adjunction of phosphate ions in the percolating meteoric water (Experiment IV: dynamic percolation) inhibits the Ca release in the output fluid (Fig. 50a), the decrease in porosity (Fig. 41d, Tab. 7) and the axial contraction (Fig. 47d). This is another evidence of the PSC process occurrence inasmuch as the inhibiting effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite are well known [e.g., *Zhang and Spiers* 2005b]. Amongst all time-dependent deformation mechanisms, PSC is therefore the most likely in carbonate rocks such as Massangis limestone.

The PSC mechanism and its application to Experiments I and II are described schematically in Figure 53. PSC is a coupled chemo-mechanical process that causes particles, such as grains (or crystals in our case), to come closer as a response to increased axial stress (Fig. 50, diagram B), thus generating an increase in normal stress at grain contacts. The equilibrium constant of the dissolution-precipitation reaction is greater at contact points between crystals than at free faces [*Rutter* 1976, *Zubstov et al.* 2004, *Van Noort et al.* 2008, *Yasuhara et al.* 2003, *Paterson* 1973]. This leads to a progressive local dissolution of solid material (i.e. crystal matter) at crystal contacts. The solutes (Ca and Fe ions) are transported out of the contacts by diffusion through the fluid film between crystals according to the theory of “Water Film Diffusion” proposed by *Weyl* [1959], *Rutter* [1976] and *Gunzburger* [2010], as shown in Figure 53 (diagram B). Pressure solution occurs between micrite crystals at the microscopic scale (Fig. 51) and this dissolution explains the increase in axial strain (i.e., contraction or compaction) during all experiments (Fig. 47). PSC being a slow, time dependent mechanism [e.g., *Dysthe et al.* 2006], it is understandable that the petrographical evidences (Fig. 51) can be observed at a scale no greater than that of micrite crystals. After dissolution of crystal matter, the solutes (Ca and Fe ions) precipitate on the less stressed faces of grains or crystals [e.g., *Rutter* 1976, *Zubstov et al.* 2004]. The calcite precipitations on pore walls integrate magnesium from the percolating fluid, as schematically illustrated in Figure 53 (diagrams C and D), which explains the decrease in $[Mg^{2+}]$ in the interstitial fluid (Table 8, Figures 48 and 49).

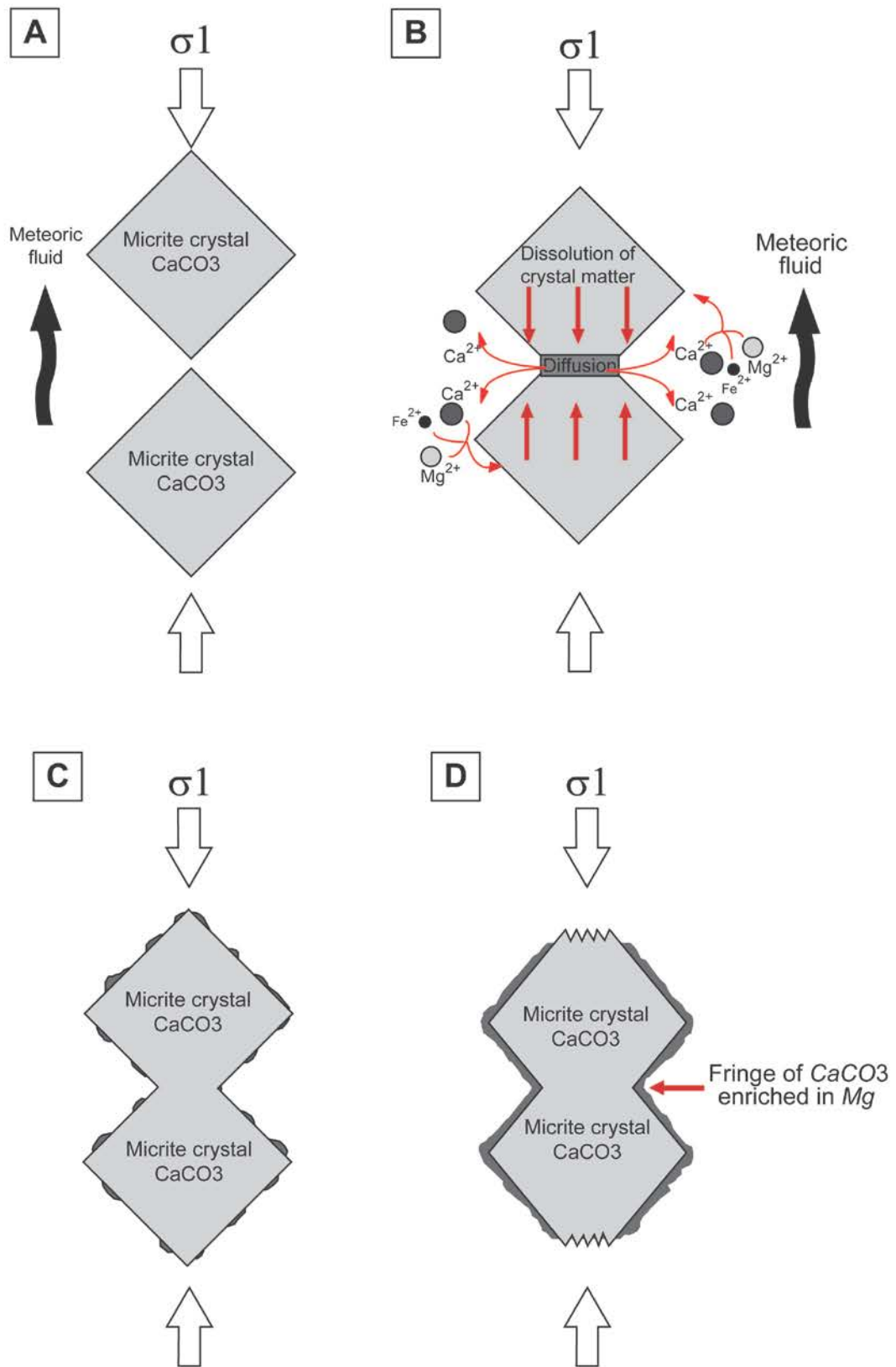


Figure 53. Schematic representation of the pressure solution process and its application to experiments. (A) Before the beginning of the process, (B) in process, (C) final state of micrites after Experiment I (closed and no-flow condition) and (D) after Experiments II and III (dynamic percolation of the meteoric water). Modified from Van Noort et al. [2008] and Yasuhara et al. [2003].

3.4.2. Effects of stress and chemistry and flow condition of pore fluid on the PSC process

3.4.2.1. Effects of stress

The intensity of the PSC process increases as a function of axial stress. This can be seen in mechanical data of creep experiments (Fig. 47). While lateral strains remain not significant in all experiments, axial strains increase (i.e., contraction) with applied differential stress q . Experiments II and III, which were performed under the same flow conditions (dynamic percolation of the meteoric water), display the largest axial deformations. At the end of the last stress level ($q = 40$ MPa), the axial deformation corresponds to 0.18% in both cases. This suggests that the maximal axial deformation the material can reach at a given stress level does not depend on the stress path (4 stress increments in Experiment II and 2 stress increments in Experiment III). Experiment IV, which was performed with a dynamic percolation and continuous renewal of the meteoric water enriched in phosphates, displays the lowest axial deformations ($\sim 0.035\%$ at the end of the last stress level). Experiment I, which was performed with meteoric water without circulation (i.e., closed and no-flow condition), also displays low axial deformations ($\sim 0.08\%$ at the end of the last stress level). Hence, the maximal axial contraction (or compaction) at the end of the last stress level ($q = 40$ MPa) depends on the flow conditions and the chemical compositions of the fluid. The remaining question is where is the system going? For the last stress level ($q = 40$ MPa) during the secondary stage of creep, the axial strain rate of creep is: $d\varepsilon_{11}^{cr}/dt = 1.5 \times 10^{-8}\% \cdot s^{-1}$ (Experiment I); $1.9 \times 10^{-8}\% \cdot s^{-1}$ (Experiment II); $1.4 \times 10^{-8}\% \cdot s^{-1}$ (Experiment III); $4.5 \times 10^{-9}\% \cdot s^{-1}$ (Experiment IV). Hence, the axial strain rate is almost equal in the first three experiments but is 3-4 times lower in the Experiment IV with phosphates, thus illustrating again inhibiting effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite. However, secondary creep is not completely stabilized in all experiments (inter alia because of the relatively short duration of this stress step) and these values of creep strain rate should be taken carefully. While the first two creep stages (i.e., primary/transient and secondary) can be observed in Figure 47, especially in Experiments II and III (dynamic percolation of the meteoric water) and for the higher stress levels, tertiary (i.e., accelerated) creep was not observed in any experiment. Two hypotheses may be invoked to explain this. First, if PSC is the main mechanism in our creep experiments, we are actually not supposed to see this third creep stage and eventually long-term brittle failure. Indeed, we are not in the brittle regime but rather in the ductile regime, as illustrated by Figure 45 (b, c, d). Second, the differential stress was not high enough. Indeed, as illustrated in Figure 45 (b, c, d), even at the last stress level ($q = 40$ MPa), the differential stress represents only 50% of the short-term peak stress.

The impact of stress increase on the intensity of the PSC process can also be seen in chemical data (Figs. 48-50). Indeed, as for axial strain, the increase in calcium and iron concentrations in pore fluid is correlated with the increase in differential stress q in all experiments, except for Experiment IV (dynamic percolation of the meteoric water enriched in phosphates). For example, the chemical analysis (Fig. 48b, Table 8) of the output fluid during Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments) showed that $[Ca^{2+}]$ is five times higher at $q = 40$ MPa than at $q = 0$ MPa (i.e., before creep test). This chemical

analysis also showed a sudden and punctual increase in both calcium and magnesium concentration. This sudden release of dissolved matter can be explained by the heterogeneity of the sample and the porous network. It is questionable that this value represents a real variation of matter dissolution rate. Therefore, it will not be integrated in any further modeling.

Figure 54 demonstrates for Experiment II the positive correlation between differential stress q and dissolved Ca and Fe in the output fluid. The Ca/Fe concentration ratio (in mmol/kgw) in the initial rock is of 200 (Tab. 6), while in the output fluid this ratio is 6000 at the end of the experiment (Fig. 54). This can be explained by the fact that only a small fraction of iron of the rock, which comes mainly from pyrite crystals, is integrated in micrite crystals (representing the ratio found in the output fluids). The positive correlation between differential stress q , $[Ca^{2+}]$ and $[CO_3^{2-}]$ (Tab. 8) hints towards an increase of the dissolution process but not of the precipitation process. Thus, there is an evident relationship between: i) the porosity that affects both the water flow path and the diffusion processes, ii) the thermodynamics of water/rock interactions at high pressure/stresses and iii) the crystallographic constraints. All these parameters drive the nature, kinetic and equilibriums of the dissolution-precipitation reactions occurring in this dynamic and complex porous network.

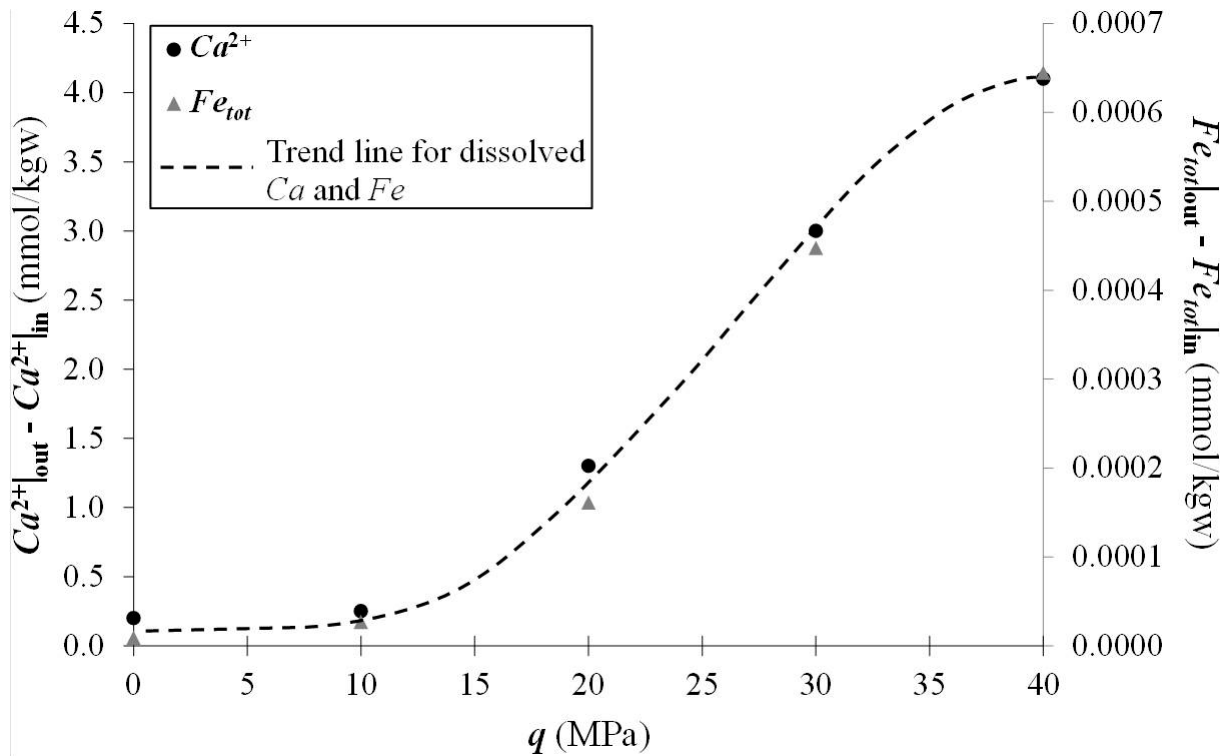


Figure 54. Relationship between differential stress q and mean dissolved Ca^{2+} and Fe_{tot} in the output fluid during Experiment II (dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments). $Ca, Fe|_{out}$ = Quantity of Ca, Fe in the output solution; $Ca, Fe|_{in}$ = Quantity of Ca, Fe in the input solution.

3.4.2.2. Effects of chemistry and flow condition of pore fluid

The intensity of the PSC process is higher in Experiments II and III (flow through condition with 4 and 2 stress increments, respectively) than in Experiment I (closed and no-flow condition). The dissolution of solid matter (assumed to be CaCO_3 only) was of 5.2 mg at the end of the Experiment I and 264.75 mg at the end of the flow-through Experiment II (Tab. 9). These values were calculated on the basis of the volume of the injected fluid and its Ca concentration at the sample output (cf. fluid analysis in Table 8). However, this large difference in the amounts of dissolved CaCO_3 may stem from the difference in the volume and flow condition of the fluid that reacted with rock (Tab. 9), i.e. 20 ml in Experiment I (corresponding to the pore volume filled by the meteoric water, without circulation) and 1152 ml in Experiment II (dynamic percolation). This difference may be explained by two processes. First, fluid flow increases the rate of circulation of solid matter [Bjørlykke and Høeg 1997]. The second process corresponds to the progressive reaching of a saturation state of calcite in the interstitial fluid, in the Experiment I (closed and no-flow condition). The fluid being constantly renewed in Experiment II, the saturation state was never reached thus leading to a continual dissolution process. In addition, the decrease in the Mg concentration in output fluids (Tab.8, Figs. 48b, 49b) and petrographical observations, i.e. the formation of a calcite layer enriched in Mg on micrite crystals (Fig.48), after Experiments I, II and III suggest the occurrence of a precipitation process. This precipitation process is more important in the Experiments II and III than in the Experiment I, as noticeable by petrographical observations (Fig. 51).

Numerous experimental studies [e.g., Reddy 1977, Dove and Hochella 1993, Davis et al. 2000, Alkattan et al. 2002, Plant and House 2002] have shown that the presence of phosphate ions in the pore fluid reduces reaction rates of both carbonate dissolution and precipitation. In the experimental study of Zhang and Spiers [2005b] on calcite powders, done by the way of uniaxial compaction tests at low applied stresses (1 to 4 MPa), an increase in phosphate concentration in the interstitial fluid led to a significant decrease in pressure solution strain rate, thus evidencing the importance of fluid chemistry on this coupled chemo-mechanical process. Rate inhibition was credited to be caused by the adsorption of aqueous phosphate on calcite surfaces which are very favorable adsorption sites for aqueous phosphate [DeKanel and Morse 1978]. Consequently, phosphate-bearing ions block active attachment sites, leading to the inhibition of calcite dissolution. In our experimental study, the addition of phosphate ions in Experiment IV induced a significant diminution of calcite dissolution rate (Fig. 50) and, thus, of time-dependent axial compaction (Fig. 47d), compared to the Experiment III (Figs. 49 and 47c) which has been performed under the same conditions (dynamic percolation of the meteoric water with 2 stress increments). Therefore, our experimental data suggest that PSC is the main time-dependent deformation mechanism in Massangis limestone and that the addition of phosphate ions (phosphate being mainly a component of sea water compared to meteoric/fresh water) in pore fluid inhibits greatly the PSC process. The origin and composition of the pore fluid is therefore very important for the quantification of the rate of the diagenetic process of PSC at great depth.

Tableau 9. Quantities of dissolved CaCO_3 in Experiments I and II, calculated from fluid analysis (cf. Table 7). In theoretical batch experiments, quantities were calculated from the fluid-rock equilibrium state.

	Stress level q (MPa)	Duration (days)	Volume of injected fluid (ml)	Mean dissolved Ca^{2+} (mg/l)	Dissolved Ca^{2+} (mg)	Dissolved CaCO_3 (mg)
Experiment I	0-40	55	20	104	2.08	5.2
Batch theory	-	-	20	1	0.02	0.05
Experiment II	0	8	153	8	1.2	3
	10	11	211	28	5.9	14.75
	20	9	173	52	9	22.5
	30	13	250	120	30	75
	40	19	365	164	59.8	149.5
Total			1152	-	106	264.75
Batch theory	-	-	1152	1	1.152	2.88

3.4.3. Experimental results vs thermodynamic simulations: effects of applied stress

As presented in §3.4.2.2, the dissolution of solid matter (assumed to be CaCO_3 only) was estimated on the basis of the volume of the injected fluid and its Ca concentration at the sample output (cf. fluid analysis in Table 8). To obtain this estimation, a mean value for dissolved calcium was determined for each level of differential stress. Hence, we obtained (cf. Tab. 9) from these experimental data 5.2 mg of dissolved calcite (corresponding to 2.08 mg of dissolved calcium) at the end of the Experiment I (closed and no-flow condition) and 264.75 mg of dissolved calcite (corresponding to 106 mg of dissolved calcium) at the end of the Experiment II (flow through condition). In parallel, we performed batch thermodynamic simulation of calcite solubility with PHREEQC (80 °C; 0.1 MPa) that allows a theoretical estimation of dissolved calcite by taking into account the volume of the fluid that reacted with rock during experiments. We obtained from thermodynamic simulation (cf. Tab. 9) 0.05 mg of dissolved calcite (corresponding to 0.02 mg of dissolved calcium) at the end of the Experiment I and 2.88 mg of dissolved calcite (corresponding to 1.152 mg of dissolved calcium) at the end of the Experiment II. Hence, quantities of dissolved calcite are significantly lower (by a factor of a 100) in thermodynamic simulations than in experimental results. This difference is due to the fact that simple (batch) thermodynamic simulation does not take into account the effect of stresses/pressure on solubility constants and therefore differs greatly from our experimental conditions. Indeed, our experimental results suggest an increase in calcite solubility with stresses, leading to an increase of $[\text{Ca}^{2+}]$ in output fluid (Figs. 48-49, Tabs. 8-9). To illustrate this effect, we represented in Figure 55 the saturation index (SI) with respect to calcite during Experiment II. SI is calculated as follows:

$$SI = \log \frac{Q}{K} = \log Q - \log K \quad (17)$$

In this equation, Q represents the ion activity product and K is the solubility product. Hence Q represents the actual composition of the fluid and K represents the composition at chemical equilibrium (when $SI < 0$ the solution is undersaturated and the mineral may be dissolved, when $SI > 0$ the solution is supersaturated and the mineral may be precipitated; when $SI = 0$ the solution and mineral are at chemical equilibrium). SI was calculated at 80 °C and 1 bar with PHREEQC by considering $[Ca^{2+}]$ and pH of the output fluid at the end of each differential stress increment. These data, which were obtained using solubility constant for calcite valid at 0.1 MPa, show clearly that the output fluid becomes highly supersaturated with respect to calcite when q increases.

As previously discussed in this paper, PSC seems to be the main process at work. PSC is a pressure dependent process, as previously demonstrated by many authors [e.g., Weyl 1959, Spiers *et al.* 1990, Croizé *et al.* 2010a] who correlated strain rate due to pressure solution to applied stress. While the calcite solubility is well known under atmospheric conditions [Plummer and Wigley 1976] or is calculated as a function of pCO_2 [Pokrosky *et al.* 2005, Pokrosky *et al.* 2009], pH [Plummer *et al.* 1978, Marini 2007] and temperature [Pokrosky *et al.* 2009, Plummer *et al.* 1978], its dependence on stresses is neglected in classic thermodynamic calculations. However, it is now known that the solubility of calcite increases with large stresses, as was demonstrated notably by Caciagli and Manning [2003]. Batch thermodynamic simulation of calcite solubility with PHREEQC (80 °C; 0.1 MPa), i.e. a software that doesn't take into account the pressure effect on calcite solubility, returned a value of 0.025 mmol/kgw. The thermodynamic model of Duan and Li [2008] is able to calculate coupled phase and aqueous equilibrium of the H_2O - CO_2 - $NaCl$ - $CaCO_3$ system up to 250 °C and 100 MPa. The calcite solubility in pure water predicted by this model is 0.36 mmol/kgw at 80 °C and 100 MPa, i.e. a value 14 times higher than the value obtained with PHREEQC (80 °C; 0.1 MPa). However, our experimental data indicate that calcite solubility (based on Ca concentration measurements, cf. Tab. 9) is higher by almost one order of magnitude than the value obtained with the model of Duan and Li [2008], i.e. 2.3 mmol/kgw (Experiment II). These calculations demonstrate that calcite solubility is not only controlled by the global thermodynamic properties of the system (PVTX). Other constraints have to be considered, especially those playing a role at the scale of the crystals (crystallographic distortion, local stress, heterogeneous field of pressure...).

This increase in calcite solubility with differential stress may have important geological consequences. Specifically, it may signify that fluids that evolved in deep basins could become progressively less able to hold calcite in solution as they rise to the surface. Accordingly, a considerable amount of calcite may precipitate along the flow path. This precipitation phenomenon may lead to a change in both porosity and permeability during cooling and decompression of basinal fluids. Because the classical geochemical models do not integrate calcite solubility's dependence to pressure/stresses, they may not be suitable for carbonate reservoir modeling. In the future, models would be improved by the addition of pressure solution processes and the dependence of calcite solubility to pressure.

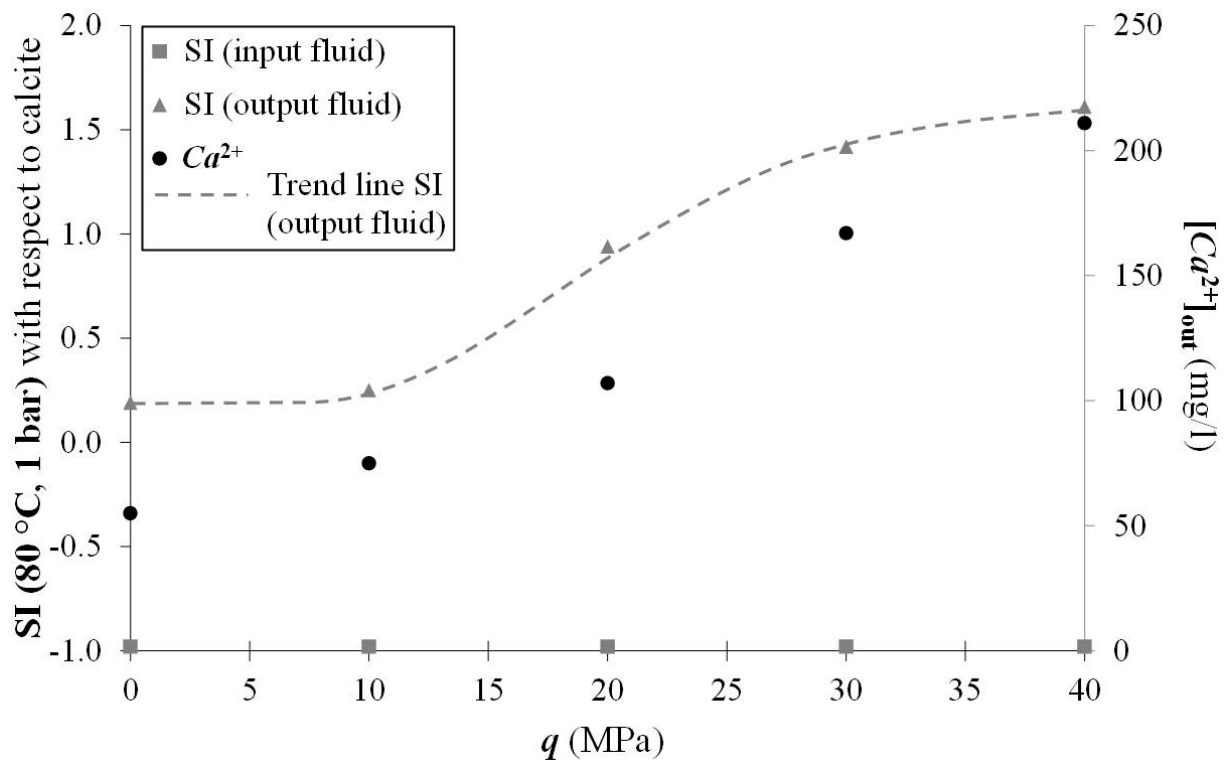


Figure 55. Saturation index (SI) with respect to calcite (logarithmic scale) and concentration of Ca^{2+} in the output fluid vs. differential stress q . SI was calculated at 80°C and 1bar with PHREEQC using experimental data (Experiment II: dynamic percolation of the meteoric water with 4 stress increments).

3.4.4. Effects of PSC on porosity and permeability

These results suggest that pressure solution, a process first described by Sorby [1863], is the most important mechanism controlling poronecrosis during burial, as shown by many authors [e.g., Rutter 1983, Tada and Siever 1989, Tada et al. 1987, Leythaeuser et al. 1995, De Meer et al. 2002]. In our study, the PSC process induced changes in micrite morphology, as shown in Figure 51 (diagrams C and D), as well as changes in the porous network between micrites (Figure 53). The evolution of the surface morphology of crystals has been previously shown by Dysthe et al. [2003]. Deville de Perière et al. [2011] established a relationship between the morphology of micrites and their porosity. Micrites of the initial rock being subrounded to micro-rhombic with punctate contacts, the classification of Deville de Perière et al. [2011] indicates porous micrites. The same classification on a sample after Experiment I (closed and no-flow condition) indicates that the micrites are still porous and have only slightly altered access to inter-crystal micropores (cf. Fig. 51, images C and D), as schematically represented in Figure 56 (image B). Thus, while the morphology of micrite crystals is slightly modified, the microporosity between crystals is preserved, as illustrated by the similarity of porous spectra of the initial sample (Fig. 41a) and the sample after Experiment I (Fig. 41b).

Conversely, the classification of micrites after Experiments II and III (dynamic percolation of the meteoric water) shows tight micrites with blocked access to the inter-crystal micropores. As shown in Figures 51 (images E and F) and 56 (image C), the precipitation of a fringe of calcite on free pore walls of micrites blocks the microporosity between micrite crystals, thus

inducing a decrease in the mercury connected porosity and complete disappearance of microporosity in the porous spectrum (cf. Fig. 41c and Tab.7). Actually, the density of the solid matrix and the total porosity of the samples did not change after Experiments II and III (cf. Tab.7). However, the microporosity that is still present in the porous network, was rendered inaccessible to the high pressure mercury (and probably to any fluid) because of the precipitation of this calcite fringe, thus explaining why it is not visible anymore in the porous spectrum (Fig. 45c). The preservation of macropores, which were not affected by the PSC process, allows the preservation of permeability, as illustrated in Figure 44a. The addition of phosphate ions in Experiment IV induced a significant diminution of calcite dissolution rate (Fig.50), thus inhibiting the PSC process. Consequently, porosity (Fig. 41d, Tab. 7) and permeability (Fig. 44b) of the tested sample are preserved.

3.4.5. Practical implications and suggestions

The new experimental setup presented here may have several applications for future studies on reservoir rocks. For example, it can be used to test the behavior of consolidated rocks under the high pressure/stresses and temperature conditions of DBR, unlike prior studies that have been performed under simpler conditions. In addition, this experimental setup is not limited to the study of carbonate diagenesis; it can also be applied to the study of siliciclastic diagenesis or other consolidated rocks.

This setup has a fluid circulation system that can be used to investigate the impact of pore fluid composition during burial diagenesis. Actually, several studies have already evidenced the importance of fluid composition in the preservation of good reservoir properties. For example, the effects of phosphate [Jonasson *et al.* 1996, Zhang and Spiers 2005a, Zhang and Spiers 2005b, Walter and Hanor 1979, Dekanel and Morse 1978, Katsifaras and Spanos 1999, Alkattan *et al.* 2002, Plant and House 2002, Dove and Hochella 1993], magnesium [Zhang and Spiers 2005a, Davis *et al.* 2000] and salinity [De Meer and Spiers 1999, Liteanu and Spiers 2009], all of which are known to be inhibitors of calcite dissolution and therefore pressure solution, have already been investigated. In addition hydrocarbons can also be injected in the tested sample, thus allowing for the simulation of early or late hydrocarbon injection in a reservoir. Therefore, we could investigate the effects of petroleum emplacement and its timing during diagenesis, which may play a major role in the preservation of porosity [Neilson *et al.* 1999, Worden *et al.* 1998, Heasley *et al.* 2000, Neilson and Oxtoby 2008]. Experimental study on how these parameters influence consolidated rocks under high pressure/stresses and temperature is of great interest and should help to better understand the preservation of desirable reservoir properties at great depth.

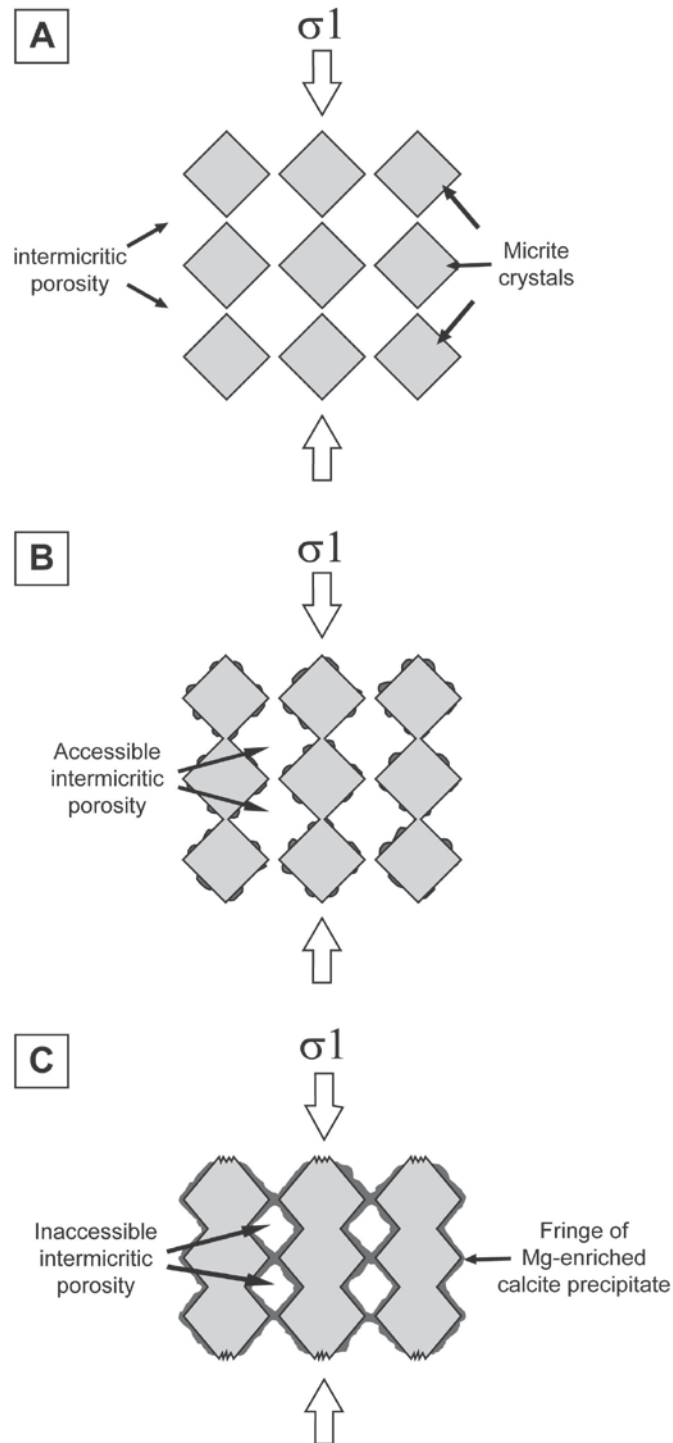


Figure 56. Schematic view of the effect of the pressure dissolution process on microporosity. (A) Initial state, (B) after experiment I, (C) after experiments II and III.

3.5. Conclusions

A new experimental device, allowing both the experimental simulation of DBR (Deeply Buried Reservoirs) pressure/stresses/temperature conditions (80°C, 60 MPa of confining pressure and differential stress up to 40 MPa) and the circulation of different fluids, was

developed to study the chemo-mechanical behavior of rock samples. We followed a new multidisciplinary approach, which covers a wide field of scientific domains including mechanics, petrophysics, chemistry and petrology, for the purpose of this study. We tested mechanically (four triaxial multi-step creep tests) core samples of an early cemented bioclastic limestone and we analyzed creep deformations, chemistry of pore fluids, petrographical and petrophysical properties of samples. We tested fluids with different flow conditions (no-flow and flow-through) and chemical compositions (natural meteoric water with and without phosphate ions).

Our experimental results showed that porosity reduction of a carbonate rock during deep burial is mainly due to a coupled chemo-mechanical process named PSC (Pressure Solution Creep) that is inhibited in the presence of phosphate ions in the pore fluid. Actually, the precipitation of a fringe of calcite on free pore walls of micrites blocks the microporosity between micrite crystals, thus rendering the microporosity inaccessible to the high pressure mercury (and probably to any fluid). Hence, the total connected porosity measured with mercury intrusion porosimetry decreased strongly (microporosity is not visible anymore in the porous spectrum) whereas the total porosity (determined with helium pycnometer) did not change significantly after experimentation. The preservation of macropores, which were not affected by the PSC process, allows the preservation of permeability. In addition, calcite solubility is positively dependent on mechanical parameters (axial compaction, applied axial stress). This relationship suggests that calcite can precipitate during decompression of deep basinal fluids, resulting in changes in porosity. A comparison of experimental results with theoretical calculations showed that a better understanding of the PSC process and the integration of the PSC process into calculation databases would greatly improve the modeling of DBR.

This present study provides therefore a new understanding of the behavior of reservoir rocks in deep burial conditions that could not be provided through investigations using classical laboratory tests. The experimental setup and protocol developed for the purpose of this study provide a background for experimental investigations of parameters involved in burial.

Acknowledgements

This research was supported by Total. We would like to thank O. Chailan, E. Gaucher, J.P. Girard and T. Rossi for their scientific advice. The setup was conceived and assembled at the GeoRessources laboratory and we would like to thank all of the members of the “Hydrogeomeca multi-scale” team (P.Gaire, L. Schoumaker, M. Mourni and M. Pierson). We are also grateful for the LA-ICP-MS team (M.C. Boiron, P. Lach and M. Leisen). The MEB technical expertise of L. Mouton and S. Mathieu (SCMEM Nancy) is also gratefully acknowledged, as well as the ionic chromatography expertise of C. Despas (LEM laboratory).

References

- **Alkattan, M., E.H Oelkers, J.L. Dandurand, and J. Schott, 2002.** An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25°C in the presence of NaPO₃ and MgCl₂, Chem. Geol., 190, 291-302.
- Atkinson, B.K., 1984.** Subcritical crack growth in geological materials, J. Geophys. Res., 89, 4077-4114.
- Atkinson, B.K., and P.G. Meredith, 1987.** The theory of subcritical crack growth with applications to minerals and rocks, In: Fracture mechanics of rock, London: Academic press, 111-166.
- Baud, P., A. Schubnel, and T.-F. Wong, 2000.** Dilatancy, compaction, and failure mode in Solnhofen limestone, J. Geophys. Res., 105, 19,289-19,303.
- Baud, P., S. Vinciguerra, C. David, A. Cavallo, E. Walker, and T. Reuschlé, 2009.** Compaction and Failure in High Porosity Carbonates : Mechanical Data and Microstructural Observations, Pure Appl. Geophys., 166, 869-898.
- Bell, J.S. and G. Caillet, 1994.** A reinterpretation of the Stress Regime of the Aquitaine Basin, Southwestern France, and Implications for Hydrocarbon Recovery. Hydrocarbon and Petroleum Geology of France, in Special Publication of the European Association of Petroleum Geoscientists, Edited by A. Mascle, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 455.
- Bieniawski, Z. T., 1967.** Mechanism of brittle fracture of rock, parts I, II and III, Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr., 4, 395-430.
- Binh, N.T.T., T. Tokunaga, H.P. Son, and M.V. Binh, 2007.** Present-day stress and pore pressure fields in the Cuu Long and Nam Con Son Basins, offshore Vietnam, Mar. Petrol. Geol., 24, 607-615.
- Bjørlykke, K. and K. Høeg, 1997.** Effects of burial diagenesis on stresses, compaction and fluid flow in sedimentary basins, Mar. Petrol. Geol., 14 (3), 267-276.
- Brantut, N., M.J. Heap, P.G. Meredith and P. Baud, 2013.** Time-dependant cracking and brittle creep in crustal rocks: A review, J. Struct. Geol., 52, 17-43.
- Caciagli, N.C and C.E. Manning, 2003.** The solubility of calcite in water at 6-16 kbar and 500-800°C, Contrib. Mineral Petr., 146, 275-285.
- Coelho, L.C., A.C. Soares, N.F.F. Ebecken, J.L. Drummond Alves, and L. Landau, 2006.** Modelling mechanical behaviour of limestone under reservoir conditions, Int. J. Numer. Anal. Met., 30, 1477-1500.

- Croizé, D., F. Renard, K. Bjørlykke, and D.K. Dysthe, 2010a.** Experimental calcite dissolution under stress : Evolution of grain contact microstructure during pressure solution creep, *J. Geophys. Res.*, 115.
- Croizé, D., S.N. Ehrenberg, K. Bjørlykke, F. Renard, and J. Jahren, 2010b.** Petrophysical properties of bioclastic platform carbonates : implications for porosity controls during burial, *Mar. Petrol. Geol.*, 27 (8), 1765-1774.
- Croizé, D., F. Renard and J.P. Gratier, 2013.** Chapter 3 – Compaction and Porosity Reduction in Carbonates ; A Review of Observations, Theory and Experiments, In : Renata Dmowska, Edition(s), *Advance in Geophysics*, Elsevier, 54, 181-238.
- Dautriat, J., N. Gland, A. Dimanov and J. Raphanel, 2011.** Hydromechanical behavior of heterogenous carbonate rock under proportional triaxial loadings, *J. Geophys. Res.*, 116, B01205.
- Davis, K.J., P.M. Dove, and J.J. Yoreo, 2000.** The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth, *Science*, 290, 1134-1137.
- Dekanel, J. and J.W. Morse, 1978.** The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 42, 1335-1340.
- De Meer, S. and C.J. Spiers, 1999.** Influence of pore-fluid salinity on pressure solution creep in gypsum, *Tectonophysics*, 308, 311-330.
- De Meer, S., C.J. Spiers, C.J. Peach, and T. Watanabe, 2002.** Diffusive properties of fluid-filled grain boundaries measured electrically during active pressure solution, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 200, 147-157.
- Deville de Periere, M., C. Durllet, E. Vennin, L. Lambert, R. Bourillot, B. Caline, and E. Poli, 2011.** Morphometry of micrites particles in cretaceous microporous limestones of the Middle East : Influence on reservoir properties, *Mar. Petrol. Geol.*, 28, 1727-1750.
- Dove, P.M. and M.F. Hochella, 1993.** Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate : In situ observations by scanning force microscopy, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 57, 705-714.
- Duan, Z. and D. Li, 2008.** Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H_2O - CO_2 - $CaCO_3$ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 72, 5128-5145.
- Dysthe, D.K., F. Renard, J. Feder, B. Jamtveit, P. Meakin, and T. Jossang, 2003.** High-resolution measurements of pressure solution creep, *Phys. Rev. E.*, 68 ; 1 (art. no. 011603) .
- Dysthe, D.K., R.A. Wogelius, C.C. Tang, and A.A. Nield, 2006.** Evolution of mineral-fluid interfaces studied at pressure with synchrotron X-ray techniques, *Chem. Geol.*, 230, 232-241.

Ehrenberg, S.N., and P.H. Nadeau, 2005. Sandstone vs. Carbonate petroleum reservoirs ; a global perspective on porosity – depth and porosity –permeability relationships, AAPG Bull., 89 (4), 435-445.

Elliott, G.M. and E.T. Brown, 1985. Yield of a soft, high porosity rock, Geotechnique, 35 (4), 413-423.

Friedman, G., S.A. Reeckmann, and B. Borak, 1981. Carbonate deformation mechanisms in the world's deepest wells (nearly equal 9 km), Tectonophysics, 74 (3-4), T15-T19.

Gratier, J.P., 1993. Experimental pressure solution of halite by an indenter technique. Geophys. Res. Lett., 20, 1647-1650.

Gunzburger, Y., 2010. Stress state interpretation in light of pressure-solution creep : Numerical modelling of limestone in the Eastern Paris Basin, France, Tectonophysics, 483, 377-389.

Heasley, E.C., R.H. Worden, and J.P. Hendry, 2000. Cement distribution in a carbonate reservoir: recognition of a palaeo oil-water contact and its relationship to reservoir quality in the Humbley Grove field, Onshore, UK, Mar. Petrol. Geol., 17, 639-654.

Holbrook, P., 1999. A simple closed form force balanced solution for pore pressure overburden and the principal stresses in the Earth, Mar. Petrol. Geol., 16, 303-319.

Johnson, J., G. Anderson and D. Parkhurst, 2000. Database from 'themo.com.V8.R6.230' prepared by at Lawrence Livermore National Laboratory (Revision : 1.11).

Jonasson, R.G., K. Rispler, B. Wiwchar, and W.D. Gunter, 1996. Effect of phosphonate inhibitors on calcite nucleation kinetics as a function of temperature using light scattering in an autoclave, Chem. Geol., 132, 215-225.

Katsifaras, A. and N. Spanos, 1999. Effect of inorganic phosphate ions on the spontaneous precipitation of vaterite and on the transformation of vaterite to calcite, J. Cryst. Growth, 204, 183-190.

Konstantinovskaya, E., M. Malo, and D.A. Castillo, 2012. Present-day stress analysis of the St Lawrence Lowlands sedimentary basin (Canada) and its implications for caprock integrity during CO₂ injection operations, Tectonophysics, 518-521, 119-137.

Lehner, F.K., 1995. A model for intergranular pressure solution in open systems, Tectonophysics, 245, 153-170.

Leisen, M., J. Dubessy, M.C. Boiron, and P. Lach, 2012a. Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature, Geochim. Cosmochim. Ac., 90, 110-125.

Leisen, M., M.C. Boiron, A. Richard, and J. Dubessy, 2012b. Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS

analysis : Implications for the origin of salinity in crustal fluids, *Chem. Geol.*, 330-331, 197-206.

Leythaeuser, D., O. Borromeo, F. Mosca, R. di Primio, M. Radke, and R.G. Schaefer, 1995. Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration, *Mar. Petrol. Geol.*, 12, 717-733.

Liteanu, E. and C.J. Spiers, 2009. Influence of pore fluid salt content on compaction creep of calcite aggregates in the presence of supercritical CO₂, *Chem. Geol.*, 265, 134-147.

Lockner, D., 1993. Room temperature creep in saturated granite. *J. Geophys. Res.*, 98, 475-487.

Marini, L., 2007. Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling, 1st ed. Elsevier, 11, pp. 453.

Meyer, H.J., 1984. The influence of impurities on the growth rate of calcite, *J. Cryst. Growth*, 66, 639-346.

Neilson, J.E, N.H. Oxtoby, M.D. Simmons, I.R. Simpson, and N.A. Fortunatova, 1998. The relationship between petroleum emplacement and carbonate reservoir quality : examples from Abu Dhabi and the Amu Darya Basin, *Mar. Petrol. Geol.*, 15, 57-72.

Neilson, J.E and N.H. Oxtoby, 2008. The relationship between petroleum, exotic cements and reservoir quality in carbonates - a review, *Mar. Petrol. Geol.*, 25, 778-790.

Parkhurst, D.L and C.A.J. Appelo, 1999. User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. in *Water-resources investigations report 99*, edited by USGS, Denver, CO, USA.

Paterson, M.S., 1973. Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 11, 355-389.

Paterson, M. S. and T.-F. Wong, 2005. *Experimental Rock Deformation - The Brittle Field*, Springer, New York, 334 pp.

Plant, L.J. and W.A. House, 2002. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphates, *Colloid. Surface. A.*, 203, 43-153.

Plummer, L.N. and T.M.L. Wigley, 1976. The dissolution of calcite in CO₂-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 40, 191-202.

Plummer, L.N., T.M.L. Wigley, and D.L. Parkhurst, 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5° and 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂, *Am. J. Sci.*, 278, 179-216.

Pokrosky, O.S., S.V. Golubev, and J. Schott, 2005. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm pCO₂, *Chem. Geol.*, 217, 239-255.

- Pokrosky, O.S., S.V. Golubev, J. Schot, and A. Castillo, 2009.** Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm pCO₂ : New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins, *Chem. Geol.*, 265, 20-32.
- Price, R.M., M. Reza Savabi, J.L. Jolicoeur, and S. Roy, 2010.** Adsorption and desorption of phosphate on limestone in experiments simulating seawater intrusion, *Appl. Geochem.*, 25, 1085-1091.
- Reddy, M.M., 1977.** Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorus-containing anions. I. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25°C, *Journal of Crystal Growth*, 41, 287-295.
- Royne, A., J. Bisschop, & D. K. Dysthe, 2011.** Experimental investigation of surface energy and subcritical crack growth in calcite. *J. Geophys. Res.*
- Rutter, E.H., 1974.** The influence of temperature, strain rate and interstitial water in the experimental deformation of calcite rocks, *Tectonophysics*, 22, 311-334.
- Rutter, E.H., 1976.** The kinetics of rock deformation by pressure solution, *Philos. T. R. Soc. Lond.*, 283, 203-219.
- Rutter, E.H., 1983.** Pressure solution in nature, theory and experiment, *J. Geol. Soc. London*, 140, 725-740.
- Schmoker, J.W. and R.B. Halley, 1982.** Carbonate porosity versus depth ; a predictable relation for South Florida, *AAPG Bull.*, 66, 2561-2570.
- Schmoker, J.W., 1984.** Empirical relation between carbonate porosity and thermal maturity – an approach to regional porosity prediction, *AAPG Bull.*, 68, 1697-1703.
- Schubnel, A., J. Fortin, L. Burlini, and Y. Gueguen, 2005.** Damage and recovery of calcite rocks deformed in the cataclastic regime, *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 245, 203-221.
- Scholz, C. H., 1968.** Mechanism of creep in brittle rock, *J. Geophys. Res.*, 73, 3295-3302,
- Sorby, H.C., 1863.** On the direct correlation of mechanical and chemical forces, *P. R. Soc. London*, 12.
- Spiers, C.J., P.M.T.M. Schutjens, R.H. Brzesowsky, C.J. Peach, J.L. Liezenberg and H.J. Zwart, 1990.** Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rocksalt by pressure solution, in *Deformation Mechanism, Rheology and Tectonics*, edited by Knipe R.J., and E.H. Rutter, Geological Society, London, Special Publications 54, pp. 215-227.
- Tada, R., R. Maliva and R. Siever, 1987.** A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 51, 2295-2301.

- Tada, R. and R. Siever, 1989.** Pressure solution during diagenesis, *Annu. Rev. Earth Pl. Sc.*, 17, 89-118.
- Vajdova, V., P. Baud, and T. Wong, 2004.** Compaction, dilatancy, and failure in porous carbonate rocks, *J. Geophys. Res.*, 109, B05204.
- Vajdova, V., P. Baud, L. Wu and T.F. Wong, 2012.** Micromechanics of inelastic compaction in two allochemical limestones, *J. Struct. Geol.*, 43, 100-117.
- Vajdova, V., W. Zhu, T.-M. Natalie Chen, and T.-F. Wong, 2010.** Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Tavel limestone, *J. Struct. Geol.*, 32, 1158-1169.
- Van Noort, R., H.J.M. Visser, and C.J. Spiers, 2008.** Influence of grain boundary structure on dissolution controlled pressure solution and retarding effects of grain boundary healing, *J. Geophys. Res.*, 113, B03201.
- Walter, L.M., and J.S. Hanor, 1979.** Effect of orthophosphate on the dissolution kinetics of biogenic magnesian calcites, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 43, 1377-1385.
- Weyl, P.K., 1959.** Pressure solution and the force of crystallization – a phenomenological theory, *J. Geophys. Res.*, 69, 2001-2025.
- Wong, T.F., and P. Baud, 2012.** The brittle –ductile transition in porous rock: A review, *J. Struct. Geol.*, 44, 25-53.
- Worden, R.H., N.H. Oxtoby, and P.C. Smalley, 1998.** Can oil emplacement prevent quartz cementation in sandstones?, *Petrol. Geosci.*, 4, 129-137.
- Xie, S.Y., J.F. Shao, and W.Y. Xu, 2011.** Influences of chemical degradation on mechanical behaviour of a limestone, *Int. J. Rock Mech. Min.*, 48, 741-747.
- Yasuhara, H., D. Elsworth, and A. Polak, 2003.** A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution, *J. Geophys. Res.*, 108.
- Zhang, X., and C.J. Spiers, 2005a.** Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry, *Int. J. Rock Mech. Min.*, 42, 950-960.
- Zhang, X., and C.J. Spiers, 2005b.** Effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite : an experimental study, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 69, 5681-5691.
- Zhu, W., P. Baud & T.-F. Wong, 2010.** Micromechanics of cataclastic pore collapse in limestone, *J. Geophys. Res.*, 115, B04405.
- Zubtsov, S., F. Renard, J.P. Gratier, R. Guiguet, D.K. Dysthe, and V. Traskine, 2004.** Experimental pressure solution compaction of synthetic halite / calcite aggregates, *Tectonophysics*, 385, 45-57.

Chapitre 4 :

**Influence de la mise en place des hydrocarbures
et de leur timing sur la diagenèse
d'enfouissement**

4. Influence de la mise en place des hydrocarbures et de leur timing sur la diagénèse d'enfouissement

Les premières expériences simulant la diagénèse de profondeur des carbonates nous a permis de déduire la présence du phénomène de pression-dissolution. Ce processus, responsable en partie de l'évolution des propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité) des réservoirs carbonatés, peut être influencé par différents paramètres (taille des grains, chimie du fluide, conditions de pression/température). Un des paramètres pouvant influencer sur la pression-dissolution est la présence d'hydrocarbures. En effet, dans le cadre de l'étude des réservoirs carbonatés, les hydrocarbures sont un des fluides circulant dans les formations et interagissant avec elles. Cependant, le timing de mise en place de ces hydrocarbures peut être variable d'un réservoir à un autre.

Ce chapitre a pour but d'examiner les effets de la mise en place des hydrocarbures et de leur timing sur le processus de pression-dissolution des carbonates. Il est présenté sous la forme d'un article, qui a été soumis à la revue *Marine and Petroleum Geology*.

Influence of hydrocarbon injection on the chemo-mechanical compaction of a carbonate rock: an experimental study under triaxial stresses

L. NEVEUX¹, D. GRGIC¹, C. CARPENTIER¹, J. PIRONON¹ & JP GIRARD²

¹ University of Lorraine/CNRS/CREGU, GeoRessources Laboratory, BP 40, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France.

² Total CSTJF, avenue Larribau, 64000 Pau, France.

Corresponding e-mail:

lucille.neveux@univ-lorraine.fr

Accepted by Marine and Petroleum Geology January 23rd 2014

Available online February 4th 2014

DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2014.01.012

Abstract

The preservation of good petrophysical properties (high porosity / high permeability) at great depth in carbonate rocks may lead to the existence of a deeply buried reservoir (DBR), a target of interest for the oil industry. One of the key processes controlling diagenesis of the burial environment is Pressure Solution Creep (PSC), an efficient compaction process responsible for the evolution of porosity and permeability in many carbonate reservoirs. In this experimental study, we examine the effect of i) the presence of oil in the pore space and ii) its timing of injection on the PSC process and the petrophysical properties of a carbonate rock. The experiments were performed using a flow-through high-pressure cell, allowing the simulation of the pressure/stresses and temperature conditions of a DBR. Multi-disciplinary data (mechanical, chemical, petrographical and petrophysical) demonstrate that, without oil in the pore space, the main diagenetic process is the PSC, a process reducing by three the initial porosity but having no influence on intrinsic water permeability. An early injection of oil prior to water circulation causes the inhibition of PSC by the coating of the grains, leading to the preservation of porosity. Conversely, a late injection of oil does not preserve initial porosity. The dataset obtained from these experiments show the importance of the timing of oil charging in a reservoir in the preservation of initial porosity at great depth by the inhibition of PSC. However, the coating of grains by hydrocarbons may also inhibit further diagenetic processes leading to a creation of secondary porosity at depth.

Key words: triaxial creep tests, pressure solution creep, porosity, oil coatings, carbonate.

4.1. Introduction

In carbonate reservoirs, porosity and permeability decrease with depth (Schmoker and Halley, 1982). However, there are many carbonated Deeply Buried Reservoirs (DBR) that display abnormally high values of porosity and permeability (Alsharhan and Magara, 1995; Caminatti et al., 2009; Machel, 2005). Such reservoirs represent an interesting new prospect for oil industry, even if they correspond to a mainly unexplored territory. The accurate prediction of reservoir quality before drilling is even more important nowadays because reservoir exploration targets increasingly great depths. Therefore, the understanding of the key processes controlling diagenesis and preservation of reservoir qualities (i.e., good porosity/permeability) of carbonate rocks is a challenge.

Actually, under the high stresses and temperature conditions of DBR, many deformation mechanisms may potentially act during burial and generate compaction process such as cataclastic flow, subcritical crack growth and Intergranular Pressure Solution (IPS). This last process, IPS, results in Pressure Solution Creep (PSC), which is a well-documented chemo-mechanical mechanism, (Croizé et al., 2010; Gratier, 1993; Gratier et al., 2013; Spiers et al., 2003; Weyl, 1959; Zhang et al., 2010; Zhang et al., 2011; Zubtsov et al., 2004) that involves dissolution of solids and removal of the dissolved matter by the way of diffusion through an

interstitial solution. The mechanism is very significant in the case of carbonate rocks and is considered by many authors to be the main mechanism responsible for the decrease in petrophysical properties of reservoirs at great depth (Heydari, 2000; Lehner, 1995; Leythaeuser et al., 1995; McBride, 1989; Rutter, 1983; Sathar et al., 2012; Tada and Siever, 1989; Tamar Agha, 2009; Weyl, 1959; Worden et al., 1998; Worden and Heasley, 2000). PSC is controlled by three major processes (dissolution, transport and precipitation), but their relative importance is not well known. It is commonly assumed that the displacement of aqueous fluids by petroleum prevents or significantly retards the precipitation of a diagenetic cement in a reservoir (Bloch et al., 2002; Epstein and Friedman, 1983; Feazel and Schatzinger, 1985; Friedman and Sanders, 1978; Heasley et al., 2000; Worden et al., 1998). The investigation of HC influence on diagenesis has been mainly focused on petrographical analysis of natural reservoirs, whether sandstones (Bjørkum et al., 1998; Gluyas et al., 1993; Marchand et al., 2001; Nedkvitne et al., 1993; Saigal et al., 1992; Sathar et al., 2012; Tamar-Hagha, 2009; Worden et al., 1998) or carbonates (Cox et al., 2010; Feazel and Schatzinger, 1985; Heasley et al., 2000; Neilson et al., 1998; Worden and Heasley, 2000). Moreover, very few experimental studies have been performed on this subject and none, to our knowledge, were done on consolidated limestone. Indeed, such experiments that can be found in specialized literature were rather made on rock powders (Yasuhara et al., 2003; Zhang and Spiers, 2005; Zubstov et al., 2004) that do not require high triaxial stresses representative of in-situ conditions to observe significant compaction. The remaining question is: what happens in the case of consolidated carbonate rocks? Has the PSC process a significant impact on the rock compaction? How the rock properties (deformation, porosity, permeability, mineralogy) evolve under the high stresses representative of in-situ conditions? Has petroleum emplacement a significant impact on the PSC process? Even if many published diagenetic histories of oil fields show only one stage of HC emplacement and generally as the last diagenetic event (Haszeldine et al., 1992; Osborne et al., 1994), a more complex history, involving several stages of HC emplacement with or without an intermediate stage of leaching is conceivable (Deighton, 1996; Wilkinson et al., 2004). Indeed, filling and leaching of reservoirs over geological time periods is a common process (Bhullar et al., 1999; Heasley et al., 2000; Wilkinson et al., 2004). To investigate diagenetic processes acting during deep burial of carbonate reservoirs, we developed an experimental device allowing both the simulation of DBR pressure/stresses/temperature conditions and the circulation of different fluids (natural meteoric water, hydrocarbon) in limestone core samples. Triaxial multi-step creep tests are performed on these samples and the influence of the timing of hydrocarbon (HC) injection on the chemo-mechanical behaviour of limestone was tested. This multidisciplinary approach implies the analysis of creep deformations, chemistry of pore fluids, petrographical and petrophysical properties of tested samples.

4.2. Experimental setup and methods

4.2.1. Description of the initial rock

A Bathonian bioclastic limestone, sampled in the active quarry of Massangis (Burgundy, France), was used for the experiments. This limestone contains only early marine cements, and so enables to focus on the effects of deep diagenesis. Major grains are ooids, pellets and bioclasts (Fig. 57b). A micritic matrix is found between grains, suggesting a microbial origin (Hillgärtner et al, 2001) (Fig.57b). This limestone belongs to the Oolithe Blanche Formation of the Paris Basin. This formation is locally a hydrocarbon reservoir (Casteleyn et al., 2010), so it can be assumed that it's an oil-wet rock. Samples were analyzed by ICP-ES (Inductively Coupled Plasma - Emission Spectrometry) and their average chemical composition is presented in Table 10. The presence of magnesium in the chemical composition of Massangis limestone may come from either the presence of a few crystals of Mg rich calcite or from the presence of dolomite crystals. Cathodoluminescence study has been performed on thin sections of initial samples, and no dolomites were found. However, the heterogeneity of the Massangis formation could mean that in some samples there are some rare dolomites but they were not seen. Indeed, it must be observed that the Oolithe Blanche formation (the formation to which the Massangis limestone belong to) presents an event of dolomitization followed by one of dedolomitization of this unstable dolomite (Purser, 1989). The presence of iron in the chemical composition of Massangis limestone comes from the presence of iron oxides and some pyrite crystals.

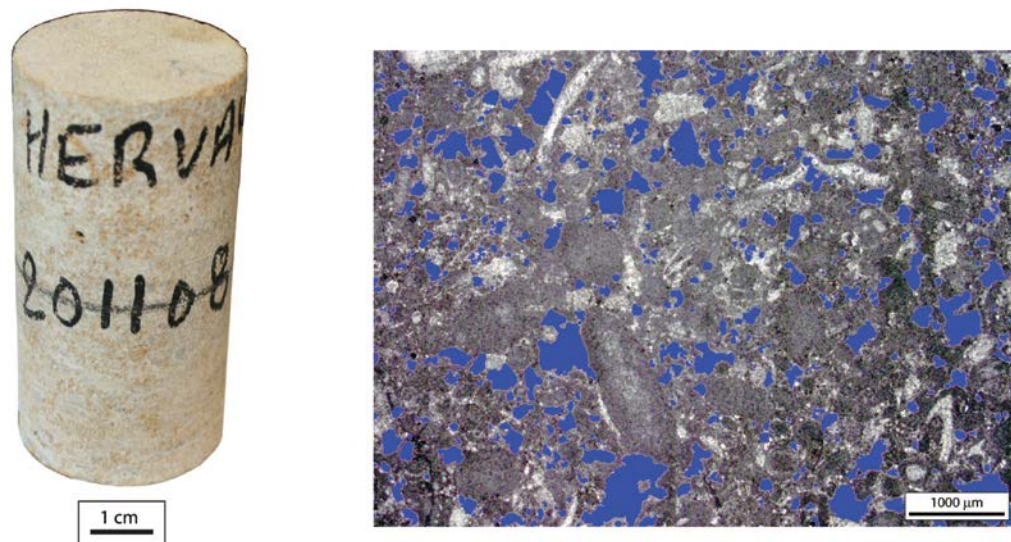


Figure 57. Cylindrical core sample (a) and thin section image (b) of Massangis limestone impregnated with blue resin in its natural state.

Tableau 10. Chemical composition of Massangis limestone. Elements were analysed by ICP-ES.

Oxides	Weight %
SiO_2	< 0.5
Al_2O_3	0.09 *
Fe_2O_3	$0.35 \pm 0,02$
MnO	0.0044 *
MgO	$0.41 \pm 0,04$
CaO	54.27
Na_2O	< 0.03
K_2O	0.03 *
TiO_2	0.005 *
P_2O_5	< 0.05
Loss on ignition	43.4
Total	98.56

* For Al_2O_3 , MnO , K_2O and TiO_2 , uncertainty is > 25 %.

We tested petrophysical properties of the Massangis limestone. Table 11 presents the results of two Purcell tests (mercury intrusion porosimetry), showing the connected porosity, as well as the results of He picnometry, representing the total porosity. The spectrum presented in figure 58a shows a poorly sorted and a slight bimodal distribution of pore throat size and is composed of pores of entrance radii between 0.01 μm and 50 μm in size. The free porosity (5.9%) represents a small fraction of the bulk connected porosity (18.6%) which is coherent with the poorly sorted distribution of the porous spectrum. Trapped porosity (12.7%) corresponds to pores with limited accessibility. The high porosity and intrinsic water permeability (25 mD) of Massangis limestone are good properties for flow-through experiments.

All these petrographic and petrophysical characteristics attest that the Massangis limestone represents an analogue of early cemented and non buried carbonate sediment and provide therefore a good initial material for studying the effects of burial diagenesis.

Tableau 11. Petrophysical properties of Massangis limestone: initial sample and samples after Experiments I, II and III.

Sample	<i>Hg</i> porosity (%) (2 measurements)			Density of the solid skeleton ρ_s (g/cm ³)*	Density of the dry rock ρ_d (g/cm ³)*	Total porosity (%) $nt=1-\rho_d/\rho_s$	Intrinsic water permeability k
	Total	Free	Trapped				
Initial sample	18.6 ± 1.2	5.9 ± 1.1	12.7 ± 2.2	2.69	2.17	19.4	25 mD 2.5×10^{-14} m ²

Experiment I	8.8 ± 3.2	2.5 ± 1.2	6.3 ± 2.1	2.79	2.16	22.8	Cf. Figure 2
Experiment II	14.4 ± 0.2	4.2 ± 1.2	10.2 ± 1	2.74	2.23	18.7	Cf. Figure 2
Experiment III	8.4 ± 0.8	2.1 ± 0.1	6.3 ± 0.8	2.77	2.20	20.6	Cf. Figure 2

**Density measurements were conducted by helium pycnometer.*

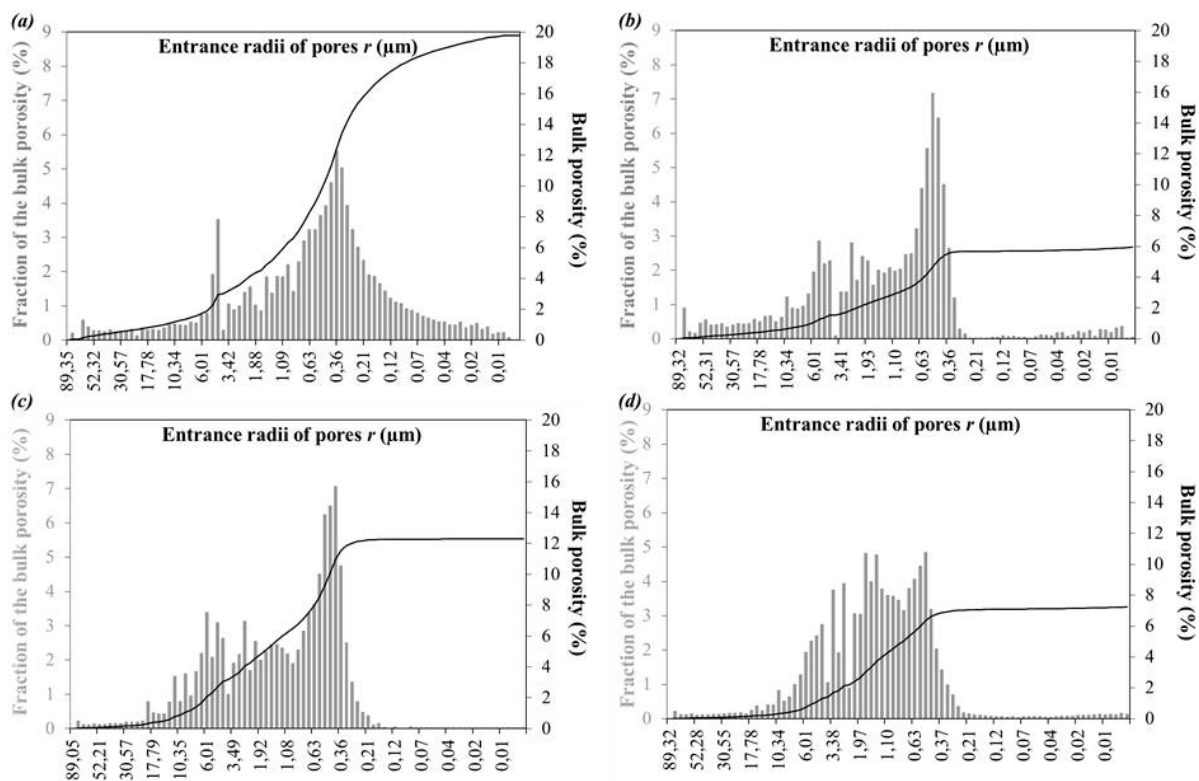


Figure 58. Distribution of entrance radii of pores for bulk porosity of Massangis limestone (1st injection of Hg porosimetry). (a) Initial sample. (b) Sample after Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water). (c) Sample after Experiment II (early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water). (d) Sample after Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection).

4.2.2. Description of the experimental device

The experimental device allows the injection of high pressure fluids (up to 60 MPa) under the stresses/temperature conditions of deep reservoirs: confining pressure P_c and differential stress q up to 100 MPa, and temperature up to 150°C. However, due to the important loss of heat of the cell during experiments, the actual maximum temperature that can be applied to the sample is 80°C. The experimental device is mainly composed of a high-pressure triaxial cell (Fig. 59A), a fluid circulating system (Fig. 59C) and an oil circulating system (Fig. 59D).

Different kinds of fluids, such as water, brine or oil, can be injected into the tested samples and it is possible to sample the interstitial fluid during the experiments. The samples (cylindrical plugs of 38 mm in diameter and 76 mm in height) used for the creep experiments were cored in the direction perpendicular to the horizontal sedimentary bedding of the rock. The deformation of samples was measured with 6 strain gauges: 3 in the axial direction and 3 in the lateral direction. The core sample is jacketed by a 5 mm thick Viton sleeve to prevent the hydraulic fluid from escaping outside the sample.

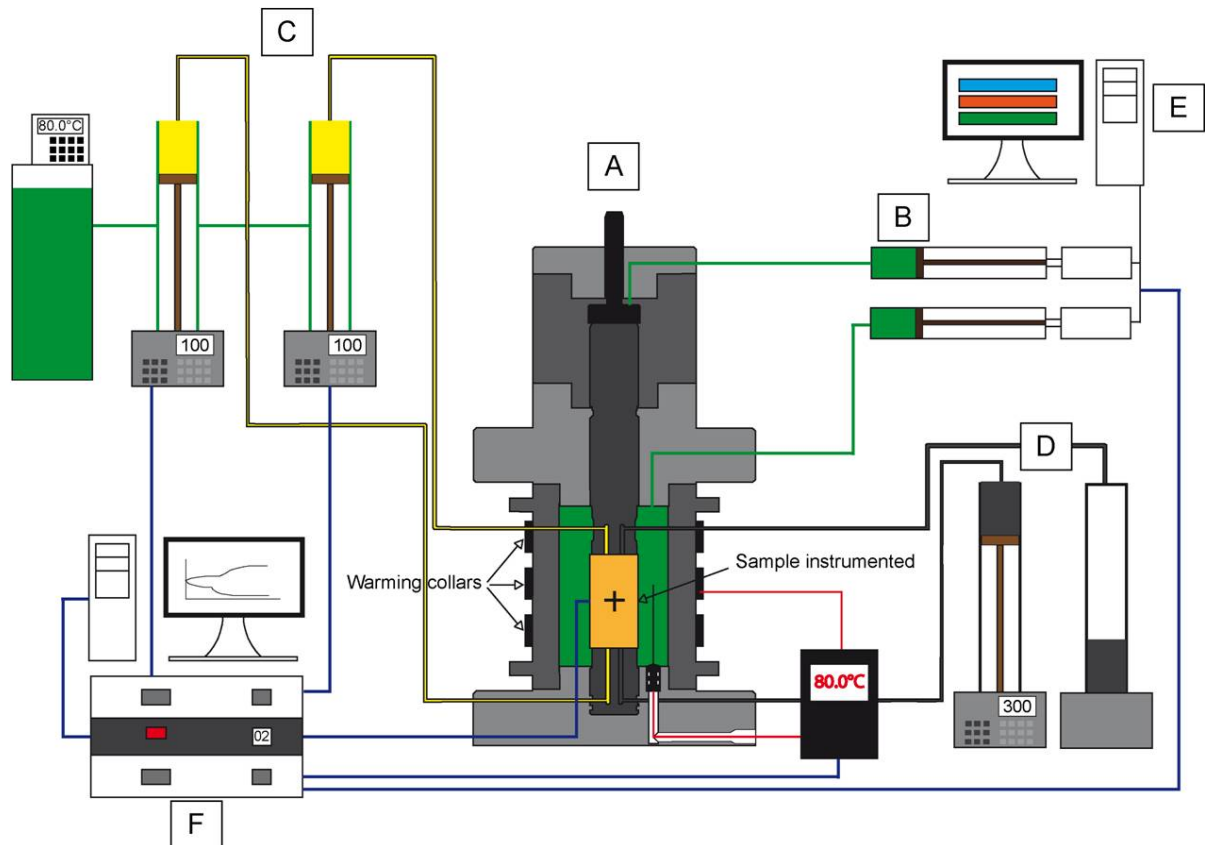


Figure 59. Schematic representation of the high-pressure experimental setup. (A) Triaxial cell ; (B) Loading unit ; (C) Fluid circulating system ;(D) Oil circulating system; (E) Control Station and (F) Data acquisition system.

4.2.3. Experimental procedure and analysis

The convention of positive compressions for stresses and strains was used in this study (σ_{11} , σ_{33} , ε_{11} and ε_{33} are the axial stress, lateral stress, axial strain and lateral strain respectively). To determine the effects of oil emplacement and its timing on the PSC process and petrophysical properties (i.e., porosity and permeability) during burial diagenesis, three long-term (~ 2 months) creep experiments were performed. We choose the stress-stepping technique for the mechanical loading under triaxial conditions (i.e., triaxial multi-step creep tests). All these long-term experiments were performed at pressure/ stresses/ temperature conditions representative of DBR. For the maximum vertical stress ($\sigma_v = \sigma_{11} \text{ max} = P_c + q \text{ max}$) a value

of 100 MPa was chosen, corresponding to a mean burial of 4500 m in some reservoirs (Bell and Caillet, 1994; Binh et al., 2007; Holbrook, 1999; Konstantinovskaya et al., 2012). For horizontal stresses ($\sigma_h = \sigma_{22} = \sigma_{33}$), a value of 60 MPa was chosen, in agreement with literature values (Bell and Caillet, 1994; Binh et al., 2007). The interstitial pressure P_i of 30 MPa, which is also a reservoir value, induced an effective confining pressure of 30 MPa. Experiments were performed at $T = 80 \pm 1^\circ\text{C}$. This temperature, which is an experimental constraint, while a low value for DBR, corresponds to a temperature of burial of 4000 m in some basins with a low thermal gradient (Tarim Basin (Gu, 2002), South Florida Basin (Schmoker and Halley, 1982)). It also allows faster reactions in the study of carbonates, the solubility of calcite decreasing with the increase of temperature (Duan and Li, 2008).

The chemical composition and pH of the meteoric water (salinity < 0.2 g/l) that was used as the interstitial fluid are given in Table 12. Before reacting with the core sample at 80°C (temperature of the cell), the solution was equilibrated with atmospheric CO_2 at room temperature (20°C). It must be reported that the water used as interstitial fluid is of a composition not likely to occur in DBR environments, where brines and formation waters are abundant. However, these types of fluids are rich in different kinds of components (NaCl, MgCl, sulfates...). The use of water lacking these components enables to focus on the studied process and not on the effects of these components on the process. A liquid crude oil, sampled at Pechelbronn (Rhine Graben, France), was also used as interstitial fluid to study the impact of the timing of oil injection. Its chemical composition is given in Table 13. Experiment I was performed with a dynamic percolation and continuous renewal of the meteoric fluid, with a flow rate of 0.01 ml/min ($0.17 \text{ mm}^3/\text{s}$). To study the impact of an early hydrocarbon arrival in the carbonate reservoir, the sample of Experiment II was saturated with oil before application of the differential stress q . At $q \text{ max.}$, the meteoric water was injected with a dynamic percolation and continuous renewal (i.e., open-circuit or flow-through condition) at a flow rate of $0.17 \text{ mm}^3/\text{s}$. In Experiment III, firstly, the meteoric water was injected with a dynamic percolation and continuous renewal at a flow rate of $0.17 \text{ mm}^3/\text{s}$ and secondly, at $q_{\text{max.}}$, crude oil is injected to study the impact of late hydrocarbon arrival in the carbonate reservoir. Thirdly, the meteoric water was injected once again, at a flow rate of $0.17 \text{ mm}^3/\text{s}$. The experimental conditions were progressively applied as follows: temperature ($T = 80^\circ\text{C}$), confining pressure ($P_c = 60 \text{ MPa}$; hydrostatic loading rate $= 0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$), saturation with meteoric water/oil ($P_i = 30 \text{ MPa}$, loading rate $= 0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$), dynamic percolation of the interstitial fluid, incremental increase of the differential stress q ($\sigma_{11} \text{ max.} = 100 \text{ MPa}$, $q_{\text{max.}} = 40 \text{ MPa}$, $\Delta q = 20 \text{ MPa}$, loading rate $= 0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$), late injection of water/oil in Experiments II/III ($P_i = 30 \text{ MPa}$). We also performed a short-term triaxial compression test ($P_i = 1 \text{ MPa}$, $P_c = 31 \text{ MPa}$) under drained condition to characterize the yield and strength properties of the Massangis limestone. The effective confining pressure was of 30 MPa, i.e. the same value as for the triaxial multi-step creep tests (Experiments I, II and III). This short-term compression test was also performed at $T = 80^\circ\text{C}$ and loadings were performed at the same rate ($0.25 \text{ MPa.min}^{-1}$). Sample deformation was also measured with strain gauges. It should be emphasized that the high permeability of the tested rock (25 mD) allowed drained conditions (i.e., constant pore water pressure) during the short-term triaxial test and the long term triaxial creep tests.

Tableau 12. Ionic composition of the input meteoric fluid used in the experiments.

	<i>pH</i>	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Fe _{tot}]	Salinity
Interstitial fluid	7.62	47	7.1	0.005	<0.2 g/L

Tableau 13. Composition of the input oil analysed by X ray fluorescence

Element	Carbon	Hydrogen	Oxygen	Sulfur
Mass %	85.70	12.96	0.32	0.45

LA-ICP-MS (Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) was used for the chemical analysis of all solutions. The LA-ICP-MS system is composed of a GeoLas excimer laser with a microscope and an Agilent 7500c quadrupole ICP-MS. The quantification of the major chemical elements (Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe_{tot}) in the fluid was achieved using calibration with aqueous single element solutions (liquid standards whose concentrations were chosen based on the concentration of the initial fluid) loaded in pure silica capillaries with internal diameter of 320 μm . After each experiment, the following petrographical analyses were performed: optic microscopy, cathodoluminescence on polished sections and Scanning Electron Microscopy (SEM). The effective water permeability k of the rock was measured continuously during the experiments using the Darcy's law. Two mercury injection tests were performed after the creep experiments on each tested sample to characterize the modification (compared to the initial state) of the connected porous network. Moreover, density measurements were performed after each test by helium pycnometry on rock powder (density of the solid skeleton) and by weighing (density of the dry rock) to characterize the modification (compared to the initial state) of the total porosity.

4.3. Results

4.3.1. Permeability and porosity evolutions

Changes in water permeability with time and differential stress for Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water), Experiment II (initial HC saturation followed by a dynamic percolation of the meteoric water) and Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and a late HC injection) are reported in Figure 4. For Experiments II and III, the permeability was obviously monitored only during the stages of dynamic percolation of the meteoric water. In Experiment I, only one phase of fluid (meteoric water) was used for

percolation, so the measured water permeability can be considered as both effective and intrinsic permeability. However, in Experiment II and III, two phases are present in the flow system: water and oil. As we are in the case of multiphase flow, the permeability measured can be considered as the effective permeability of water in the sample.

Permeability did not evolve significantly during Experiment I and the value (~ 24 mD) is very close to the initial value (25 mD). However, during Experiments II and III, the permeability showed significant variations. In Experiment II, the permeability was measured from day 8, i.e. after the HC saturation stage. During the first five days of water flow, the permeability was only about 1 mD and then increased to 4 mD until the end of the experiment. In Experiment III, the water permeability ($k \sim 23$ mD) did not evolve during the first stage (~ 27 days) of dynamic water percolation. After the oil injection stage, which lasted approximately 21 days, the water permeability was only 1 mD during about four days and then increased to 5 mD until the end of the experiment.

The results of mercury porosimetry after Experiments I, II, and III are reported in Table 2, as well as total porosity measurements (using a helium pycnometer). In Figure 2, a representative porous spectrum is given for samples after each experiment. After Experiment I, the tested sample showed a slight increase of total porosity ($\sim + 3\%$) and a significant change in porosity distribution (Fig. 2b) compared to the initial state (Fig. 2a). Pores of entrance radii of less than $0.3 \mu\text{m}$ in size were no longer detected. After Experiment II, total porosity did not evolved significantly (18.7%) and pores of entrance radii less than $0.2 \mu\text{m}$ in size were no longer detected (Fig. 2c). Finally, after Experiment III, the porosity analysis of the tested sample also indicates that total porosity showed a slight increase ($\sim + 1 \%$), pores of entrance radii less than $0.2 \mu\text{m}$ in size are no longer detected.

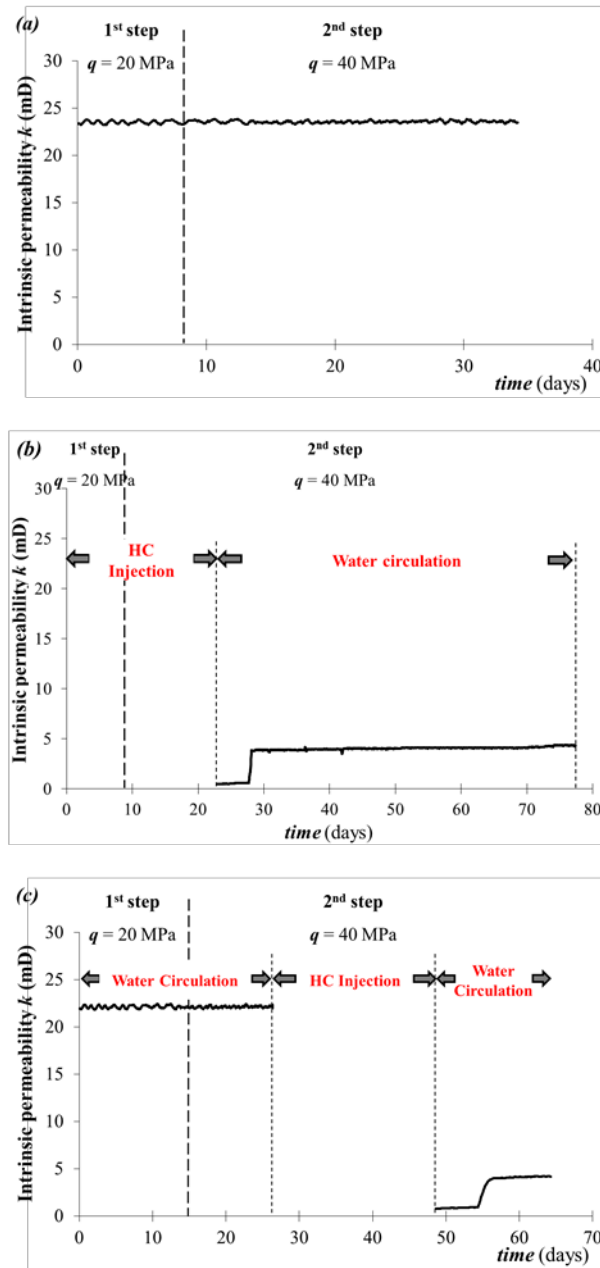


Figure 60. Evolution of water permeability k during multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiments I and II, (b) Experiment III.

4.3.2. Mechanical data

Figure 61a represents the stress-strains curves of the short-term triaxial compression test performed on the Massangis limestone under the same effective confining pressure of 30 MPa ($P_i = 1$ MPa, $P_c = 31$ MPa) as for the triaxial multi-step creep tests. Under this effective confining pressure, the mechanical behavior of the Massangis limestone is contractant and work hardening. The drained Young's modulus E_o has been determined to be about 55000 MPa and the drained Poisson's ratio ν_o to be of about 0.23. During creep Experiments I, II and III, the material was held at a differential stress q up to 40 MPa, which corresponds

approximately to half of its short-term strength. This stress is sufficiently high to activate chemo-mechanical processes such as PSC. Figure 61b shows volumetric strain curves of the hydrostatic loadings before all multi-step creep tests on Massangis limestone. This figure shows that, under hydrostatic loading, the material behavior is almost elastic (no pore collapse mechanism). To determine the drained bulk modulus K_o , the confining pressure P_c was half unloaded at 60 MPa. The volumetric strain curves of the hydrostatic loadings before all multi-step creep tests on Massangis limestone are presented in Figure 61b. The values of K_o of the different samples are comparable. As the three multi-step creep experiments will be compared with one another, it is important to guarantee that the starting material is mechanically homogeneous. In addition, since values of K_o and E_o are high, the Massangis limestone can be considered as a hard rock.

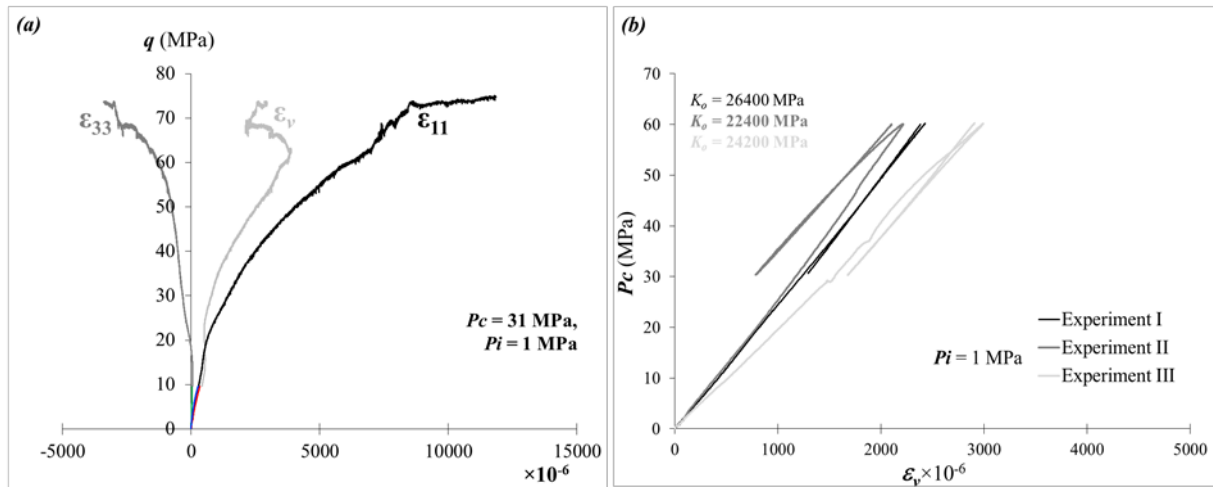


Figure 61. (a) Stress-strain curves of the short-term triaxial compression test ($P_i = 1$ MPa, $P_c = 31$ MPa). (b) Hydrostatic loadings before all multi-step creep tests: stress-volumetric strain curves.

Creep curves (axial, lateral and volumetric strains vs time) of the three multi-step creep tests are presented in Figure 62. The sample of Experiment I displays the largest axial deformation which increases with time and differential stress q . At the end of the last stress level ($q = 40$ MPa), the axial deformation is about $\sim 1900 \times 10^{-6}$ (i.e., 0.19%). However, this corresponds to a moderate deformation, which is in good agreement with this kind of hard rock. The axial strain is much higher than the lateral strain, which results in material compaction/contraction (i.e., positive volumetric strain). In Experiment II, the axial deformations are not significant, even at the end of the last stress level ($q = 40$ MPa). In Experiment III, the sample also displays large axial deformation, similar to those of Experiment I before HC injection. During HC injection and even during the following stage of dynamic water percolation, the axial deformation does not increase anymore but fluctuates irregularly around 1700×10^{-6} . As a conclusion the maximal axial compaction at the end of the last stress level ($q = 40$ MPa) depends on the presence or lack of oil and of the timing of oil emplacement.

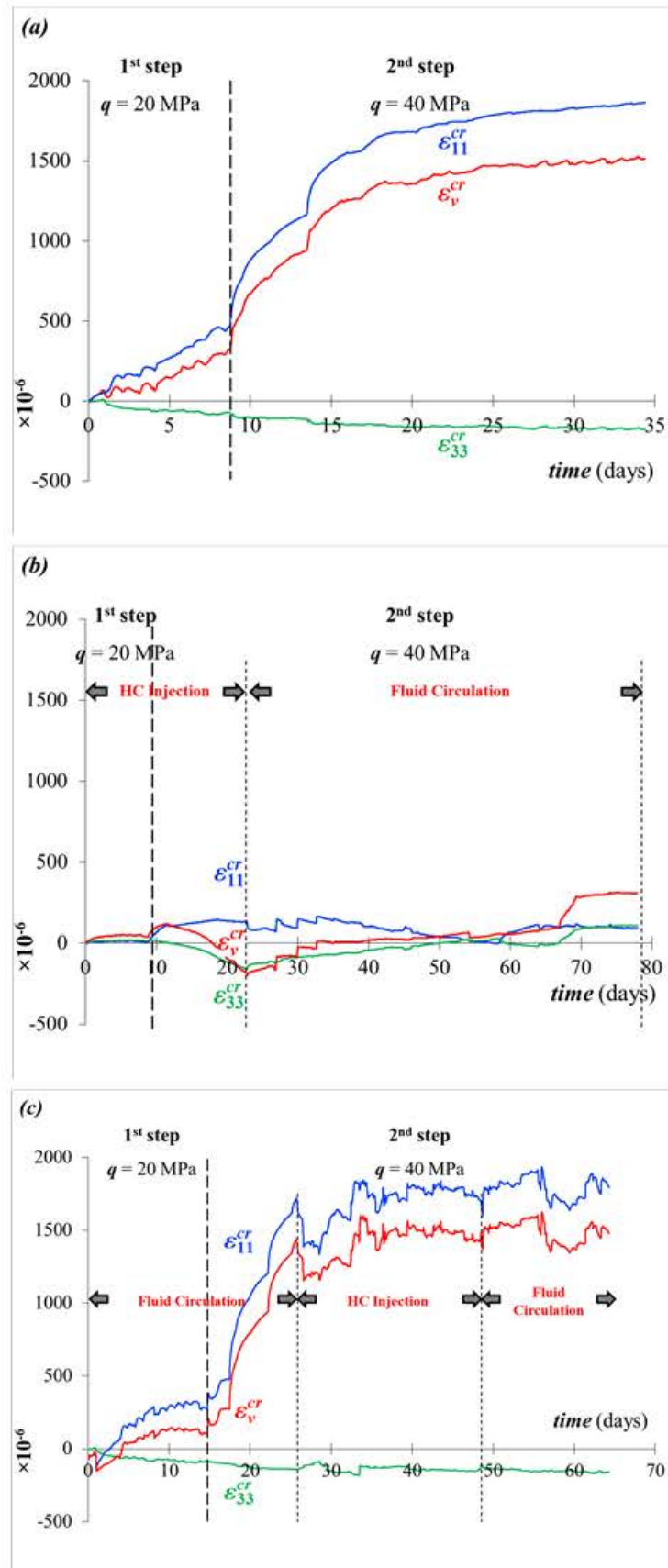


Figure 62. Creep curves (axial, lateral and volumetric strains vs time) of the multi-step creep tests ($P_c = 60$ MPa; $P_i = 30$ MPa). (a) Experiment I: dynamic percolation of meteoric water. (b) Experiment II: early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water. (c) Experiment III: dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection.

4.3.3. Chemical data

During the Experiment I, the concentrations of calcium and iron in the output fluid increased with time (Fig. 63a,c). $[Ca^{2+}]$ and $[Fe_{tot}]$ seem to follow the evolution of the axial creep curve (Fig. 62a). At $q = 40$ MPa, the calcium concentration reached more than four times the initial concentration (213 mg/l vs 47 mg/l initially). Conversely, the magnesium concentration decreased strongly to seven times below the initial concentration (Fig. 63b). pH values of the output fluid did not show any significant variation (Fig. 63d).

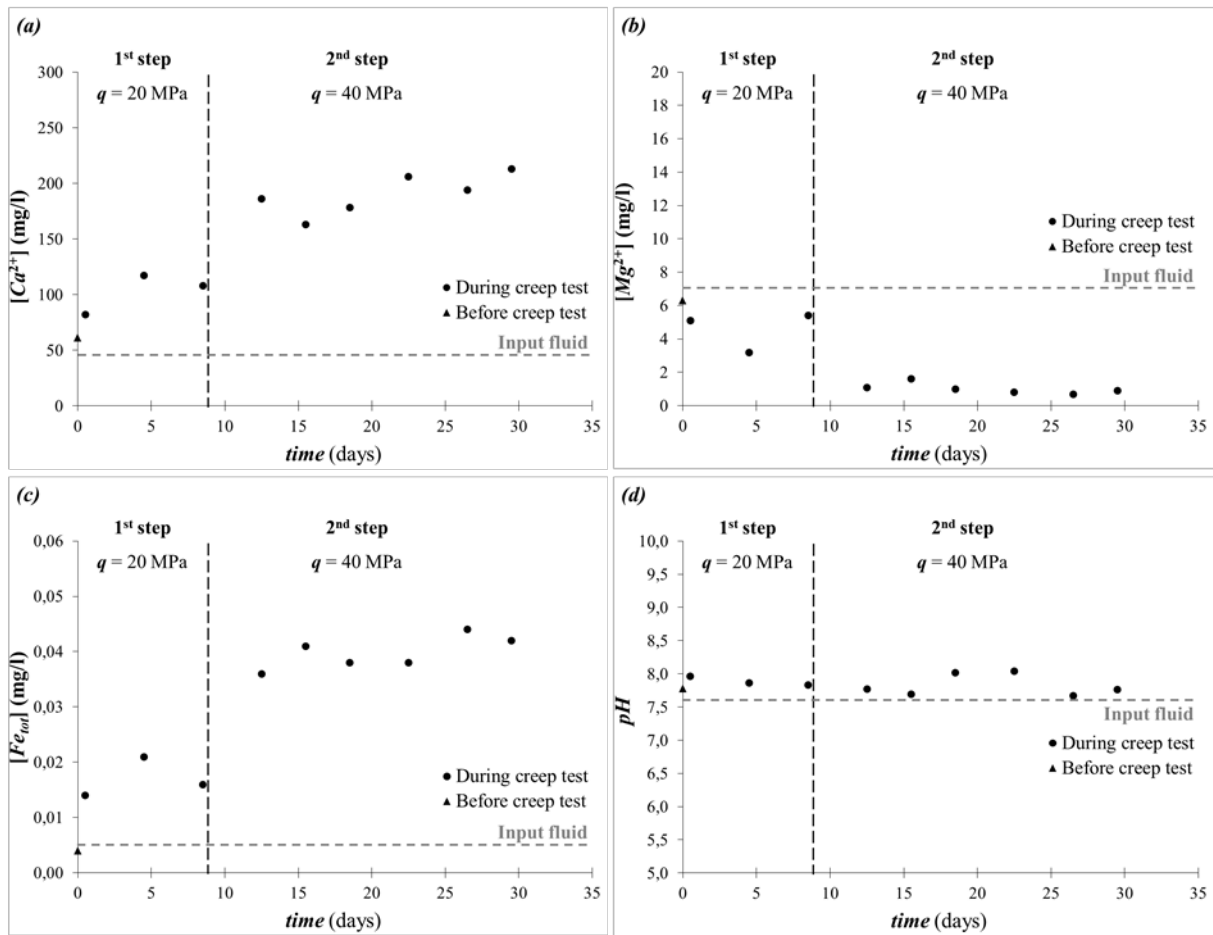


Figure 63. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water).

For Experiment II, the fluid was obviously sampled only during water circulation, for $q = 40$ MPa. pH and concentrations of calcium, magnesium and iron ions did not evolve with time (Fig.64).

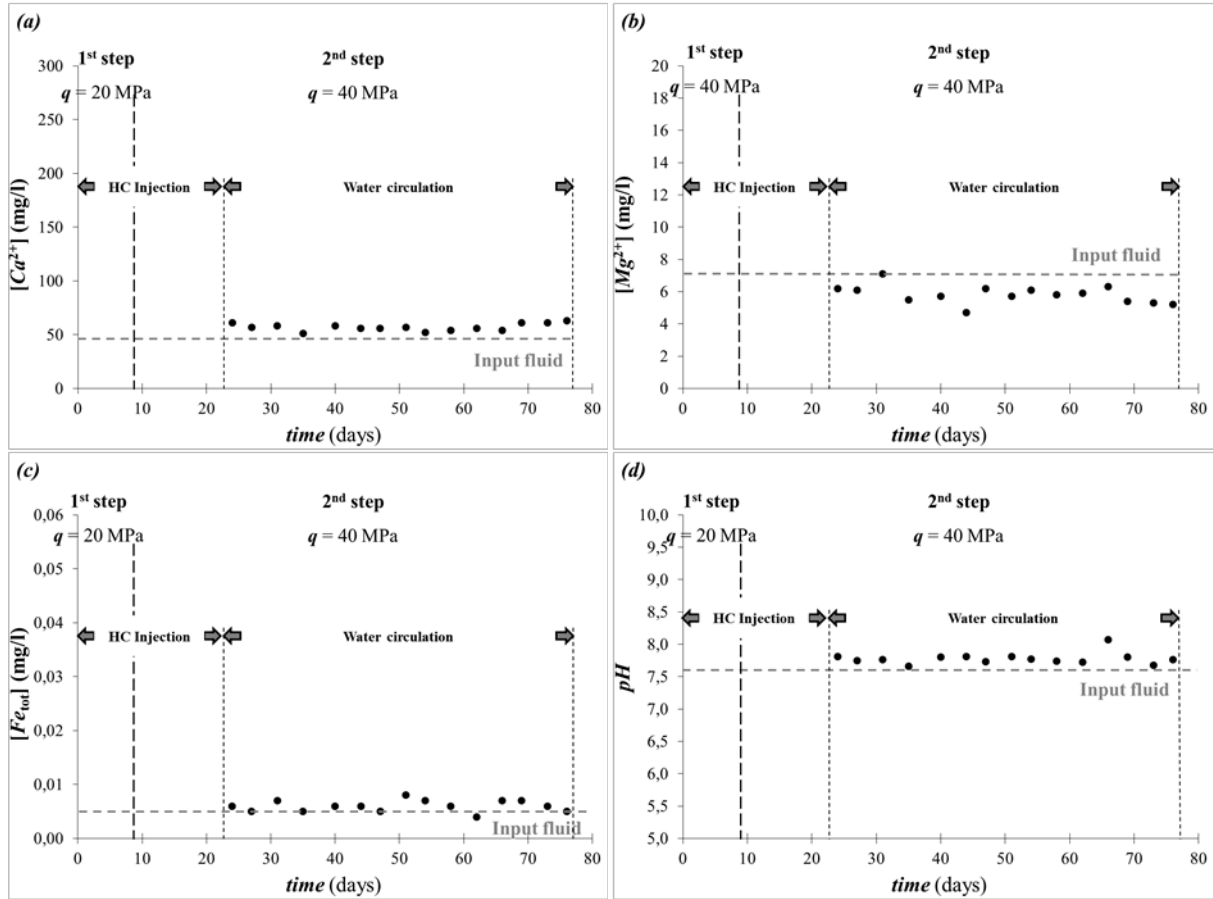


Figure 64. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment II (early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water).

For Experiment III, before HC injection, the concentrations of calcium and iron ions in the output fluid increased with time while the magnesium concentration decreased (Fig. 65a, c). $[Ca^{2+}]$ and $[Fe_{tot}]$ also follow the evolution of the axial strain curve (Fig. 59c). At $q = 40$ MPa, the calcium concentration reached a value (~ 200 mg/l) close to the concentration obtained in Experiment I for the same stress level. After oil injection, the concentrations of calcium (Fig. 65a), magnesium (Fig. 65b) and iron (Fig. 65c) in the output fluid did not vary significantly compared to the composition of the input fluid.

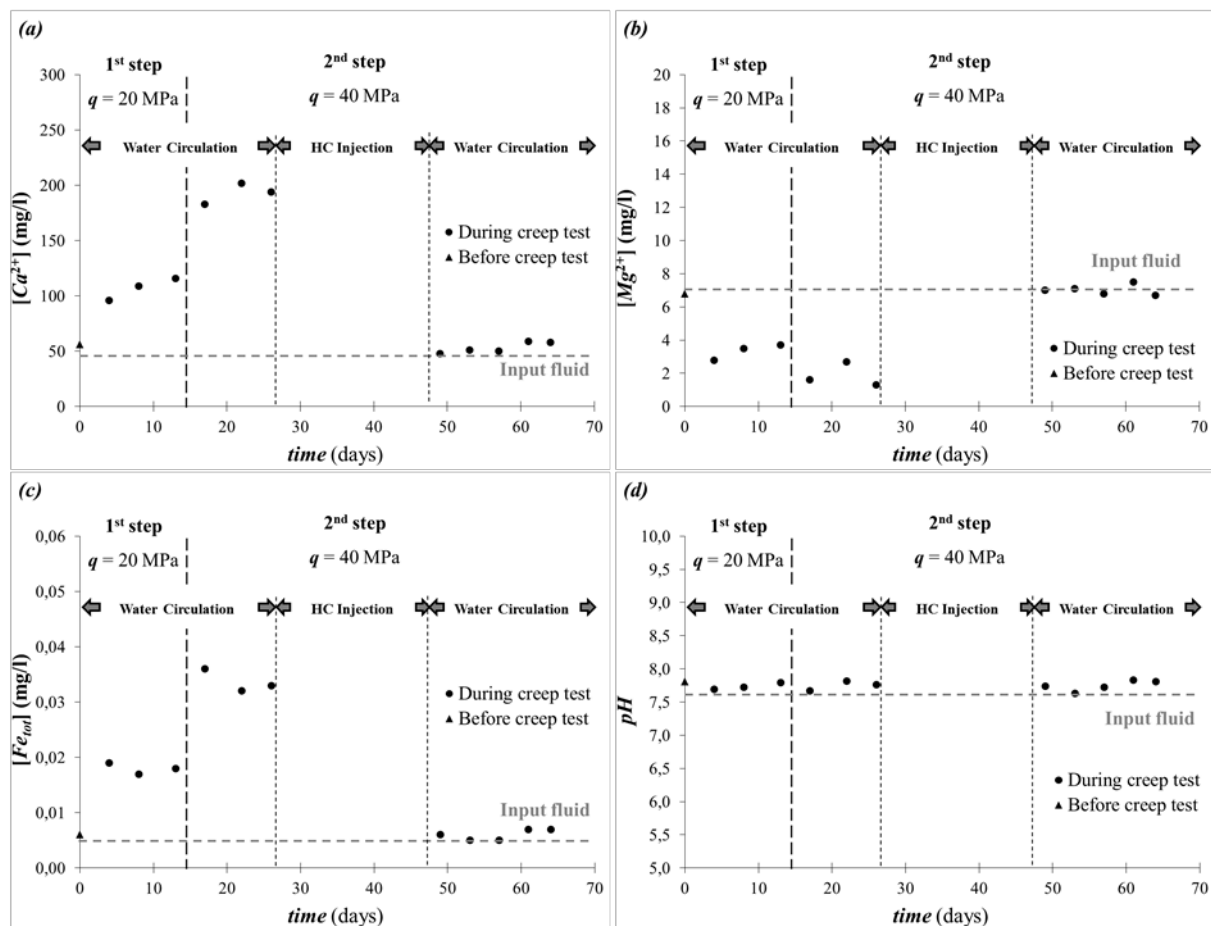


Figure 65. Evolution of the concentration of dissolved Calcium (a), Magnesium (b), Iron (c) and pH (d) of the output fluid during the Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection).

4.3.4. Petrographical observations

The petrography of the tested samples was analyzed after each creep experiment and compared to the initial rock. Under optical microscopy, no changes were observed for the sample of Experiment I (Fig. 66a) whereas samples of Experiments II and III present hydrocarbon coatings on the pores fringes (Fig. 66b and 66c).

In addition, SEM observations showed changes in the morphology of micrite crystals for the three tested samples. The classification of Deville de Perière et al. (2011) is used here to describe micritic crystals of calcite. In the initial rock, micrites show subrounded to micro-rhombic shapes with punctate and partially coalescent contacts (Fig. 67a). After Experiment I, micrite crystals in the tested sample show a drastic change in their shape and contacts. They are rounded to fused with fully coalescent contacts (Fig. 67 b). EDS analysis indicates an increase in the magnesium content of micrites after Experiment I compared to the micrites of the initial rock. After Experiment II, a hydrocarbon layer covers the micrites in the tested sample, resulting in fused and mostly indistinct intercrystalline contacts (Fig. 67c). After Experiment III, the micrites of the tested sample are also covered by a hydrocarbon layer. Intercrystalline contacts are fused but are mostly distinct (Fig. 67d).

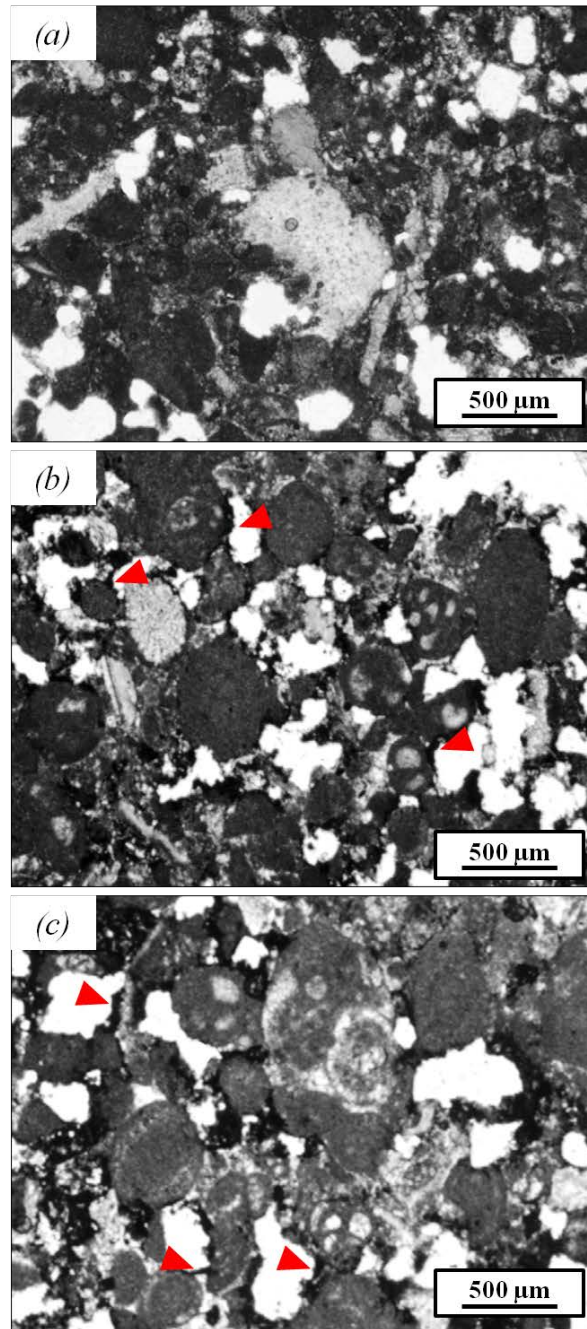


Figure 66. Thin sections images post Experiment I (a), Experiment II (b), and Experiment III (c). Red arrows indicate HC coatings.

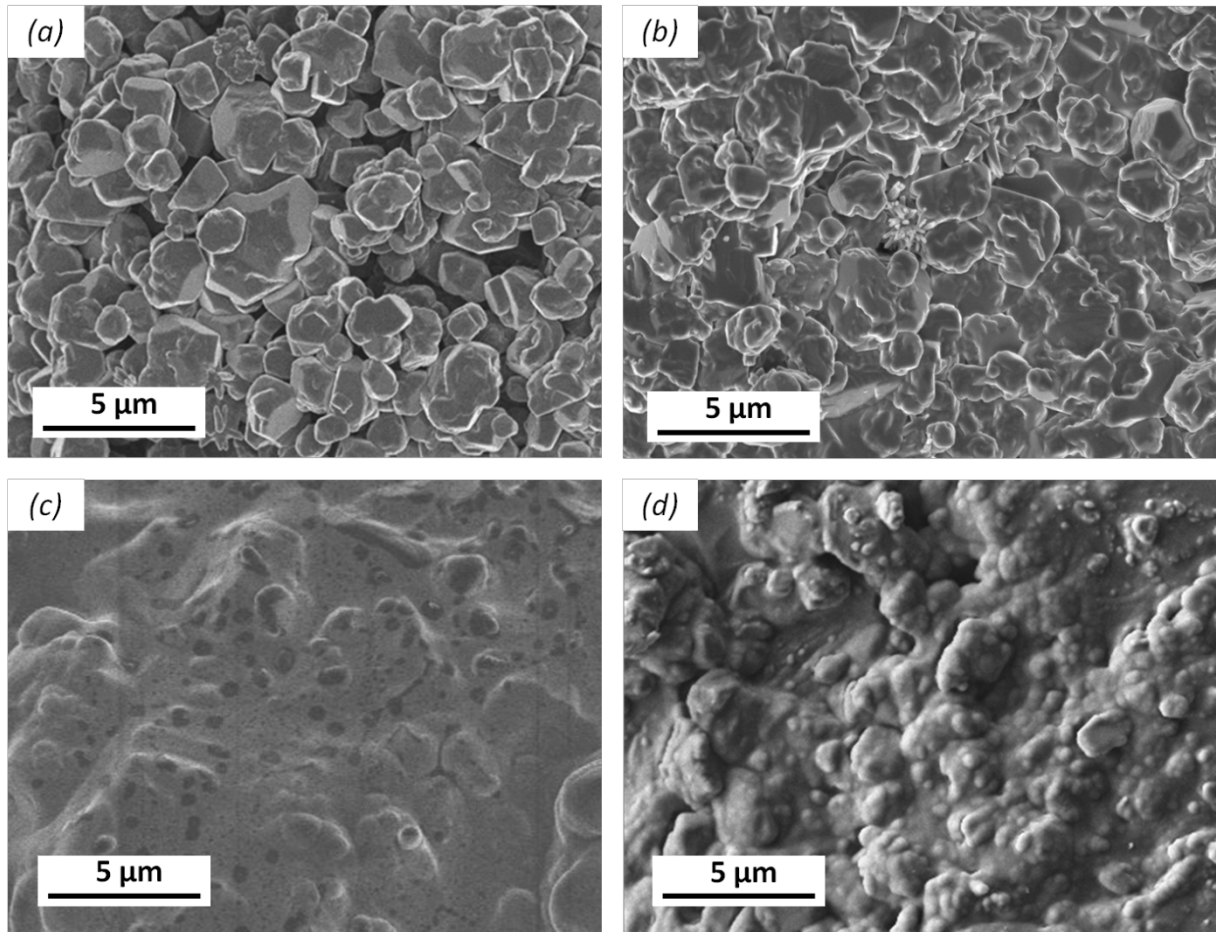


Figure 67. SEM observations on Massangis limestone showing micritic crystals. Image (a) corresponds to the initial rock before experimentation. Image (b) corresponds to the rock after the Experiment I (dynamic percolation of the meteoric water). Image (c) corresponds to the rock after the Experiment II (early HC injection and dynamic percolation of the meteoric water) and image (d) corresponds to the rock after the Experiment III (dynamic percolation of the meteoric water and late HC injection).

4.4. Discussion

4.4.1. Chemo-mechanical deformation under stress: Pressure Solution Creep (PSC)

The mechanisms of pore collapse and cataclastic flow may be discounted to explain the long-term deformation of Massangis limestone, based on many observations and considerations: the absence of significant compaction during the creep (Fig. 62a), the absence of fragmented grains under SEM observation after the creep test, the relatively low effective stresses during our creep tests, the absence of pore collapse mechanism during the hydrostatic loadings (up to an effective confining pressure of 60 MPa) before all creep tests (Fig. 61b).

Experiment I showed active processes at the micritic scale: a dissolution process (micrites are partially dissolved) and a precipitation process (the presence of an Mg-rich calcite layer on top of the micrites). The mechanical results of our creep experiments show a volumetric strain of ~0.09% for Experiment I (Fig. 62a), which is a very much smaller value than the ones

observed in the study of Zhang et al (2010), which range between 5 to 10%. However their study was done on crushed limestone, which enables an increase of strain compared to consolidated limestone. Indeed, in case of crushed limestone, there is no matrix between grains which consolidated the rock and thus limit the applied stress, and the porous system allows a better circulation of fluid, and thus faster fluid-rock interactions such as PSC.

As a whole, axial contraction, evolution of the output fluid composition with time and differential stress q , petrophysical and petrographical changes are consistent with the PSC (Pressure Solution Creep) process. The PSC mechanism, which was already described extensively in specialized literature in this field (Croizé et al., 2010; Gratier, 1993; Van Noort et al., 2008; Weyl, 1959; Yasuhara et al., 2003; Zubtsov et al., 2004), is schematized in Figure 68 for the Experiment I. PSC is a coupled chemo-mechanical process that causes particles such as crystals to come closer as a response to increased normal stress at grain contacts. The equilibrium constant of the dissolution-precipitation reaction is greater at contact points between crystals than at free faces (Paterson, 1973; Rutter, 1976). This leads to a local dissolution of crystal matter (both calcite and iron oxides), transport of solutes (Ca and Fe ions) out of the contacts by diffusion through the interstitial fluid and precipitation of Mg -enriched calcite on the less stressed faces of crystals thus explaining the decrease in $[Mg^{2+}]$ in the interstitial fluid (Fig. 63b). The PSC process is responsible for the increase in axial strain (i.e., compaction) during Experiment I (Fig. 62a). Since PSC is a slow mechanism, petrographical evidences (Fig. 67b) can be observed only at the small scale of micrite crystals.

4.4.2. Effects of HC on the PSC in a carbonate rock

The dissolution of solid matter was of 207.2 mg at the end of Experiment I, 4.37 mg at the end of Experiment II and 142.02 mg at the end of Experiment III (Tab. 14). According to the initial composition of the limestone (Tab.10), this dissolved solid matter is assumed to be $CaCO_3$. These important differences in the amounts of dissolved $CaCO_3$ may result from the difference in the volume of meteoric water that interacted with the rock (Tab. 13). If referred to the same volume of water, the amounts of dissolved $CaCO_3$ become equal to 235 mg/L for Experiment I, 32 mg/L for Experiment II and 190 mg/L for Experiment III. Moreover, for Experiment III, the peak of dissolution happened just before HC emplacement (Fig. 65). During HC injection and even during the last percolation of meteoric water in Experiment III, the amount of dissolved $CaCO_3$ remained almost negligible. The same evolution was observed in Experiment II for which HC injection was made very early, i.e. before the application of the differential stress. In addition, axial compaction was very significantly reduced for samples filled with HC as a pore fluid (Fig. 62). All these observations suggest that the PSC process occurring in Experiment I is greatly inhibited in the presence of hydrocarbon. To explain the effect of hydrocarbons on carbonate diagenesis, Feazel and Schatzinger (1985) stated that the inhibition or the significant delay of cementation induced by the emplacement of oil in a geological formation may be explained by the insolubility of most minerals (such as calcite) in hydrocarbons fluids. Another feature which may explain the impact of hydrocarbon emplacement is their adhesion on the surface of calcite crystals. The majority of oils are composed of polar compounds which typically have a negative dipole on

the N, S or O hetero-atom (Tissot and Welte, 1984) and, under *pH* about 7.5 - 8, typical minerals of limestone, such as calcite, have a positive surface charge (Barclay and Worden, 1999; Hirasaki and Zhang, 2004). Dipole and minerals surface have opposite charges; this allows adherence of organic molecules on carbonates surfaces. Such an adhesion is able to generate a coating that diminishes greatly the free surfaces of calcite crystals available for dissolution. However, the processes controlling PSC (dissolution, precipitation and transport) require a permanent contact between water and mineral surfaces.

Tableau 14. Quantities of dissolved CaCO₃ in Experiments I, II and III, calculated from the analysis of the percolating water.

	Stress level q (MPa)	Duration (days)	Volume of injected fluid (ml)	Mean dissolved Ca^{2+} (mg/l)	Dissolved Ca^{2+} (mg)	Dissolved $CaCO_3$ (mg)
Experiment I	0	11	210	10	2.1	5.25
	20	9	174	55	9.57	23.92
	40	26	498	143	71.21	178.03
Total			882	-	82.88	207.2
Experiment II	40	54	135	13	1.75	4.37
Experiment III	0	9	173	9	1.56	3.9
	20	15	288	60	17.28	43.2
	40 (*)	13.5	259	146	37.81	94.52
	40 (**)	15.5	27	6	0.16	0.4
Total			747	-	56.81	142.02

(*) before HC injection, (**) after HC injection.

In Experiments II and III, the PSC did not start or restart after HC injection, even after several days of water circulation. This is visible in both mechanical (Fig.62) and chemical (Figs. 64 and 65) data. The most likely explanation is that all the oil was not flushed out and a part was trapped on grain surfaces as a coating, as observed in Figures 66b and 66c. Indeed, as stated by Zhang et al. (2006), in water invaded region of oil-wet carbonate formations, the remaining oil saturation is often high, and Taylor et al. (2000) showed that calcite can be wet by hydrocarbon more easily than by water. Moreover, crude oil components may alter the wetting properties of a rock surface by the process of acid-base interactions (Buckley et al., 1998; Hoeiland et al., 2001). Thus, the meteoric fluid circulating in the rock after HC injection was not able to adhere on the calcite surface and to provide an aqueous medium for dissolution / precipitation processes.

4.4.3. Impact on porosity and permeability

As discussed previously (§4.4.1), PSC seems to be the only compaction mechanism happening during our creep tests, mechanism that could lead to porosity decrease. As shown in Figures 67c, d and 12b, the micrite morphology is altered by the PSC process in the Experiment I. A relationship between micrite morphology and their porosity has been established by Deville de Perière et al. (2011). According to this work, the micrites of the initial rock are porous while micrites after Experiment I are tight. Porosity analysis after Experiment I showed a slight increase of porosity that can be due to dissolution of calcite or to the heterogeneity of the starting material. The significant decrease of the connected porosity (mercury porosimetry) (Tab. 11), with a disappearance of microporosity from porosity spectrum (Fig. 58b), inferred a blocking of microporosity by a precipitated fringe of calcite. The preservation of mesopores and macropores, which were not affected by the PSC process, allows the preservation of permeability (Fig. 60a). Conversely, porosity analysis after Experiment II shows no clear modification of total porosity (Tab.11) and a moderate decrease in the connected porosity (Tab. 11, Fig. 58c) but a significant decrease in effective water permeability (Fig. 60b). The preservation of porosity access results probably from the inhibition of the PSC process while the decrease in effective water permeability is due to the closing of pores connections by hydrocarbon coatings (cf. Fig. 66b), due to the oil-wet condition of the rock. Porosity analysis after Experiment III showed a slight increase of total porosity (Tab.11) and an important decrease in connected porosity (Tab. 11), with a disappearance of micropores from the porosity spectrum (Fig. 58d) and a significant decrease in effective water permeability after HC injection (Fig. 60c). The disappearance of microporosity from the spectrum is probably due to the precipitation of a calcite fringe, due to the PSC process that occurred before HC injection, while the effective water permeability decrease was induced by hydrocarbon coating of pores connections (Fig. 66c). In both Experiments II and III, effective water permeability increased slightly after some days of water circulation, without reaching initial value. This increase is probably due to the partial leaching of hydrocarbons.

The correlation between hydrocarbon emplacement and high porosity in a reservoir has first been hinted by Johnson (1920) who stated that the displacement of water by hydrocarbons inhibits cementation in sandstones. As shown by the results of our Experiment II and others studies (e.g., Wilkinson et al., 1997; Wilkinson et al., 2004), early oil emplacement can prevent i) the mineral reactions leading to chemical compaction, ii) the growth of mineral cements during burial that occlude porosity, iii) the diagenetic dissolution during burial that generate secondary porosity. Thus, if oil slows down or inhibits pressure solution in reservoirs, it should be expected that where oil emplacement occurred early (before the bulk of pressure solution), high porosities would be preserved to unusual great depths of burial (Bloch et al., 2002; Heasley et al., 2000; Wilkinson et al., 2004). If an early stage of hydrocarbon emplacement happens in the reservoir, high primary porosity may be preserved at great depth in carbonate reservoirs. A process of leaching happening late in the reservoir

history may then free this preserved primary porosity, as was stated by Sattler et al. (2004) and Zampetti et al. (2003).

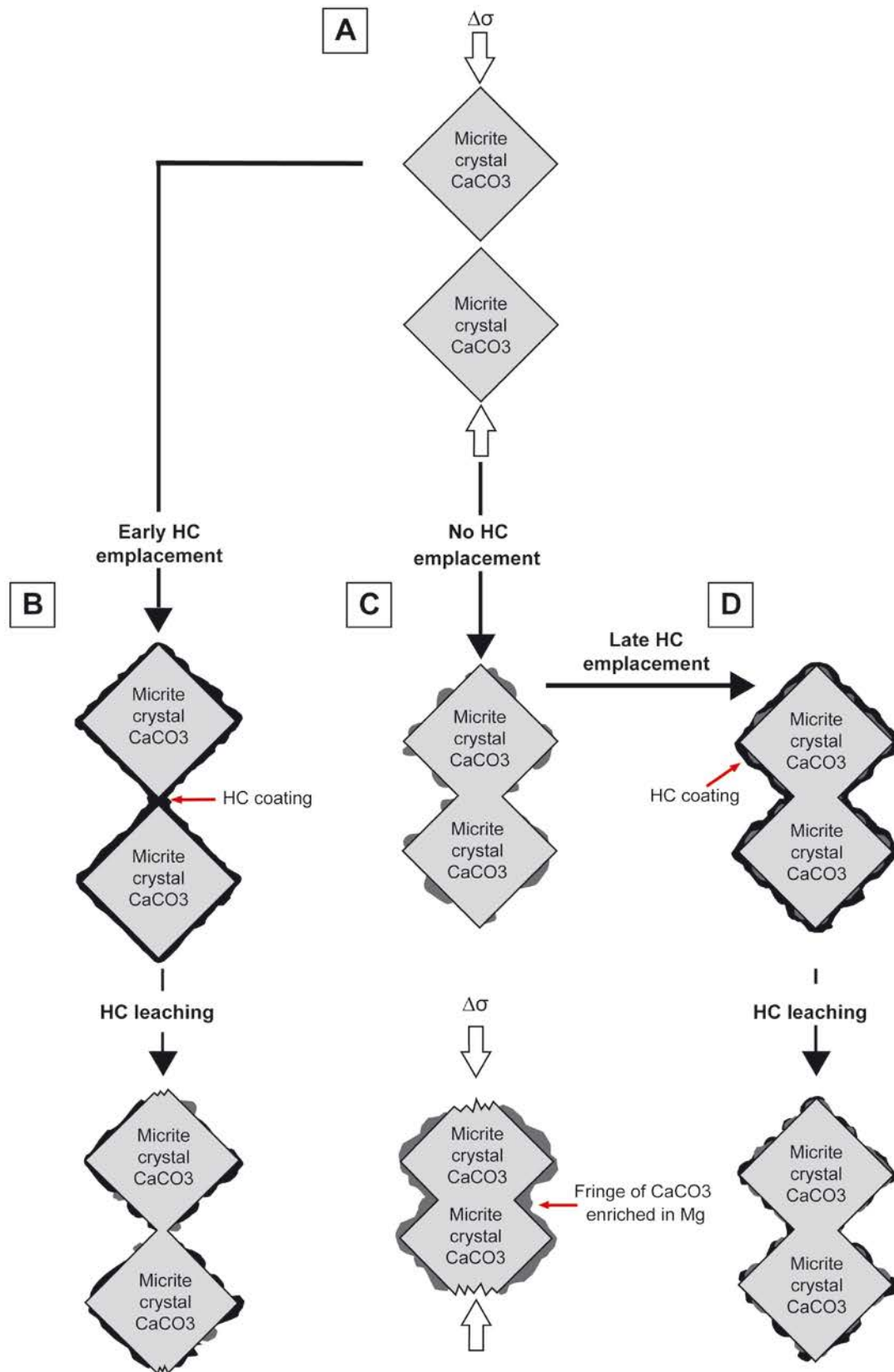


Figure 68. Schematic representation of PSC process and HC emplacement and their application to our experiments. (A) Before the beginning of the process, (B) after Experiment II, (C) after Experiment I and (D) after Experiment III Modified from Van Noort et al. (2008), Yasuhara et al.(2003).

4.5. Conclusions

In order to determine if the PSC process and HC emplacement have a significant impact on the properties (deformation, porosity, permeability, mineralogy) of consolidated carbonate rocks under the stresses / temperature conditions of DBR, we performed triaxial multi step creep tests on a natural cemented limestone. Our tests were performed under the following experimental conditions: confining pressure of 60 MPa, differential stress up to 40 MPa, pore pressure of 30 MPa and temperature of 80°C. We injected (dynamic percolation) a natural meteoric water in the limestone core samples and we tested the impact of an early and a late HC emplacement. On the basis of our multidisciplinary experimental (mechanical, chemical, petrographical and petrophysical) data, the dominant mechanism of long-term deformation of the limestone is the PSC (Pressure Solution Creep). Our results showed that injection of oil in the sample inhibits strongly the PSC process. Oil coating of calcite crystals inhibits this process by preventing contact between rock matter and interstitial pore water that is needed for dissolution, transport and precipitation. Stopping PSC, oil coatings prevent the decrease in porosity access of carbonate at great depth. Thus, if a reservoir undergoes an early stage of HC emplacement during its diagenetic history, high primary porosity might be preserved at great burial depth. These results have an important implication in the prediction of porosity during oil and gas exploration. However, the adhesion of hydrocarbons on calcite surfaces might alter its wetting properties and so prevent further diagenetic reactions and thus the creation of a secondary porosity.

Acknowledgments

This research was supported by Total. We would like to thank T. Rossi for its scientific advice. The setup was conceived and assembled at the GeoRessources laboratory and we would like to thank all of the members of the “Hydrogeomeca multi-scale” team (P.Gaire, L. Schoumaker and M. Moumni). We are also grateful for the LA-ICP-MS team (M.C. Boiron, P. Lach and M. Leisen). The MEB technical expertise of S. Mathieu (SCMEM Nancy) is also gratefully acknowledged. We thank F.Mahdaoui and R.Michels for their help with sampling and analysing the Pechelbronn oil.

References

Alsharhan, A.S., Magara, K., 1995. Nature and distribution of porosity and permeability in jurassic carbonate reservoirs of the Arabian Gulf basin. *Facies*, 32 (1), pp. 237-253.

Barclay, S.A., Worden, R.H., 1999. Effects of reservoir wettability on quartz cementation in oil fi
els. In: R H Worden and S Morad (Eds), *Quartz cementation of oil field sandstones*, Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol., 29, pp. 103-118.

Bell, J.S., Caillet, G., 1994. A reinterpretation of the Stress Regime of the Aquitaine Basin, Southwestern France, and Implications for Hydrocarbon Recovery. *Hydrocarbon and Petroleum Geology of France*, in Special Publication of the European Association of Petroleum Geoscientists, Edited by A. Mascle, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 455 p.

Bhullar, A.G., Karlsen, D.A., Backer-Owe, K., Seland, R.T., LeTran, K., 1999. Dating reservoir filling – a case history from the North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 16, pp. 581-603.

Binh, N.T.T., Tokunaga, T., Son, H.P., Binh, M.V., 2007. Present-day stress and pore pressure fields in the Cuu Long and Nam Con Son Basins, offshore Vietnam, *Mar. Petrol. Geol.*, 24, pp. 607-615.

Bjørkum, P.A., Oelkers, E.H., Nadeau, P.H., Walderhaug, O., Murphy, W.M., 1998. Porosity prediction in quartzose sandstones as a function of time, temperature, depth, stylolite frequency and hydrocarbon saturation. *AAPG Bulletin*, 82 (4), pp. 637-648.

Bloch, S., Lander, R.H., Bonnell, L., 2002. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstone reservoirs: origin and predictability. *AAPG Bulletin*, 86, pp. 301-328.

Buckley, J.S., Liu, Y., Monsterleet, S., 1998. Mechanisms of wetting alteration by crude oils. *Soc. Pet. Eng. J.* 54.

Caminatti, M., Dias, J.L., Wolf, B., 2009. From turbidites to carbonates : Breaking paradigms in deep water. *Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, doi: 10.4043/20124-MS.

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

Cox, P.A., Wood, R.A., Dickson, J.A.D., Al Rougha, H.B., Shebl, H., Corbett, P.W.M., 2010. Dynamics of cementation in response to oil charge: Evidence from a Cretaceous carbonate field, U.A.E. *Sedimentary Geology*, 228, 3-4, pp. 246-254.

Croizé, D., Renard, F., Bjørlykke, K., Dysthe, D.K., 2010. Experimental calcite dissolution under stress : Evolution of grain contact microstructure during pressure solution creep, *J. Geophys. Res.*, 115.

Deighton, I., 1996. Thermal modeling of the North West shelf, v.1. Canberra, Australian Geological society Organisation.

Deville de Periere, M., Durllet, C., Vennin, E., Lambert, L., Bourillot, R., Caline, B., Poli, E., 2011. Morphometry of micrites particles in cretaceous microporous limestones of the Middle East : Influence on reservoir properties, *Mar. Petrol. Geol.*, 28, pp. 1727-1750.

Duan, Z. and D. Li, 2008. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O-CO₂-CaCO₃ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 72, pp. 5128-5145.

Epstein, S.A., Friedman, G.M., 1983. Depositional and diagenetic relationships between the Gulf of Elat (Aqaba) and the Mesozoic US East Coast Offshore. *AAPG Bulletin*, v.67, pp. 953-962.

Feazel, C.J., Schatzinger, R.A., 1985. Prevention of carbonate cementation in petroleum reservoirs. In N. Schneidermann & PM Harris (Eds), *Carbonate Cements*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 36, pp. 97-106.

Friedman, G.M., Sanders, J.E., 1978. Principles of sedimentology. New York-Chichester-Brisbane-Toronto, John Wiley and Sons, 792p.

Gluyas, J. G., Robinson, A.G., Emery, D., Grant, S.M., Oxtoby, N.H., 1993. The link between petroleum emplacement and sandstone cementation, in J. R. Parker, ed., *Petroleum geology of northwest Europe: Proceedings of the 4th Conference: The Geological Society (London)*, pp. 1395-1402.

Gratier, J.P., 1993. Experimental pressure solution of halite by an indenter technique. *Geophys. Res. Lett.*, 20, pp. 1647-1650.

Gratier, J.P., Dysthe, D.K., Renard, F., 2013. The role of pressure solution creep in the ductility of the Earth's upper crust, *Advances in Geophysics* 54, pp. 47-179.

Gu, J., Jia, J., Fang, H., 2002. Reservoir characteristics and genesis of high-porosity and high-permeability reservoirs in Tarim Basin. *Chinese Science Bulletin*, 47, pp. 12-19.

Haszeldine, R.S., Brint, J.F., Fallick, A.E., Hamilton, P.J., Brown, S., 1992. Open and restricted hydrologies in Brent Group diagenesis: North Sea. In: Morton AC, Haszeldine RS, Giles MR, Brown S (Eds). *Geology of the Brent Group*, Geological Society, London, pp. 401-419.

Healsey, E.C., Worden, R.H., Hendry, J.P., 2000. Cement distribution in a carbonate reservoir: recognition of a palaeo oil-water contact and its relationship to reservoir quality in the Humbly Grove fields, onshore, UK. *Marine and Petroleum Geology* 17, pp. 639-654.

- Heydari, E., 2000. Porosity loss, fluid flow, and mass transfer in limestone reservoirs: application to the Upper Jurassic Smackover Formation, Mississippi. AAPG Bulletin 84 (1), pp. 100-118.
- Hillgärtner, H., Dupraz, C., Hug, W., 2001.** Microbially induced cementation of carbonate sands: are micritic meniscus cements good indicators of vadose diagenesis? *Sedimentology*, 48, pp. 117-131.
- Hirasaki, G.J., Zhang, D.L., 2004.** Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet carbonate formations. *SPE J.*, 9 (2), pp. 151-162.
- Hoeiland, S., Barth, T., Blokhus, A.M., Skauge, A., 2001.** The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 30, pp. 91-103.
- Holbrook, P., 1999.** A simple closed form force balanced solution for pore pressure overburden and the principal stresses in the Earth, *Mar. Petrol. Geol.*, 16, pp. 303-319.
- Johnson, R.H., 1920.** The cementation process in sandstones. *AAPG Bulletin*, v.4 pp.33-35.
- Konstantinovskaya, E., Malo, M., Castillo, D.A., 2012.** Present-day stress analysis of the St Lawrence Lowlands sedimentary basin (Canada) and its implications for caprock integrity during CO₂ injection operations, *Tectonophysics*, 518-521, pp. 119-137.
- Lehner, F.K., 1995.** A model for intergranular pressure solution in open systems, *Tectonophysics*, 245, pp. 153-170.
- Leythaeuser D., Borrromeo O., Mosca F., di Primio R., Radke M., Schaefer R.G., 1995.** Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration. *Mar. Petrol. Geol.* 12, pp. 717-733.
- Liteanu, E., Niemeijer, A., Spiers, C.J., Peach, C.J., de Bresser, J.H.P., 2012.** The effect of CO₂ on creep of wet calcite aggregates, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 117, B3.
- Machel, H.G., 2005.** Investigations of Burial Diagenesis in Carbonate Hydrocarbon Reservoir Rocks. *Geoscience Canada*, 32(3). doi:10.12789/gsc.v32i3.2707
- Marchand, A.M.E., Haszeldine, R.S., Smalley, P.C., Macaulay, C.I., Fallick, A.E., 2001.** Evidence for reduced quartz cementation rates in oil filled sandstones. *Geology*, 29 (10), pp. 915-918.
- McBride, E.F., 1989.** Quartz cement in sandstones – a review: *Earth-Science Reviews*, 26, pp. 69-112.
- Nedkvitne, T., Karlsen, D.A., Bjørlykke, K., Larter, S.R., 1993.** Relationship between reservoir diagenetic evolution and petroleum emplacement in the Ula Field, North Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 10, 3, pp. 255-270.

- Neilson, J. E., Oxtoby, N.H., Simminos, M.D., Simpson, I.R., Fortunatova, N.K., 1998.** The relationship between petroleum emplacement and carbonate reservoir quality: Examples from Abu Dhabi and the Amu Draya basin. *Marine and Petroleum Geology*, 15, pp. 57- 72.
- Osborne, M., Haszeldine, R.S., Fallick, A.E., 1994.** Variation in kaolin morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent Group, UK North Sea. *Clay Minerals*, 29, pp. 591-608.
- Paterson, M.S., 1973.** Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 11, pp. 355-389.
- Purser, B.H., 1989.** Plates forms carbonates: Exemple du Jurassique moyen du Bassin de Paris. In Editions Technip. *Dynamique et methodes d'étude des bassins sédimentaires*. Association des Sédimentologues Français, pp. 145-164.
- Rutter, E.H., 1976.** The kinetics of rock deformation by pressure solution, *Philos. T. R. Soc. Lond.*, 283, pp. 203-219.
- Rutter, E.H., 1983.** Pressure solution in nature, theory and experiment, *J. Geol. Soc. London*, 140, pp. 725-740.
- Saigal, G.C., Bjørlykke, K., Larter, S., 1992.** The effects of oil emplacement in diagenetic processes – example from the Fulmar reservoir sandstones, central North Sea. *AAPG Bulletin*, 71, pp. 485-491.
- Sathar, S., Worden, R.H., Faulkner, D.R., Smalley P.C., 2012.** The effect of oil saturation on the mechanism of compaction in granular materials: higher oil saturations lead to more grain fracturing and less pressure solution. *Journal of Sedimentary Research*, 82, pp. 571-584.
- Sattler, U., Zampetti, V., Schlager, W., Immenhauser, A., 2004. Late leaching under deep burial conditions: a case study from the Miocene Zhujiang Carbonate Reservoir, South China Sea. *Marine and Petroleum Geology*, 21 (8), pp. 977-992.
- Schmoker, J.W., Halley, R.B., 1982.** Carbonate porosity versus depth: a predictable relation for South Florida. *AAPG Bulletin*, 66 (12), pp. 2561-2570.
- Spiers, C.J , De Meer, S., Niemeijer, A.R., Zhang, X., 2003.** Kinetics of rock deformation by pressure solution and the role of thin aqueous films. *Frontiers Science Series*, pp. 129-158
- Tada, R., Siever, R., 1989.** Pressure Solution during diagenesis, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, pp. 89-118.
- Tamar-Agha, M.Y., 2009.** The influence of cementation on the reservoir quality of the Risha Sandstone Member (Upper Ordovician), Risha Gasfield, NE Jordan. *Journal of Petroleum Geology* 32, pp. 193-208.
- Taylor, S.C., Hall, C., Hoff, W.D., Wilson, M.A., 2000.** Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones. *J.Colloid Interface Sci.*, 224, pp. 351-357.

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence (2nd ed). Berlin: Springer-Verlag.

Van Noort, R., Visser, H.J.M., Spiers, C.J., 2008. Influence of grain boundary structure on dissolution controlled pressure solution and retarding effects of grain boundary healing, *J. Geophys. Res.*, 113, B03201.

Weyl, P., 1959. Pressure Solution and the force of crystallization – a phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research* 64, pp. 2001-2025.

Wilkinson, M., Darby, D., Haszeldine, R.S., Couples, G.D., 1997. Secondary porosity generation during deep burial associated with overpressure leak-off: Fulmar Formation, United Kingdom Central Graben. *AAPG Bulletin*, 81, pp. 803-813.

Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Ellam, R.M., Fallick, A., 2004. Hydrocarbon filling history from diagenetic evidence: Brent Group, UK North Sea. *Marine and Petroleum Geology* 21, pp. 443-455.

Worden, R.H., Oxtoby, N.H., Smalley P.C., 1998. Can oil emplacement prevent quartz cementation in sandstones? *Petroleum Geoscience* 4, pp. 129-137.

Worden, R.H., Heasley, E.C., 2000. Effects of petroleum emplacement on cementation in carbonate reservoirs. *Société Géologique de France, Bulletin*, 171, pp. 607-620.

Yasuhara, H., Elsworth, D., Polak, A., 2003. A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution, *J. Geophys. Res.*, 108.

Zampetti, V., Schlager, W., Van Konijnenburg, J.H., Everts, A.J., 2003. Depositional history and origin of porosity in a Miocene carbonate platform of Central Luconia, offshore Sarawak. *Bulletin Geological Society of Malaysia*, 47, pp. 139-152.

Zhang, D.L., Liu, S., Puerto, M., Miller, C.A., Hirasaki, G.J., 2006. Wettability alteration and spontaneous imbibition in oil-wet carbonate formations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 52, pp. 213-226.

Zhang, X., Spiers C.J., 2005. Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry, *Int. J. Rock Mech. Min.*, 42, pp. 950-960.

Zhang, X., Spiers C.J., Peach C.J., 2010. Compaction creep of wet granular calcite by pressure solution at 28 C to 150 C, *Journal of Geophysical Research* 115 (B9), B09217

Zhang, X., Spiers C.J., Peach C.J., 2011. Effects of pore fluid flow and chemistry on compaction creep of calcite by pressure solution at 150 C, *Geofluids* 11 (1), 108-122

Zubtsov, S., Renard, F., Gratier, J.P., Guiguet, R., Dysthe, D.K., Traskine, V., 2004. Experimental pressure solution compaction of synthetic halite / calcite aggregates, *Tectonophysics*, 385, pp. 45-57.

Chapitre 5 :
**Influence de la salinité sur la diagenèse
d'enfouissement**

5. Influence de la salinité sur la diagenèse d'enfouissement

5.1. Introduction

Un point clé dans l'étude des réservoirs est l'évolution de la perméabilité et de la porosité au cours de la diagenèse d'enfouissement. A cause de la grande solubilité des carbonates dans l'eau, les roches carbonatées sont souvent sujettes à une modification de leurs propriétés pétrophysiques, à travers divers phénomènes qui sont principalement la dissolution et la précipitation. Dans les études précédentes (Chapitres 3 et chapitre 4), il a été montré que le phénomène principal de modification des propriétés pétrophysiques d'une roche carbonatée en profondeur est le phénomène de pression dissolution. Ce phénomène a été mis en évidence au travers d'expériences de circulation d'un fluide météorique sous contraintes. Cependant, dans la diagenèse des carbonates, les fluides interagissant avec la roche peuvent être de natures diverses et la composition du fluide poral joue un rôle majeur sur le contrôle de la compaction des roches (De Meer et Spiers, 1999 ; Austad et al., 2005 ; Noiriél et al., 2005 ; Zhang et Spiers, 2005a, 2005b ; LeGuen et al., 2007 ; Liteanu et Spiers, 2009).

Les bassins sédimentaires sont souvent associés à divers types de fluides (Kyser et Hiatt, 2003). Les eaux de formation en subsurface sont principalement dérivées de (1) l'eau de mer enfouie avec les sédiments, (2) l'eau météorique, (3), le fluide provenant de la déshydratation de minéraux (i.e., le gypse, les smectites, la kaolinite), (4) les fluides hydrothermaux (Bjorlykke, 2010). Dans la plupart des cas, l'eau porale est riche en sels et Cl^- est l'anion dominant (Bjorlykke, 2010) comme indiqué dans le Tableau 15. La majorité du Cl^- des eaux porales est considérée comme étant dérivée de la dissolution des évaporites (Kharaka et al., 1985 ; Land, 1997). La composition de l'eau porale varie en fonction de (i) la nature du minéral dissous, (ii) la composition des sédiments dans lesquels elle percole, (iii) la température et (iv) la quantité de gaz dissous (Bjorlykke, 2010). Une des origines du fluide poral est l'eau de mer. Ainsi qu'il est présenté dans le tableau 15, le cation principal de l'eau de mer est le sodium (Na^+), et son anion principal, le chlorure (Cl^-). La salinité des eaux porales dans les bassins sédimentaires varie de cinq ordres de grandeur (Kharaka et Hanor, 2003). Elle est de quelques mg/L dans des environnements de subsurface alimentés en fluides météoriques alors qu'elle peut dépasser 4,105 mg/L dans des bassins riches en évaporites (Williston Basin, USA- Canada ; Michigan Basin, USA). En général, la salinité dans les bassins sédimentaires augmente avec la profondeur (Kharaka et Hanor, 2003, Fig. 69). La salinité augmente notamment en présence de niveaux évaporitiques (Fig. 70) ou en présence de saumures dérivées de l'évaporation de l'eau de mer (Posey et Kyle, 1988 ; Kharaka et Thordsen, 1992). Au vu de l'importance de Na^+ et de Cl^- dans les eaux porales, il est donc crucial de connaître leurs effets sur les carbonates. Des études ont été menées à pression atmosphérique et montrent que la solubilité de la calcite augmente avec la salinité dans le cas de fluide à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique (He et Morse, 1993 ; Gledhill et Morse, 2006). De plus, dans une formation carbonatée, une des principales causes de la diminution de la porosité et de la perméabilité est la précipitation de CaCO_3 et de NaCl (Izgec et al., 2008a, 2008b).

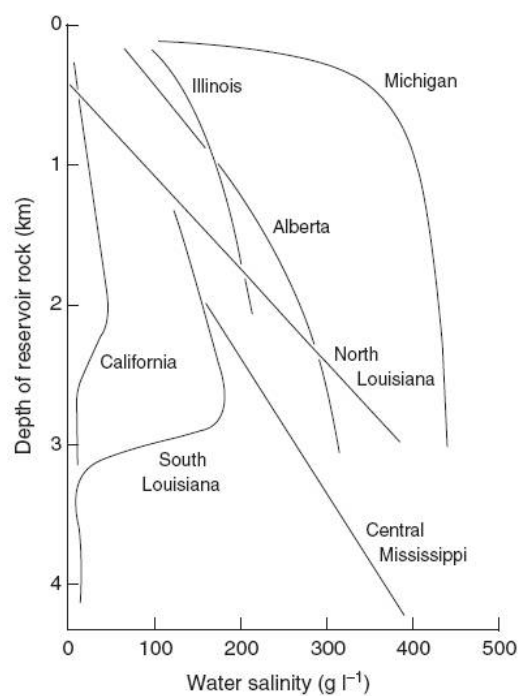


Figure 69. Distribution de la salinité (TDS) en fonction de la profondeur dans les roches réservoirs de bassins Nord-Américains (Kharaka et Thordsen, 1992)

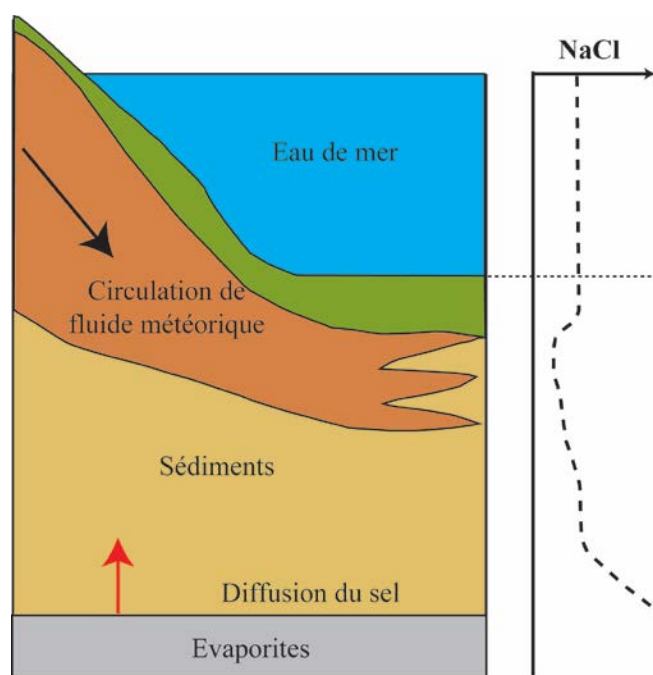


Figure 70. Schéma de la variation de la composition en NaCl d'une eau porale (Bjorlykke, 2010)

Tableau 15. Principaux anions et cations d'une eau de mer (Total Dissolved Solids = 35 g/L), d'une eau de formation Triassique du Bassin Parisien (TDS = 168 g/L) et d'une eau de formation du Bassin du Mississippi (TDS = 320 g/L). D'après Lopez et al. (2009), Millot et al. (2011) et Kharaka et Hanor (2003)

Anions	Eau de mer (mg/L)	Bassin de Paris (mg/L)	Bassin du Mississippi Salt Dome	Cations	Eau de mer (mg/L)	Bassin de Paris (mg/L)	Bassin du Mississippi Salt Dome
Chlorure Cl^-	20 200	102 000	198 000	Sodium Na^+	11 050	52 000	61 700
Sulfate SO_4^{2-}	2 750	462	64	Magnésium Mg^{2+}	1 320	1 183	3 050
Borate BO_3^{3-}	25	-	59	Calcium Ca^{2+}	420	8 339	46 600
Bromure Br^-	60	990	2 020	Potassium K^+	400	1 954	990
Carbonate CO_3^{2-}	12.2	-	-	Strontium Sr^{2+}	8	495	1920

Les effets de la salinité sur la pression dissolution des carbonates n'ont été que peu étudiés expérimentalement et les études précédentes (Zhang et Spiers, 2005a ; Liteanu et Spiers, 2009) ont été effectuées sur des agrégats de cristaux. De plus ces études ne prennent pas en compte l'influence de la PSC sur l'évolution des propriétés pétrophysiques d'un carbonate. C'est pourquoi une approche expérimentale sur roche consolidée permettant d'évaluer l'impact de la salinité sur la PSC et sur les propriétés pétrophysiques de la roche est nécessaire.

5.2. Méthodes expérimentales

Les expériences présentées ici consistent en deux tests de fluage de longue durée (~ 2 mois). Ces tests ont été réalisés par le biais d'une cellule triaxiale avec un système de circulation de fluides à des conditions de pression / contraintes / température s'approchant au maximum des conditions des réservoirs très enfouis : une contrainte de confinement de 60 MPa ($P_c = 60$

MPa), une contrainte axiale maximale de 100 MPa ($\sigma_v = \sigma_{11} \text{ max} = P_c + q \text{ max}$, soit $q \text{ max} = 40 \text{ MPa}$), une pression fluide de 30 MPa et une température de 80°C (Tab. 16).

La composition et les caractéristiques pétrophysiques des échantillons utilisés dans nos expériences (calcaire bioclastique de Massangis (Bourgogne, France)) sont données dans le chapitre 2.

Lors de nos expériences, nous avons utilisé deux fluides variant uniquement par leur concentration en NaCl (tableau 16). En effet, comme l'eau de mer est un fluide de composition très complexe (Morse, 1983 ; Morse et Casey, 1988), seule l'influence du sel majeur, c'est-à-dire NaCl, est ici étudiée. La première expérience a été réalisée avec un fluide non salé, la seconde avec un fluide à 100 g/L de NaCl (soit environ trois fois la salinité de l'eau de mer). La salinité des fluides de bassins est généralement plus élevée que celle des fluides de surface (eau météorique et eau marine) et est comprise entre 72 g/L de solides dissous totaux (TDS = Total Dissolved Solids) pour les eaux des environnements influencés par les fluides météoriques, à plus de 600 g/L TDS pour celles influencées par les fluides d'aquifères salins (Case, 1945; Hanor, 1994; Liteanu et Spiers, 2009). Une concentration de 100 g/L a été choisie, représentant une saumure, représentative des fluides de bassin. Dans les deux expériences, le fluide était en circulation et en renouvellement permanent.

Pendant chaque expérience, les déformations mécaniques de l'échantillon ont été enregistrées, ainsi que la quantité de fluide percolant, nous permettant de calculer l'évolution de la perméabilité en continu. Après chaque expérience, des analyses pétrographiques ont été réalisées à l'aide des microscopes optique et électronique à balayage (MEB), ainsi que des mesures de porosité à l'eau, au mercure, et à l'aide du pycnomètre hélium.

Tableau 16. Paramètres expérimentaux et composition ionique des fluides utilisés lors des expériences

Expérience	Paramètres expérimentaux				Composition du fluide			
	Pression de confinement	$\Delta\sigma_{\text{max}}$	Pression fluide	Température	[Ca ²⁺] mg.l ⁻¹	[Mg ²⁺] mg.l ⁻¹	[Fe _{tot}] mg.l ⁻¹	Salinité
Expérience I	60 MPa	40 MPa	30 MPa	80°C	47	7.1	0.005	0 g/L
Expérience II	60 MPa	40 MPa	30 MPa	80°C	47	7.1	0.005	100 g/L

5.3. Résultats

5.3.1. Résultats mécaniques

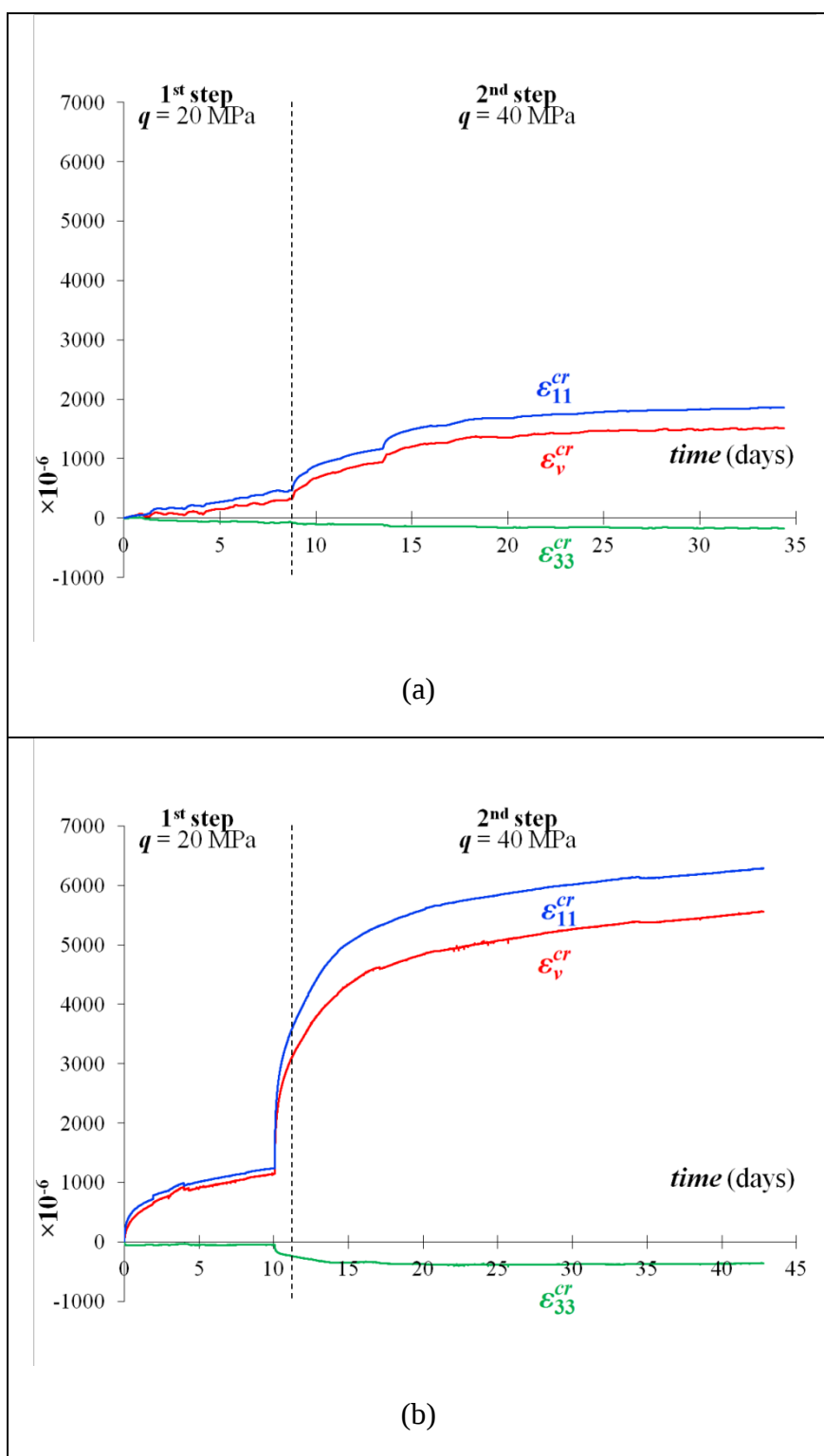


Figure 71. Déformations axiales, latérales et volumiques en fonction du temps pour les essais de fluage de (a) l'expérience I (circulation d'eau météorique sans NaCl) et (b) l'expérience II (circulation d'eau météorique avec ajout de 100 g/L de NaCl).

Les déformations de fluage (déformations axiales, latérales et volumiques en fonction du temps) des deux expériences de fluage multi-paliers sont présentées sur la Figure 71.

L'échantillon de l'Expérience I (circulation de fluide météorique sans NaCl) montre les déformations axiales les plus faibles. Ces déformations augmentent à la fois avec la durée mais aussi avec la contrainte différentielle q . A la fin du dernier palier de contrainte déviatorique ($q = 40$ MPa), la déformation axiale est d'environ $\sim 1900 \times 10^{-6}$ (i.e., 0,19% de la taille initiale de l'échantillon). Cette déformation reste modérée, ce qui est en accord avec l'induration de ce type de roche. La déformation axiale est très largement supérieure à la déformation latérale (Fig. 71 A), ce qui provoque la compaction du matériel (i.e., une déformation volumique positive). Dans l'Expérience II (circulation de fluide météorique avec NaCl), les déformations axiales sont plus conséquentes et augmentent à la fois avec le temps mais aussi avec la contrainte différentielle q . A la fin du dernier palier de contrainte ($q = 40$ MPa), la déformation axiale est d'environ $\sim 6000 \times 10^{-6}$ (i.e., 0,6% de la taille initiale de l'échantillon), ce qui correspond à une déformation axiale plus de trois fois supérieure à celle observée lors de l'Expérience I. La présence de NaCl dans le fluide de circulation a donc engendré une augmentation de la compaction axiale.

5.3.2. Evolution de la perméabilité

L'évolution de la perméabilité à l'eau en fonction du temps et de la contrainte différentielle pour l'Expérience I (circulation d'eau météorique sans NaCl) et l'Expérience II (circulation d'eau météorique avec NaCl) est représentée sur la Figure 72. Au cours de l'Expérience I (Fig. 72 A), la perméabilité n'a pas évolué de manière significative. Sa valeur à la fin de l'expérience ($\sim 24,5$ mD) est restée quasiment égale à sa valeur initiale (à 0,1 mD près). Cependant, au cours de l'Expérience II (Fig. 72 B), la perméabilité a montré des variations notables. Après environ 2 jours de stabilité et au cours du premier palier de contrainte différentielle ($q = 20$ MPa), la perméabilité à l'eau k de l'échantillon est passée de $\sim 22,3$ mD à $\sim 20,2$ mD. Après l'augmentation de la contrainte différentielle à $q = 40$ MPa, la perméabilité de l'échantillon a diminué jusqu'à $k \sim 19,8$ mD. Après cette diminution, la perméabilité de l'échantillon est restée constante jusqu'à la fin de l'expérience.

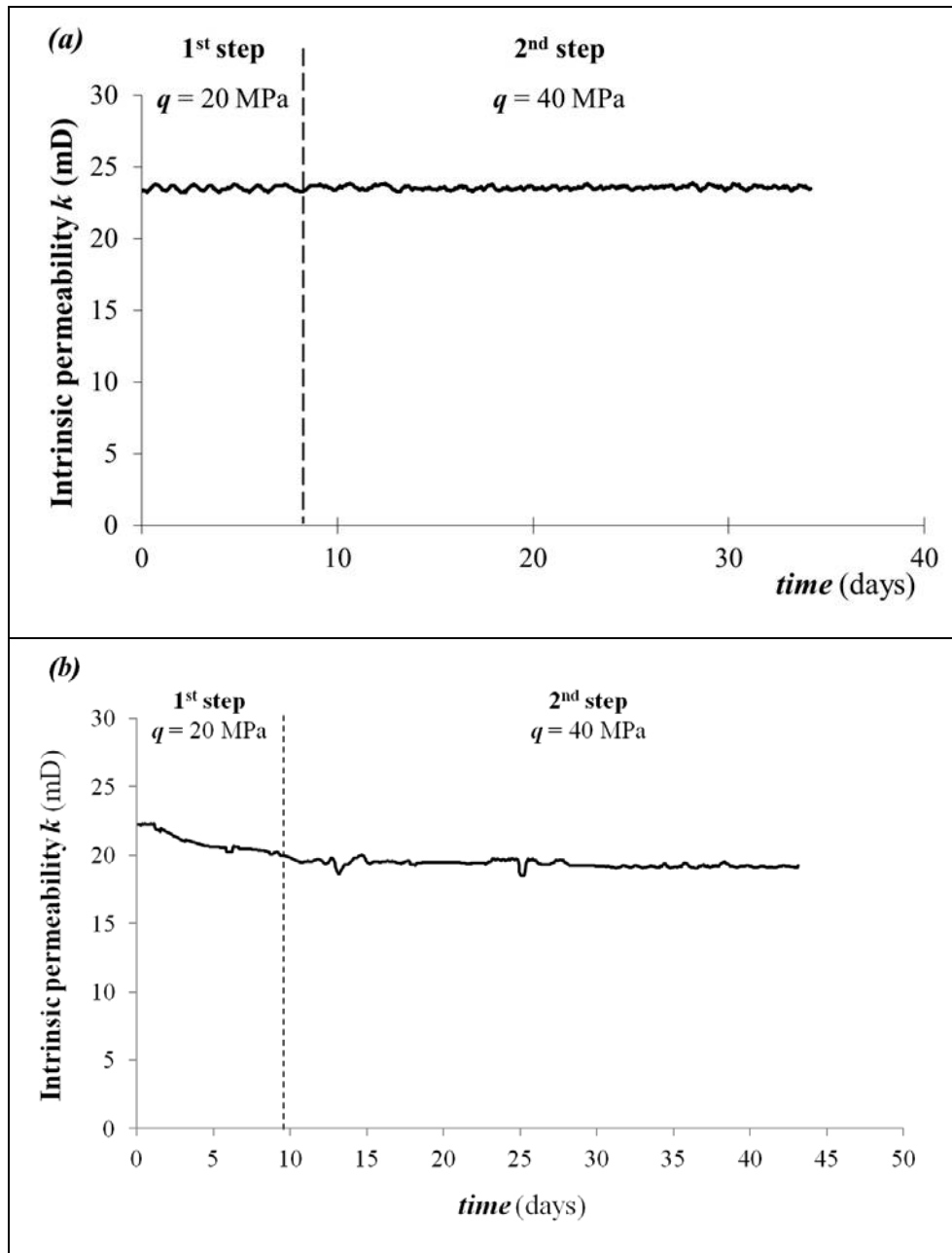


Figure 72. Evolution de la perméabilité en fonction du temps pour (a) l'expérience I (circulation d'eau météorique) et (b) l'expérience II (circulation d'eau météorique avec ajout de 100 g/L de NaCl).

5.3.3. Evolution de la porosité

L'évolution de la porosité des échantillons des expériences I et II est reportée dans le Tableau 17 et les spectres poreux sont représentés sur la Figure 70. Après l'Expérience I, l'échantillon montre une porosité connectée à l'eau (obtenue par saturation) comparable à la porosité initiale (22,7%). L'étude de la taille des seuils de pores au porosimètre mercure montre cependant une disparition quasi-totale de ceux de moins de $0,3 \mu\text{m}$ (Figure 73 B). Comme la porosité totale reste similaire, les micropores deviennent donc inaccessibles au mercure, et

donc probablement à la plupart des autres fluides. Après l'Expérience II, l'échantillon montre une porosité totale (15,6 %) plus basse que sa porosité initiale (~20%). De plus, les analyses en porosimétrie mercure montre que les micropores deviennent inaccessibles (les seuils de pores inférieurs à 0.1 μm disparaissent du spectre poreux) et que les seuils interporaux des mésopores deviennent plus étroits (le spectre poreux se déplace vers les valeurs plus basses) (Figure 73 C).

Tableau 17. Propriétés pétrophysiques du calcaire de Massangis : échantillon initial et après expériences I et II.

Echantillon	Porosité au mercure (%)			Densité des grains solides ρ_s (g/cm ³)	Densité du matériau sec ρ_d (g/cm ³)	Porosité totale (%) $n_t = 1 - \rho_d / \rho_s$
	Totale	Libre	Piégée			
Echantillon initial	18,6 $\pm$ 1,2	5,9 $\pm$ 1,1	12,7 $\pm$ 2,2	2,69	2,17	19,4
Expérience I	6,5 $\pm$ 1,3	1,7 $\pm$ 0,9	4,8 $\pm$ 1,2	2,78	2,15	22,7
Expérience II	4.77	1.68	3.49	2, 63	2,22	15,6

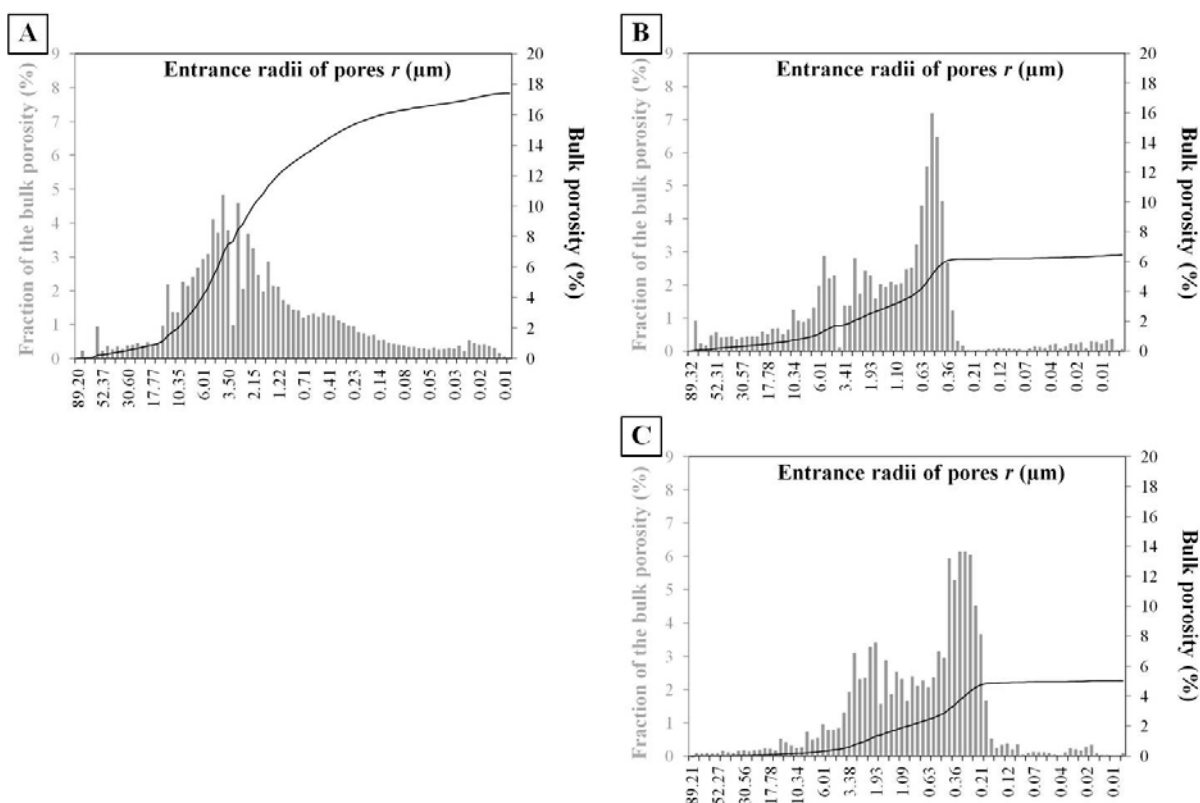


Figure 73. Distribution du diamètre d'entrée des pores du calcaire de Massangis (1ère injection de porosimétrie au mercure). (A) Echantillon initial, (B) Echantillon après l'Expérience I (circulation d'eau météorique), (C) Echantillon après l'Expérience II (circulation d'eau météorique avec ajout de 100 g/L de NaCl).

5.3.4. Observations pétrographiques

La pétrographie des échantillons a été analysée après chaque expérience de fluage et comparée à celle de la roche initiale. Les observations au MEB (Fig. 74) ont montré des changements dans la morphologie des micrites pour les deux échantillons. La classification de Deville de Perière et al. (2011) a été utilisée pour décrire ces morphologies. Dans la roche initiale, les micrites ont des formes subarrondies à micro-rhombiques et présentent des contacts ponctuels et partiellement coalescents (Fig. 74 A). Après l'Expérience I, les cristaux de micrite montrent un changement radical à la fois dans leur forme et dans leurs contacts : ils sont arrondis à fusionnés, avec des contacts totalement coalescents (Fig. 74 B). Les analyses compositionnelles de la couche supérieure des micrites montrent une augmentation de la composition en magnésium par rapport à la composition des micrites de l'échantillon initial. Après l'Expérience II, les cristaux de micrite montrent de même une altération par rapport aux micrites de l'échantillon initial. Ils sont arrondis et parfois fusionnés avec des contacts coalescents (Fig. 74 C).

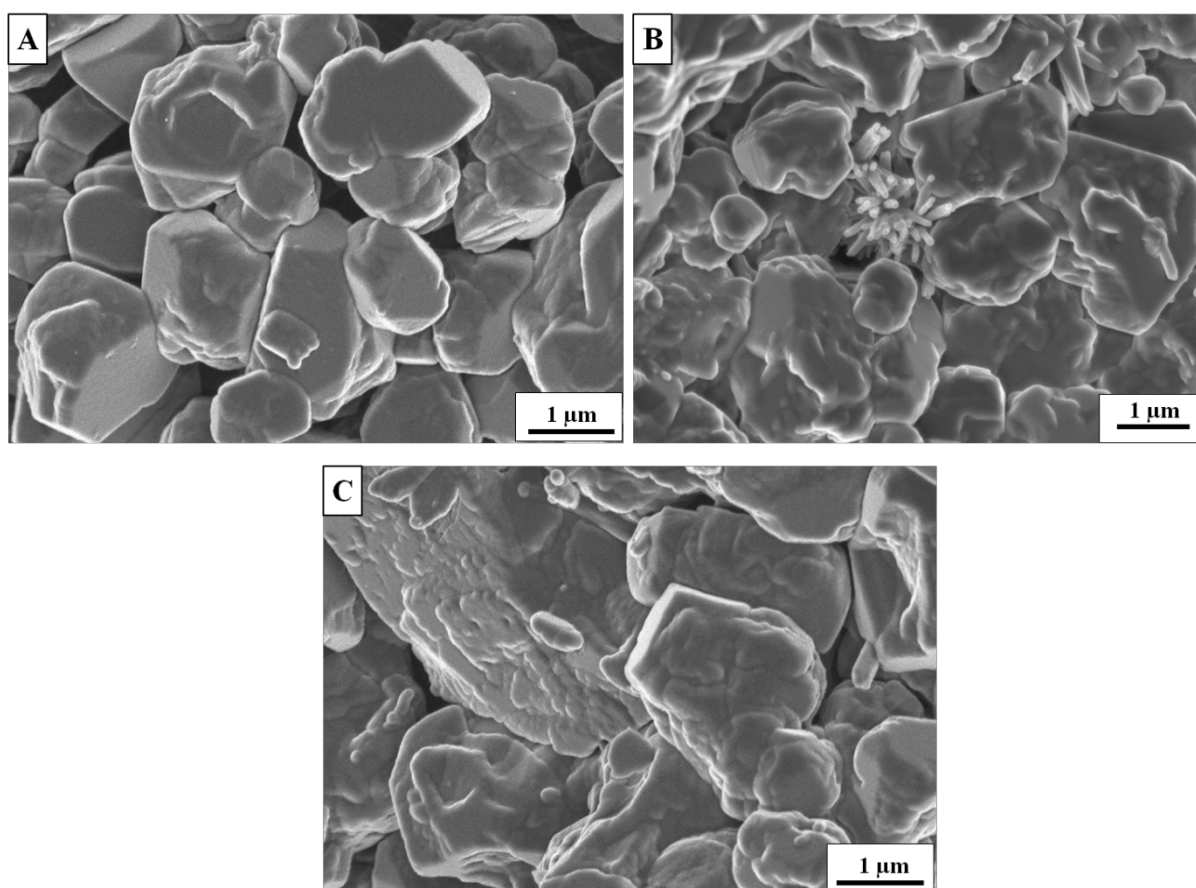


Figure 74. Photographies au microscope électronique à balayage du calcaire de Masangis (A) initial, (B) après l'expérience I et (C) après l'expérience II.

5.4. Discussion

5.4.1. Le mécanisme de pression-dissolution

Il a été démontré précédemment (chapitre 3) que le principal mécanisme de déformation mis en jeu pendant nos expériences de simulation de la diagénèse d'enfouissement sur le calcaire de Massangis, est le mécanisme de pression-dissolution (Intergranular Pressure Solution IPS). En effet, pour expliquer les déformations de longue durée (lors du fluage) du calcaire de Massangis, la compaction axiale de l'échantillon ainsi que ses changements pétrophysiques et pétrographiques sont en accord avec le mécanisme de PSC (pression-dissolution sous contrainte). La pression-dissolution est un processus clé de la compaction des carbonates et des clastiques (Rutter, 1976, 1983 ; Tada et Siever, 1986 ; Spiers et al., 1990 ; Dewers et Ortoleva, 1990 ; Dewers et Hajash, 1995 ; Niemeijer et al., 2002), conduisant à des variations pétrophysiques de la roche.

La pression-dissolution est un processus s'effectuant en trois phases successives :

- Le processus de dissolution, qui s'effectue au niveau du contact grain-grain.
- Le processus de diffusion, qui permet de diffuser le matériel dissous par le biais d'un film d'eau ou un système de drains au contact grain-grain.
- Le processus de précipitation de la matière dissoute puis diffusée. Ce processus a lieu sur les faces des grains ou des cristaux, soumises à une pression moins forte.

La vitesse de réaction totale de la pression-dissolution est donc contrôlée par le plus lent de ces trois mécanismes.

Comme les variations de salinité du fluide affectent le comportement thermodynamique (les coefficients d'activité) de toutes les espèces en solution (Zhong and Mucci, 1989), elles sont aussi susceptibles d'influencer les cinétiques des interactions fluide-roche dans les carbonates.

5.4.2. Influence de la salinité sur la pression dissolution

La déformation axiale lors de l'Expérience II est plus de trois fois supérieure à celle lors de l'Expérience I. Si l'on attribue cette déformation axiale à la pression-dissolution, alors il est possible d'en conclure que la salinité provoque une augmentation de ce phénomène.

Pendant la pression-dissolution, il existe à la fois des réactions à l'interface fluide-roche (dissolution et précipitation) mais aussi des réactions de diffusion au sein du film fluide se situant entre les grains. Le calcaire de Massangis étant constitué très majoritairement de calcite, des actions de blocage ou d'accélération de la dissolution ou la précipitation de la calcite ou sur la diffusion aux joints de grains peuvent alors expliquer l'influence de la salinité sur la pression-dissolution.

Influence de la salinité sur la dissolution de la calcite

La dissolution des grains est la première phase intervenant lors de la pression-dissolution. Ainsi, si la salinité influe sur la cinétique de dissolution de la calcite, elle influe alors sur un des processus de la pression-dissolution. La présence de NaCl dans le fluide induit une augmentation de la cinétique de dissolution de la calcite (Ruiz-Agudo et al., 2009) par une augmentation de la force ionique de ce fluide. En effet, la force ionique d'un fluide est fonction de la concentration des ions en solutions et de la charge de ces ions. Par conséquent, l'augmentation de la salinité d'un fluide augmente sa force ionique. Dans un fluide salé, avec une force ionique augmentée par rapport à un fluide météorique (ou contenant moins de NaCl), le coefficient d'activité du calcium devient plus faible et, par conséquent, la concentration en calcium dans le fluide doit augmenter afin de maintenir un produit de solubilité constant à l'équilibre (Willey, 2004). La solubilité des minéraux de carbonate de calcium augmentent donc lorsque la salinité du fluide (et par conséquent, sa concentration en NaCl) augmente.

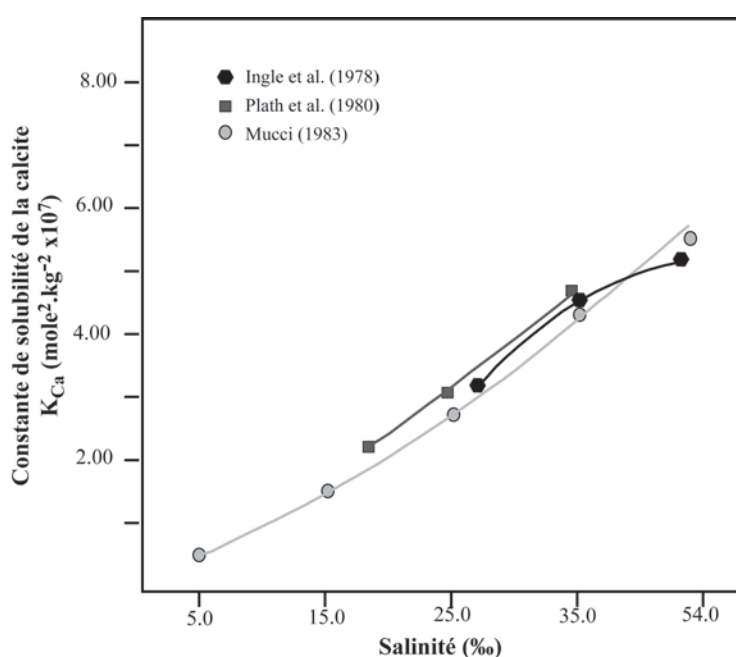


Figure 75. Evolution de la constante de solubilité de la calcite en fonction de la salinité, à 25°C. D'après Mucci, 1983.

A des températures pouvant aller jusque 300°C, il a été déterminé que l'augmentation de la salinité d'un fluide poral augmente la solubilité de la calcite, comme le montrent diverses études expérimentales présentées sur la figure 75 (Ellis, 1963). Les études de Rostom et al. (2012) ont montré que la solubilité de la calcite augmente, de façon non-linéaire, avec la concentration en NaCl du fluide. Ainsi dans une eau à 1 mol.l⁻¹ de NaCl (soit 58.44 g.l⁻¹) la solubilité de la calcite atteint 3.5 fois celle observée dans une eau non salée (Rostom et al. 2012). De même, les études de Mucci (1983) montrent qu'une salinité de fluide de 5 à 45 ‰

TDS (Total Dissolved Solids) augmente la solubilité de la calcite, à des températures de 5°C et de 25°C. Plusieurs études s'accordent donc à dire que la solubilité de la calcite augmente avec la salinité (He and Morse, 1993 ; Gledhill and Morse, 2006). En influant sur la dissolution de la calcite, la salinité influe donc sur la première phase du processus de pression-dissolution. Néanmoins, bien que diverses études (Sjoberg, 1978 ; Guthjar et al. 1996 ; Alkattan et al. 2002 ; Pokrovsky et al, 2005 ; Gledhill et Morse, 2006 ; Liteanu et Spiers, 2009) s'accordent sur l'effet de la salinité sur la calcite (augmentation de la dissolution), les résultats expérimentaux, par leur variation, ne permettent pas d'établir une relation quantitative entre la valeur de salinité du fluide et le taux de dissolution de la calcite.

Influence de la salinité sur la précipitation de la calcite

Bien que plusieurs études expérimentales aient été réalisées sur l'influence de la salinité sur la vitesse de précipitation de la calcite, les résultats de ces études restent encore incomplets et parfois contradictoires. Les expériences de Badiozamani et al. (1977), sur l'influence de la force ionique (et donc de la salinité) sur la précipitation des carbonates ont conduit à l'hypothèse qu'une augmentation de la salinité inhibe la nucléation de la calcite tout en augmentant sa vitesse de cristallisation. Les études de Chen et al. (1979) ne montrent quant à elles aucun changement dans la vitesse de précipitation de la calcite lors de l'ajout de NaCl dans le fluide. Ces derniers résultats ont été corroborés par Kazmlerczak et al (1982) et par Walter (1986). Dans nos expériences, l'analyse des photographies MEB ne nous permet pas de conclure sur l'influence de la salinité du fluide de circulation sur la précipitation de la calcite. En effet, les images MEB ne montrent pas de recristallisation plus importante dans le cas de la présence de NaCl dans le fluide que dans le cas d'une eau météorique.

5.4.3. Conséquences sur les propriétés pétrophysiques

Dans mes expériences, la morphologie des cristaux de micrite est modifiée par le processus de PSC (Expérience I). Dans leur classification, Deville de Périère et al. (2012) ont établi une relation entre la morphologie des cristaux de micrite et la microporosité. Ainsi, d'après cette classification, les micrites de l'échantillon initial sont poreuses tandis que les micrites après les expériences I et II présentent une microporosité inaccessible. Les analyses de porosité (Tableau 17, Figure 73) ont montré que, bien que la porosité totale reste constante après l'Expérience I (circulation de fluide météorique sans NaCl), la microporosité n'apparaît plus dans l'analyse de porosimétrie au mercure. La microporosité devient alors inaccessible au mercure à très haute pression (jusqu'à 400 MPa) et probablement à d'autres fluides, donc piégée. En revanche, la perméabilité initiale de l'échantillon est conservée grâce à la préservation des macropores et mésopores. En effet, les seuils de pores après la circulation de fluide météorique (S3 et S4, Fig. 76 B) restent de la même taille que dans l'échantillon initial (S1 et S2, Fig. 76 A). Sur la Fig. 76 B, les phénomènes de PSC et leur influence sur les

propriétés pétrophysiques des échantillons lors de la circulation d'un fluide météorique sont représentés schématiquement. Bien que la microporosité devienne inaccessible aux fluides, bloquant ainsi certains flux secondaires, le flux principal du fluide n'est pas affecté, car la PSC n'a pas affecté les macro et mésopores. Suite à l'Expérience II (circulation de fluide météorique avec NaCl), la porosité totale de l'échantillon diminue de $\sim 20 (\pm 2) \%$ à 15,6% et la perméabilité diminue de 22,2 mD à 19,6 mD. Ceci, corrélé avec une augmentation de la compaction axiale, nous conduit à penser que, en plus d'affecter la microporosité, la PSC dans un environnement salé affecte la mésoporosité. Sur la Fig. 76 C sont représentés schématiquement les phénomènes de PSC et leur influence sur les propriétés pétrophysiques des échantillons lors de la circulation d'un fluide météorique avec ajout de NaCl. Tout comme dans le cas de la circulation d'un fluide météorique, la microporosité devient inaccessible aux fluides, bloquant ainsi certains flux secondaires. Cependant, suite à une plus forte dissolution des micrites, la compaction axiale est plus grande et affecte alors les mésopores. Les seuils de pores après la circulation de fluide météorique avec ajout de NaCl (S5 et S6, Fig. 76 C) sont plus étroits que dans l'échantillon initial (S1 et S2, Fig. 76 A).

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Izgec et al. (2008a), qui ont démontré que la présence d'un fluide salé diminuait la perméabilité d'une roche carbonatée par rapport à la présence d'un fluide météorique. De même, cette étude (Izgec et al. 2008a) a montré que l'augmentation de la salinité du fluide était proportionnelle à la diminution de la perméabilité de la roche carbonatée, due à la précipitation de particules carbonatées, à la fois au niveau des pores mais aussi en tant que particules bloquant les seuils de pores.

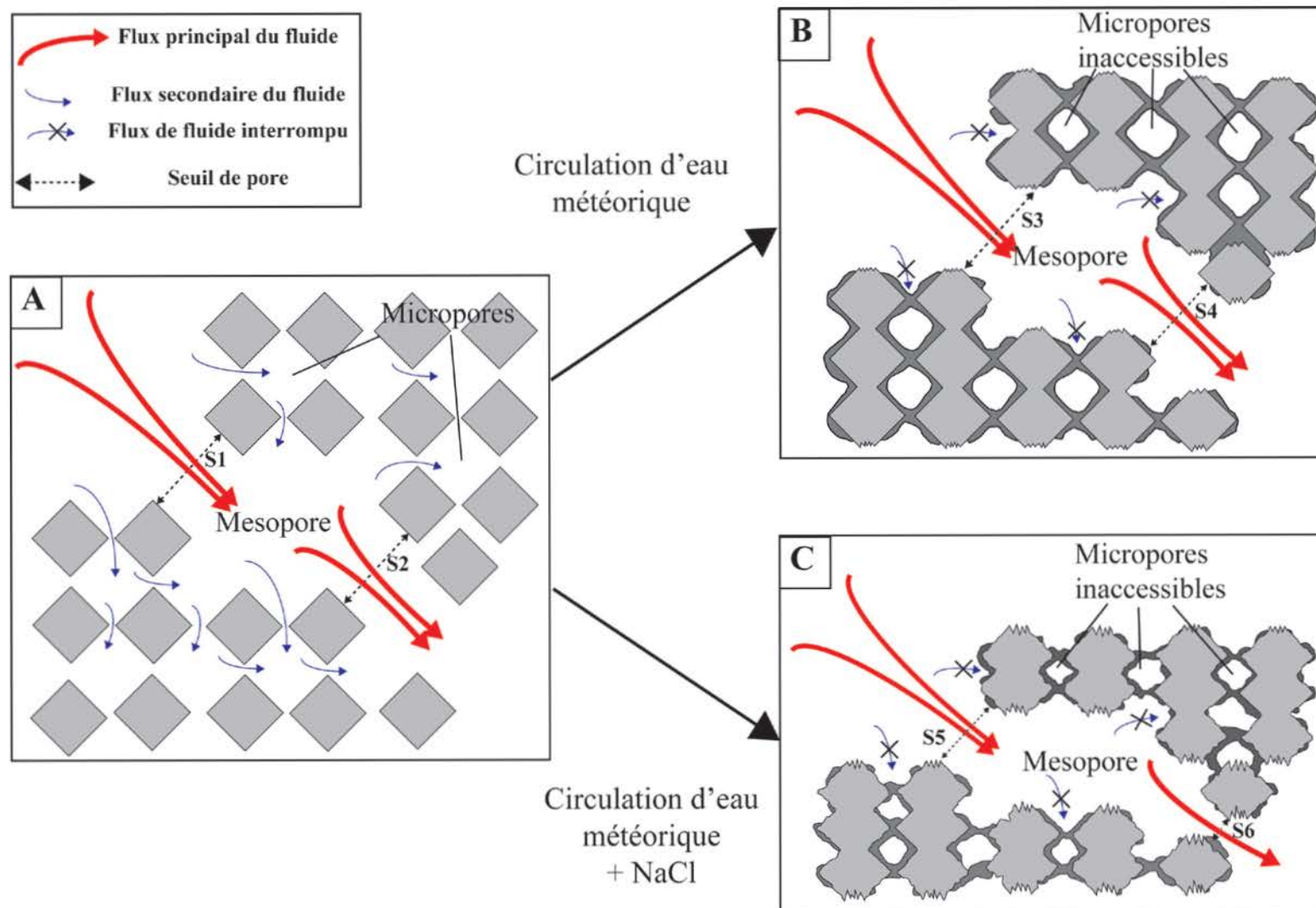


Figure 76. Représentation schématique des conséquences du processus de PSC sur la porosité/perméabilité de nos échantillons : (A) état initial, (B) lors de l'Expérience I (eau météorique), (C) lors de l'Expérience II (saumure).

5.4.6. Comparaison avec la bibliographie

Les résultats de ce travail peuvent être comparés à deux études (Zhang et Spiers, 2005 ; Liteanu et Spiers, 2009) sur l'influence de la salinité sur la pression-dissolution des carbonates mais menées dans des conditions de contraintes et de température différentes.

Zhang et Spiers (2005) ont conclu que la pression dissolution était le processus mis en jeu dans leurs expériences. Ils ont alors démontré expérimentalement (Fig. 77) que la déformation axiale de leurs agrégats (constitués de calcite pure) augmentait avec la concentration de NaCl ajouté dans le fluide.

Liteanu et Spiers (2009) ont conclu dans leur étude que les mécanismes mis en jeu lors de la compaction de leurs échantillons (agrégats) étaient à la fois la pression-dissolution et la propagation subcritique des fissures. Bien que le taux de compaction de leurs échantillons augmente avec la salinité du fluide à partir de 1.5 mol.l^{-1} (soit 87 g.l^{-1}) de NaCl (Fig. 78), ils en ont conclu que le processus dominant à faible salinité était la PSC alors qu'à forte salinité la propagation subcritique des fissures était le principal moteur de la compaction. Par conséquent, d'après ces auteurs, l'augmentation de la salinité aurait pour effet de diminuer la vitesse du processus de PSC.

Nos résultats se rapprochent donc de ceux obtenus par Zhang et Spiers (2005), tant dans la nature du processus dominant (la PSC) que dans l'effet de la salinité sur celui-ci. Néanmoins, mes expériences n'ayant pas été réalisées sur le même type d'échantillon ni dans les mêmes conditions expérimentales de contrainte/température/circulation et composition de fluide que celles de Liteanu et Spiers (2009), il est possible que les mécanismes de compaction mis en œuvre ne soient pas similaires.

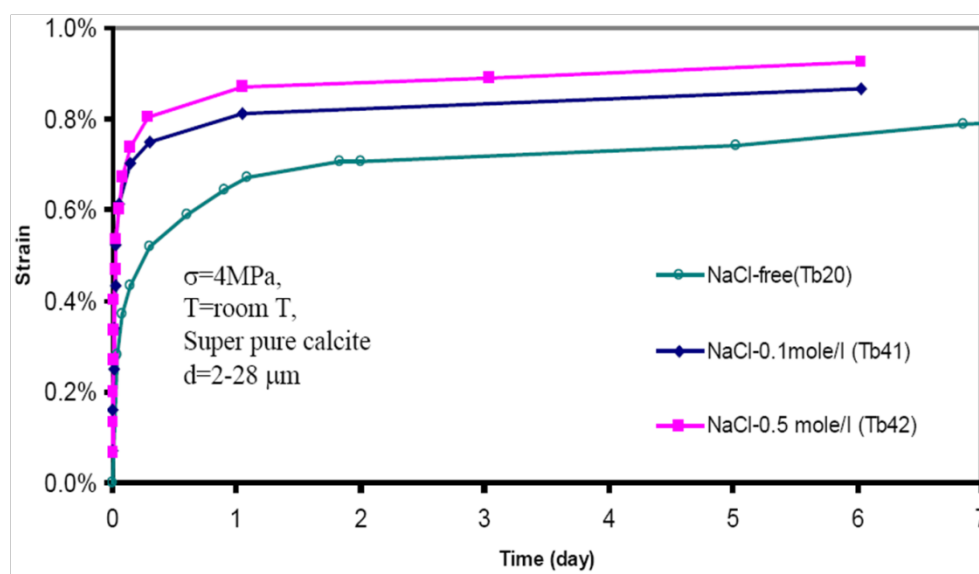


Figure 77. Effets de la salinité du fluide poral sur la compaction de la calcite pure, à une pression de 2 MPa et à température ambiante lors d'essai de fluage. Zhang et Spiers (2005).

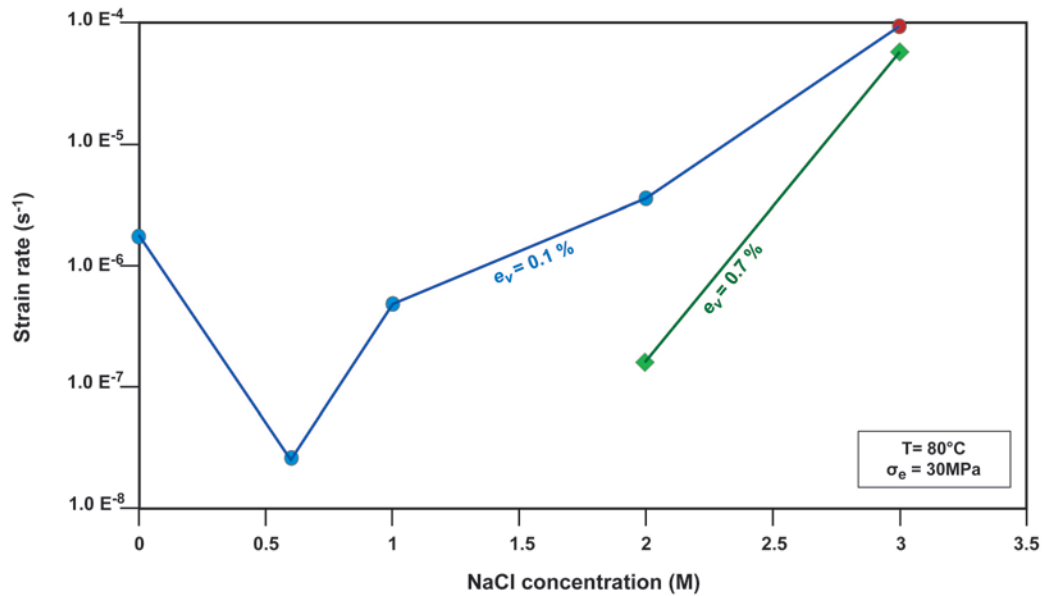


Figure 78. Taux de compaction du marbre de Carrara sous forme d'agrégats (taille= 28 μm), en fonction de la concentration en NaCl de la solution. Liteanu et Spiers (2009).

5.4.7. Implications pour les formations réservoirs

Ainsi que montré par les Expériences I et II et par d'autres études (Zhang et Spiers, 2005 ; Liteanu et Spiers, 2009) la circulation d'un fluide salé peut conduire à une augmentation du taux de compaction d'une roche carbonatée sous contraintes. Dans le cas présent, le mécanisme en jeu et favorisé par l'augmentation de salinité correspond à la pression dissolution sous contraintes et plus précisément la dissolution. L'augmentation de la compaction conduit alors à la fois à une diminution de porosité et de perméabilité.

Par conséquent, si l'augmentation de la salinité provoque une augmentation du taux de compaction des formations carbonatées, la circulation de fluide à forte salinité peut favoriser la perte des propriétés pétrophysiques d'une roche. La présence de formations évaporitiques dans un réservoir carbonaté et dans lequel circulent des fluides peut donc conduire à une perte de porosité/perméabilité éventuellement par précipitation de sulfates mais surtout par pression-dissolution. De même, des eaux porales d'influence marine auront une influence négative sur les propriétés pétrophysiques d'une roche soumise à la PSC par rapport à des fluides d'influence météorique. De plus un fluide météorique présente en général une sous saturation par rapport à la calcite plus importante qu'un fluide marin, conduisant à un taux de dissolution des carbonates accru en présence d'eau météorique. Deux mécanismes agissent alors simultanément sur les propriétés pétrophysiques de la roche : la pression dissolution conduisant à une perte de porosité et la dissolution conduisant à la formation d'une porosité secondaire.

5.5. Conclusions

Afin de déterminer l'influence de la salinité sur la pression-dissolution, nous avons réalisé des expériences de fluage sur des roches carbonatées indurées, simulant des conditions pression/contraintes/température d'un réservoir profond ($P_c = 60$ MPa, $q=40$ MPa, $P_f=30$ MPa, $T= 80^\circ\text{C}$), avec la circulation d'un fluide météorique enrichi (à une concentration de 100 mg/L) ou non en NaCl. Nos conclusions principales peuvent être résumées en 3 points :

1. Le mécanisme dominant de déformation du calcaire de Massangis lors du fluage est la pression dissolution sous contrainte (PSC).
2. L'ajout de NaCl dans le fluide de circulation conduit à une augmentation de la compaction par un facteur 3.
3. L'ajout de NaCl conduit à une augmentation du processus de PSC en influant sur la dissolution de la calcite.

Bibliographie

Alkattan, M., E.H Oelkers, J.L. Dandurand, and J. Schott, 2002. An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25°C in the presence of NaPO₃ and MgCl₂. Chem. Geol., 190, 291-302, doi: 10.1016/S0009-2541(02)00121-3.

Atkinson, B.K., 1982. Subcritical crack propagation in rocks: theory, experimental results and applications. J. Struct. Geol. 4, 41-56.

Atkinson, B.K., 1984. Subcritical crack growth in geological materials. J. Geophys. Research 89, 4077-4114.

Austad, T., Strand, S., Høgenesen, E.J., Zhang, P., 2005. Seawater as IOR fluid in fractured chalk. PE paper 93000, presented at the Oilfield Chemistry Symposium, Houston, TX, 2-4 february.

Bjørlykke, K., 2010. Subsurface Water and Fluid Flow in Sedimentary Basins, Petroleum Geoscience: From Sedimentary environments to rock physics. 259-279.

Case, L.C., 1945. Exceptional Silurian brine near Bay city, Michigan. Am.Assoc. Pet. Geol. Bull. 29, 567-570.

Chester, F.M., Chester, J.S., Kronenberg, A.K., Hajash, A., 2007. Subcritical creep compaction of quartz sand at diagenetic conditions: effects of water and grain size. J. Geophys. Research 112,

De Meer S., Spiers C.J., 1999. Influence of pore fluid salinity on pressure solution creep in gypsum. Tectonophysics 308, 311-330.

Dunning, J., Douglas, B.J., Miller, M., McDonald, S.A., 1994. The role of the chemical environment in frictional deformation stress corrosion cracking and comminution. Pure Applied Geophys. 143, 151-178.

Ellis, A.J. 1963. The solubility of calcite in sodium chloride solution at high temperatures. Am. J. Sci. 261, 259-267.

Gledhill, D.K., Morse, J.W., 2006. Calcite solubility in Na-Ca-Mg-Cl brines. Chem. Geol. 233 (3-4), 249-256.

Gundersen, E., Renard, F., Dysthe, D.K., Bjørlykke, K., Jamtveit, B., 2002. Coupling between pressure solution and mass transport in porous rock. J. Geoph. Research 107 (B11) 23-17.

Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lacmann, R., 1996. Studies on the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite : I. Growth and dissolution rates in water. J. Cryst. Growth, 158, 269-309.

Hanor, J.S., 1994. Origin of saline fluids in sedimentary basins. In: Parnell J. (Ed), *Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*. Geological society of America special publication, vol.78, Geological Society Publishing House, Bath, 151-174.

He, S., Morse, J.W., 1993. The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (57), 3533-3554.

Hellmann, R.P.J., Renders, N., Gratier J.P and Guiguet R. 2002. Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solutions Part I, Deformation behavior and chemistry, in: Hellmann, RPJ, Wood SA, *Water-Rock interaction, Ore Deposits and Environmental Geochemistry: A tribute to David A. Crerar*, The Geochemical Society Special Publication 7, 129- 152.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., Akin, S., 2008. CO₂ Injection into Saline Carbonate Aquifer Formations I: Laboratory Investigations. *Transport in Porous Media*, 72, 1-24.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., Akin, S., 2008. CO₂ Injection into Saline Carbonate Aquifer Formations II: Comparison of Numerical Simulations to Experiments. *Transport in Porous Media*, 73, 57-74.

Kharaka, Y.K., Hanor, J.S., 2003. Deep fluids in the continents: I. Sedimentary Basins. *Treatise on Geochemistry*, Volume 5. Editor: James I. Drever. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 605. ISBN 0-08-043751-6. Elsevier, 2003., p.499-540.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., 1992. Stable isotope geochemistry and origin of water in sedimentary basins. In: *Isotopes Signatures and Sedimentary Records*. Eds N.Clauer and S. Chaudhuri. Springer, Berlin, 411-466.

LeGuen, Y., Renard, F., Hellmann, R., Brosse, E., Collombet, M., Tisserand, D., Gratier, J.P., 2007. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high pCO₂ fluids. *J. Geophys. R.* 112.

Liteanu, E., Spiers, C.J., 2009. Influence of pore fluid salt content on compaction creep of calcite aggregates in the presence of supercritical CO₂. *Chemical Geology* 265, 134-147.

Millot, R., Guerrot, C., Innocant, C., Négrel, Ph., Sanjuan, B., 2011. **Chemical, multi-isotopic (Li–B–Sr–U–H–O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin.** *Chemical Geology*, 283 (3-4), 226-241.

Morse, JW, Mucci, A., Millero, F.J., 1980. The solubility of calcite and aragonite in seawater of 35‰ salinity at 25°C and atmospheric pressure. *Geochimica et Cosmochimica* 44, 85-94.

Mucci A., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.* 283, 780-799.

- Noiriel, C., Bernard, D., Gouze, P., Thibault, X., 2005.** Hydraulic properties and microgeometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* 60 (1), 177-192.
- Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., 2005.** Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm CO₂. *Chem. Geol.* 217, 239-255.
- Posey, H.H., Kyle, J.R., 1988.** Fluid-rock interactions in the salt dome environment: an introduction and review. *Chemical Geology*, 74, 1-24.
- Renard F. and Ortoleva, P., 1997.** Water films at grain contacts: Debye-Huckel osmotic model of stress, salinity and mineralogy dependence. *Geochimica et Cosmochimica* 61, 1963-1970.
- Sjöberg, E.L., 1978.** Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. *Stockholm Contrib. Geol.* 32, 1-96.
- Willey, J.D., 2004.** The effect of ionic strength on the solubility of an electrolyte. *J. Chem. Educ.*, 81, 11, 1644 p.
- Zhang, X., Spiers, C.J., 2005a.** Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry. *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.* 42, 950-960.
- Zhang, X., Spiers, C.J., 2005b.** Effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5681-5691.
- Zhong S. and Mucci, A., 1989.** Calcite and aragonite precipitation from sea water solutions of various salinities: precipitation rates and overgrowth compositions. *Chem. Geol* 78. 283-299.

Chapitre 6 :

Discussion des résultats

6. Discussion des résultats

Les différentes expériences réalisées au cours de cette étude ont permis de caractériser le mécanisme principal de la compaction chimique du calcaire de Massangis lors de la diagenèse d'enfouissement. Elles ont aussi permis de déterminer l'influence des fluides de différentes natures sur ce mécanisme. Dans un premier temps, les différents processus mis en jeu seront résumés puis leurs conséquences sur les propriétés pétrophysiques des carbonates et leurs implications pour les DBR seront discutées.

6.1. Les mécanismes de la compaction

Au cours de la compaction d'une roche carbonatée, plusieurs mécanismes, influant sur la porosité, la perméabilité et la compaction des roches (Chester et al. 2004) peuvent être mis en jeu. Ces mécanismes relèvent à la fois de la compaction mécanique (le réarrangement de grains, l'effondrement de pores, la fragmentation des grains et la microfissuration) et de la compaction chimique (notamment la pression-dissolution sous contrainte et la propagation subcritique des fissures).

A faible profondeur (i.e., les premières centaines de mètres d'enfouissement), de nombreuses études (Hamilton, 1976 ; Enos et Sawatsky, 1981 ; Scholle et Halley, 1985 ; Bassinot et al., 1993 ; Wallace et al., 2002) montrent que la compaction mécanique est le processus prédominant de perte de porosité.

La compaction chimique quant à elle, implique à la fois la diagenèse précoce (marine et météorique), uniquement chimique, et la diagenèse de profondeur. A grande profondeur, le mécanisme de compaction prédominant est la compaction chimique (Schmidt et McDonald, 1979 ; Schneider et al., 1996), dont les processus dominants sont la pression dissolution et propagation subcritique des fissures.

Lors des différentes expériences réalisées au cours de cette étude, le principal mécanisme de déformation mis en jeu a été déterminé comme étant le mécanisme de pression-dissolution sous contrainte. Au travers des différents résultats, il a été possible de mettre en lumière à la fois les effets de ce mécanisme sur la compaction et sur les conditions pétrophysiques d'une roche carbonatée (chapitre 3), mais aussi les différents inhibiteurs et accélérateurs de ce processus (chapitres 3, 4 et 5).

Tableau 18. Récapitulatif des Expériences et de leurs résultats principaux

Echantillon	Conditions de fluide	Déformation axiale finale ($\times 10^{-6}$)	Observations pétrographiques	Evolution des fluides	Porosité au mercure (%)			Porosité totale (%) nt=1-pd/ps	Perméabilité (mD)
					Totale	Libre	Occluse		
Echantillon initial	-	-	Micrites de forme micro-rhombique à contacts ponctuels	-	18,6 $\pm$ 1,2	5,9 $\pm$ 1,1	12,7 $\pm$ 2,2	19,4	25 $\pm$ 2
Expérience I	Saturation en fluide météorique	~ 800	Micrites de forme subarrondie à arrondie à contacts coalescents	Augmentation de Ca^{2+} et Fe_{tot} Diminution de Mg^{2+}	16,9 $\pm$ 1,6	5,7 $\pm$ 0,2	11,2 $\pm$ 1,6	20,3	-
Expériences II-III	Circulation du fluide météorique	~ 1800	Micrites de forme arrondie à fusionnées à contacts coalescents	Augmentation de Ca^{2+} et Fe_{tot} Diminution de Mg^{2+}	7,7 $\pm$ 2,5	2,1 $\pm$ 1,3	5,5 $\pm$ 1,9	22,75 $\pm$ 0,05	23,5 $\pm$ 0,5
Expérience IV	Circulation du fluide météorique + Na_2HPO_4	~ 350	Micrites de forme micro-rhombique altérée à contacts ponctuels	Légère augmentation Ca^{2+} et Fe_{tot} . diminution de Mg^{2+}	17,0 $\pm$ 0,2	6,4 $\pm$ 0,1	10,6 $\pm$ 0,1	20,7	21
Expérience V	Saturation précoce en HC + Circulation du fluide météorique	~ 90	Présence d'une couche d'HC recouvrant les micrites	Pas d'évolution de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe_{tot}	14,4 $\pm$ 0,2	4,2 $\pm$ 1,2	10,2 $\pm$ 1	19,7	4
Expérience VI	Circulation du fluide météorique + saturation tardive HC	~ 1800	Présence d'une couche d'HC recouvrant les micrites	Similaire aux Exp. II-III avant saturation HC, Pas d'évolution après	8,4 $\pm$ 0,8	2,1 $\pm$ 0,1	6,3 $\pm$ 0,8	19,2	5
Expérience VII	Circulation du fluide météorique + NaCl	~ 6000	Micrites de forme arrondie à fusionnées à contacts coalescents	-	4,77	1,68	3,49	15,6	19,8

6.2. Les inhibiteurs de la compaction chimique

Les différentes expériences réalisées ont permis de mettre en lumière deux types de fluides inhibant la compaction chimique et notamment la PSC au moyen de mécanismes différents : les hydrocarbures et les phosphates.

6.2.1. Les hydrocarbures

Dans le cadre de l'étude de l'influence des hydrocarbures et de leur timing de mise en place, deux expériences ont été réalisées au cours de cette étude (Expériences V et VI). Une expérience a été réalisée en saturant précocement l'échantillon en hydrocarbures, avant de faire circuler un fluide météorique (Expérience V, Tab. 18), simulant ainsi une mise en place précoce des hydrocarbures. La seconde expérience a été réalisée en injectant les hydrocarbures dans l'échantillon après un premier stade de circulation de fluide météorique, et avant un second stade de circulation de fluide météorique (Expérience VI, Tab. 18). Cette seconde expérience simule ainsi une mise en place tardive des hydrocarbures. Les résultats obtenus lors de l'expérience V (Tab. 18, Chapitre 4) montrent à la fois une forte diminution de la compaction axiale, une conservation de la porosité totale, une baisse notable de la perméabilité et la présence d'une couche d'hydrocarbures recouvrant les micrites de l'échantillon. De plus, la chimie du fluide n'évolue pas, indiquant l'absence de réactions de dissolution et/ou de précipitation. Les résultats obtenus suite à l'Expérience VI montrent quant à eux les mêmes caractéristiques que les expériences de circulation de fluide météorique avant la saturation en hydrocarbures, et les mêmes résultats que l'Expérience V après la saturation de l'échantillon en hydrocarbures. Ces résultats ont été interprétés comme le fait que la présence d'hydrocarbures inhibe ou met un terme au phénomène de PSC.

Ces conclusions dérivent du fait que :

- Les atomes constituant les huiles et la surface de la calcite ont des charges opposées : Les huiles sont, pour la plupart, constituées de composés polaires possédant un dipôle négatif sur les atomes d'azote N, de soufre S ou d'oxygène O (Tissot et Welte 1984). La calcite, quant à elle, à un pH neutre à basique de 7.5-8 (conditions de fluide de nos expériences) possède une surface chargée positivement (Barclay et Worden 1999 ; Hirasaki et Zhang 2004). Cette opposition de charge entre la surface de la calcite et les atomes constitutifs des huiles provoque l'adhérence des molécules organiques sur la surface des calcites. Les molécules organiques adhérentes forment alors un coating recouvrant la surface des cristaux, empêchant le contact entre les cristaux et le fluide aqueux (Fig. 79).
- La calcite, comme la plupart des minéraux, nécessite un milieu aqueux afin de se dissoudre, et est insoluble dans les fluides hydrocarbonés (Feazel et Schatzinger

1985). En inhibant le processus de dissolution, les hydrocarbures inhibent la pression-dissolution.

Après une saturation de l'échantillon en hydrocarbures, le phénomène de PSC est totalement inhibé et ne semble pas redémarrer, même après plusieurs jours de circulation de fluide, signifiant soit qu'une partie des HC injectés demeure dans l'échantillon, piégés à la surface des grains, (la calcite étant plus facilement mouillable par les HC que par l'eau (Taylor et al., 2000)), soit qu'ils ont altérés les propriétés mouillantes de la surface des grains (Hoeiland et al., 2001).

En plus d'intervenir sur la PSC, les hydrocarbures peuvent jouer un autre rôle sur la compaction des roches carbonatées. En formant une couche insoluble à la surface des grains constitutifs de la roche, les hydrocarbures non seulement inhibent la pression dissolution mais aussi la dissolution (non sous contraintes) des cristaux constitutifs de la roche. Ainsi, alors qu'en l'absence d'hydrocarbures la circulation dans la roche d'un fluide sous saturé par rapport à la calcite provoque la dissolution des cristaux de calcite jusqu'à atteindre un indice de saturation nul (fluide à l'équilibre avec la calcite), en présence d'une couche d'hydrocarbures, cette dissolution n'a pas lieu.

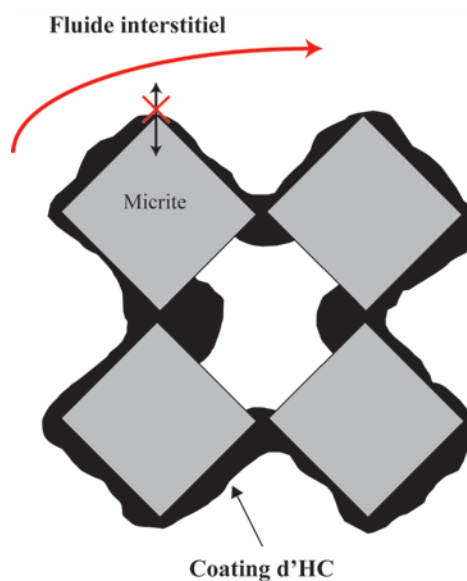


Figure 79. Schéma représentant une arrivée précoce d'hydrocarbures bloquant la dissolution de la micrite.

6.2.2. Les phosphates

La présence de phosphate dissous dans le fluide de circulation a été démontrée comme ayant des effets inhibiteurs sur la dissolution de la calcite à des pH basiques à neutre (Morse et

Berner 1972 ; Berner et Morse, 1974 ; Reddy, 1977 ; Sjöberg 1978 ; Walter 1983 ; Dove et Hochella, 1993 ; Davis et al., 2000 ; Plant et House, 2002). Ayant un impact sur la dissolution, les phosphates peuvent donc avoir un effet sur la PSC.

Les résultats de l'expérience effectuée avec la circulation d'un fluide enrichi en phosphates ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 10^{-3} \text{ mol/l}$) dans le cadre de l'Expérience IV (chapitre 3), montrent à la fois une diminution de la compaction axiale, une conservation de la porosité, une conservation de la perméabilité, une quantité de Ca^{2+} et de Fe_{tot} dans le fluide moindre que lors des expériences sans phosphates, et des micrites dont la morphologie est peu altérée après expérience (cf. Tableau 18). Ces résultats ont été interprétés comme le fait que la présence de phosphates dans le fluide interstitiel inhibe en partie la compaction chimio-mécanique du calcaire de Massangis.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Zhang et Spiers (2005) et de Price et al. (2010). Les premiers montrent que la concentration en phosphates d'un fluide diminue sa compaction axiale (Fig. 80), qu'ils interprètent comme le résultat du mécanisme de PSC. Les résultats de leur étude montrent que l'augmentation de la quantité de phosphates dans le fluide est corrélée à une plus forte diminution du taux de compaction (Fig. 80). Les seconds montrent que lors de leurs expériences avec des eaux à faible salinité, 60 à 80% du PO_4^{3-} du fluide a été adsorbé par le carbonate. De même, l'étude de Corbett et al (2000) montre que 95% du PO_4^{3-} dissous (à des concentrations de 30 à 100 μM) dans des eaux à faible salinité (<5%) disparaît du fluide très rapidement (20-50h) lors de sa mise en contact avec un carbonate.

L'inhibition du taux de dissolution de la calcite en présence de phosphate aqueux est attribuée à l'adsorption de ce dernier sur la calcite (Alkattan et al. 2002 ; Zhang et Spiers, 2005). En effet, de nombreuses études (Raistrick, 1949 ; Stumm et Leckie, 1970 ; Griffin et Jurinak, 1973 ; DeKanel et Morse 1978) ont constaté que la surface de la calcite présente des sites d'adsorption extrêmement favorables au phosphate aqueux. Par conséquent, en bloquant les sites d'attachement de la calcite, les ions phosphates conduisent à l'inhibition de la dissolution.

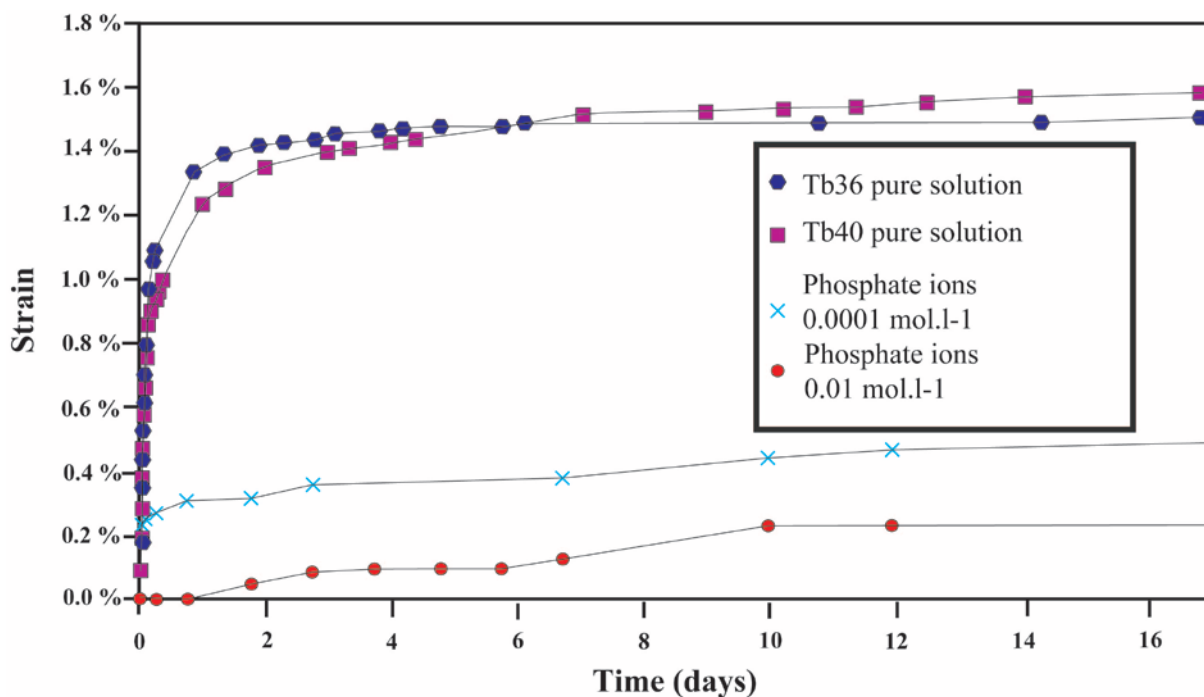


Figure 80. Comparaison du taux de compaction d'agrégats de calcite en présence de phosphates (10^{-3} mol.l⁻¹ et 10^{-4} mol.l⁻¹) et sans phosphates, à des contraintes de 1 à 4 MPa, (Zhang et Spiers 2005).

Cependant, la capacité d'adsorption des phosphates sur la calcite diminue lorsque la salinité du milieu augmente (Giannimaras et Koutsoukos, 1987 ; Millero et al., 2001). Ce phénomène a aussi été observé par Price et al (2010), qui montrent dans leur étude que, bien que dans des fluides à faible salinité, les carbonates ont une forte capacité d'adsorption des phosphates, à des salinités plus fortes (>33 g.l⁻¹), l'adsorption de PO_4^{3-} est diminuée. Ce phénomène est expliqué par Price et al (2010) comme le fait qu'à plus forte salinité la dissolution de la calcite est facilitée (par l'augmentation de la force ionique du fluide), et les phosphates sont alors en concurrence avec HCO_3^- pour les sites d'adsorption de la calcite. Notre expérience en présence de saumure indique de même une augmentation de la dissolution de la calcite, par rapport à un fluide non salé, corroborant les résultats des études de Price et al (2010) et de Millero et al. (2001). L'effet du phosphate sur la PSC a, dans notre étude, été réalisée en présence d'un fluide de type météorique. Au vu des résultats des études de Price et al (2010) et de Millero et al. (2001), ainsi que de ceux de l'expérience en présence de saumure, il peut être supposé que l'effet du phosphate sur la PSC sera bien moins important en présence d'un fluide interstitiel de type saumure.

De plus, l'adsorption des phosphates sur les cristaux de calcite (micrites dans le cas de nos expériences) est souvent suivie d'un phénomène de désorption de cette couche phosphatée (Millero et al., 2001). Ainsi, un calcaire ayant adsorbé des phosphates précocement durant son histoire diagenétique sera protégée du phénomène de pression dissolution mais y sera de nouveau soumis lorsque les phosphates auront désorbé. Ce phénomène de désorption du PO_4^{3-} a notamment été observé lors de l'intrusion d'une eau de mer dans une roche contenant précédemment un fluide moins salé (Millero et al., 2001). De même, dans leur étude, Price et al. (2010) ont montré que la circulation d'une eau de mer dans un carbonate préalablement

exposé à un fluide météorique, conduit à la décharge du phosphate adsorbé dans le fluide interstitiel.

6.2.3. Le Magnésium

Le magnésium est l'un des composants majeurs des fluides de bassins (notamment de fluides évaporitiques) et son influence sur la PSC est potentiellement importante. Dans leurs études, Zhang et al (2002) et Zhang and Spiers (2005) ont montré que la présence de Mg^{2+} dans le fluide de saturation diminue la compaction axiale des agrégats de calcite (Fig. 81). Cette compaction axiale ayant été interprétée comme résultant de la PSC, ces auteurs en ont conclu que le magnésium a un effet inhibiteur sur celle-ci.

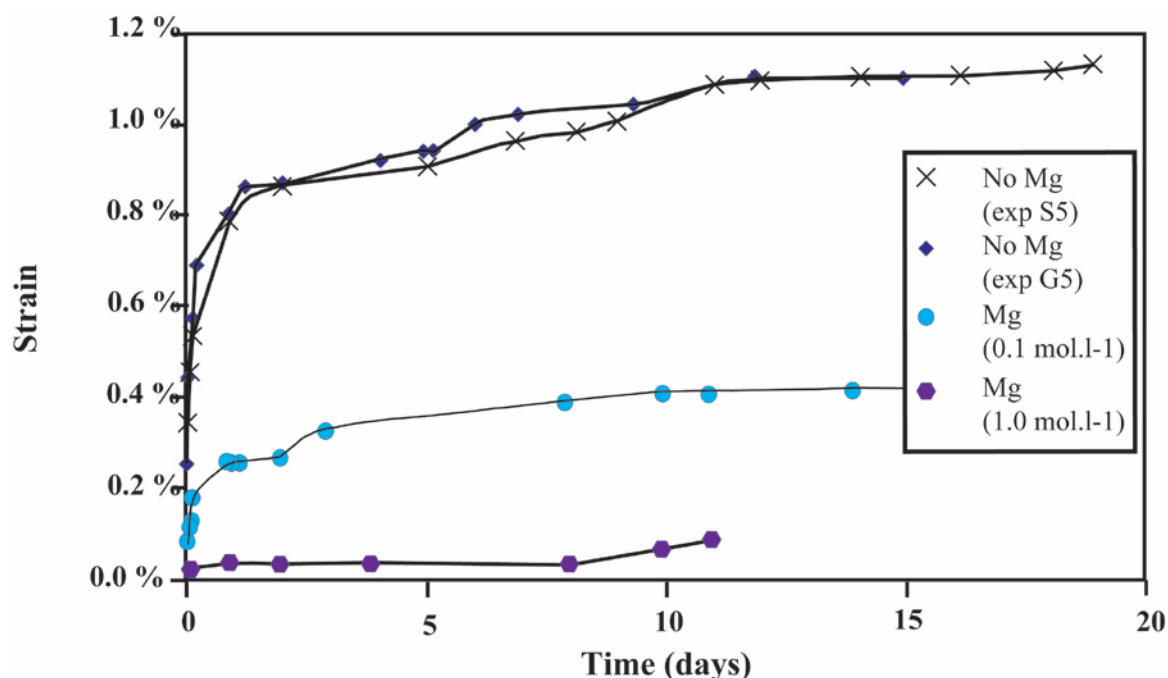


Figure 81. Comparaison du taux de compaction d'agrégats de calcite en présence de Mg (0.1 mol.l^{-1} et 1.0 mol.l^{-1}) et sans Mg. (Zhang et al. 2002)

Cet effet inhibiteur semble provenir de l'influence des ions magnésium sur la précipitation de la calcite. En effet, plusieurs études (Reddy, 1977 ; Mucci et Morse, 1983 ; Compton et Brown, 1994) démontrent que la présence d'ions Mg^{2+} à plus de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ inhibe la précipitation de la calcite, tandis que des concentrations inférieures à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ n'ont pas d'effet. Toutes nos expériences se sont effectuées avec la circulation d'un fluide dont la composition en magnésium est de 7.1 mg/L , soit $3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Suite aux expériences, une couche de calcite enrichie en Mg a été observée précipitée à la surface des micrites. En l'absence d'une expérience avec un fluide de circulation sans magnésium, il ne peut être conclu sur l'effet de celui-ci sur la PSC. Néanmoins, au vu de sa concentration ($3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$),

1) et des résultats de plusieurs études (Reddy, 1977 ; Mucci et Morse, 1983 ; Compton et Brown, 1994), il peut être supposé que cette faible concentration en Mg du fluide de circulation n'a pas d'effet majeur sur la PSC.

6.3. Les accélérateurs de la PSC

Deux phénomènes d'accélération de la PSC ont pu être déterminés suite à nos expériences. L'un concerne la composition du fluide de percolation (la salinité), et l'autre les conditions de circulation du fluide.

6.3.1. La salinité

Les résultats de l'expérience effectuée avec la circulation d'une saumure (NaCl=100 g/L) dans le cadre de l'Expérience VII (chapitre 5), montrent que la présence d'un fluide salé accélère la compaction chimio-mécanique du calcaire de Massangis. En effet les résultats obtenus montrent à la fois une augmentation de la compaction axiale, une diminution de la porosité et une légère diminution de la perméabilité (cf. Tableau 18). La salinité NaCl d'un fluide, par le biais de son effet sur la force ionique du fluide, influence le taux de dissolution de la calcite.

La salinité influant sur le processus chimique de dissolution, les cristaux de calcite se dissolvent plus rapidement lorsqu'ils sont en contact avec des fluides salés que lorsqu'ils sont en contact avec des fluides non salés. Ainsi, dans une roche carbonatée où circule un fluide enrichi en NaCl, les cristaux de calcite peuvent être soumis au phénomène de dissolution, et ce même en l'absence de contrainte.

6.3.2. Les conditions de circulation du fluide

Les expériences I et II nous ont permis de montrer l'influence de la circulation du fluide sur la PSC. L'Expérience I a été effectuée avec l'échantillon saturé en fluide (eau météorique) mais sans circulation, tandis que l'Expérience II a été réalisée avec la circulation d'un fluide de même nature (eau météorique) constamment renouvelé. Les résultats de ces expériences montrent qu'un fluide circulant permet d'accélérer la PSC par rapport à un fluide non circulant.

En effet, si la circulation de fluide est lente, voire nulle, les fluides présents dans les pores vont alors s'équilibrer avec la roche au travers de processus de dissolution et de précipitation. Ces processus ont lieu rapidement après la mise en contact du fluide et de la roche. Une fois

le fluide à l'équilibre avec la roche, si aucun autre paramètre n'évolue, sa composition restera stable (à l'équilibre). Cependant, dans le cas d'une circulation de fluide, les fluides présents dans les pores vont chercher à s'équilibrer avec la roche, toujours au travers de processus de dissolution/précipitation, mais les ions dissous seront transportés hors de la roche par la circulation du fluide. Le renouvellement du fluide permet alors à un fluide non équilibré avec la roche de tendre à un équilibre via la dissolution/précipitation. Ainsi le renouvellement du fluide de circulation facilite la pression-dissolution.

Cependant, la vitesse de circulation du fluide doit être contrôlée. En effet, un fluide circulant trop rapidement dans une roche ne peut interagir avec l'encaissant, empêchant alors les processus de dissolution / précipitation.

6.4. Conséquences sur les conditions pétrophysiques

La PSC est un mécanisme jouant un rôle important dans la diminution de la porosité des roches sédimentaires (Rutter, 1983 ; Tada et Siever, 1989 ; Leythaeuser et al., 1995 ; Heydari, 2000).

Les Expériences I, II et III (fluide météorique) montrent la présence de PSC au niveau des cristaux de micrite. Les analyses de porosité de ces expériences montrent qu'en présence de PSC la porosité totale n'évolue pas. Les modifications se font au niveau de la microporosité : celle-ci est toujours présente mais devient fermée (i.e., occluse) au mercure à très haute pression (400 MPa), et donc vraisemblablement à de nombreux fluides (Fig. 81). C'est le phénomène de reprécipitation de calcite qui permet la fermeture des connexions. Cette occlusion de la microporosité est plus importante lorsque la PSC est plus importante (Expériences II et III), par rapport à un mécanisme moins important (Expérience I). Cependant, la PSC en présence de fluide météorique n'affecte pas la perméabilité de la roche, qui est contrôlée par les macro et mésopores. La durée des expériences est probablement trop courte pour permettre des phénomènes de dissolution et précipitation plus importants, qui auraient affectés les macro et mésopores. Ces conditions pétrophysiques suite à la PSC en présence de fluide météorique sont représentées schématiquement sur la Figure 82 B.

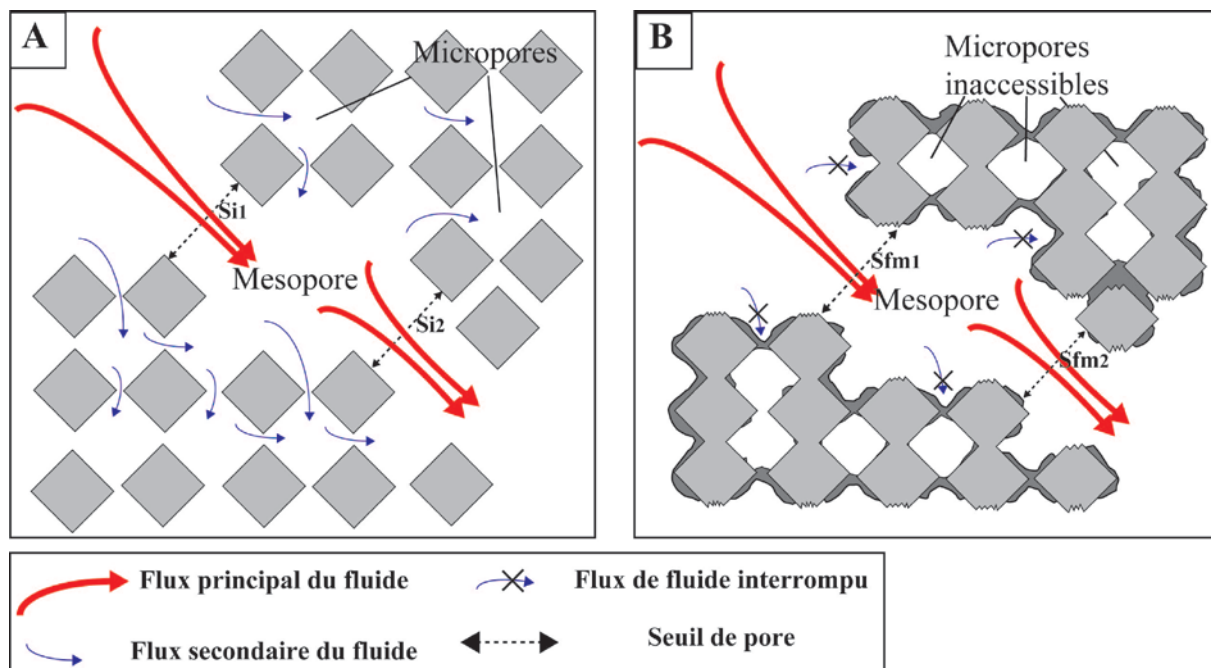


Figure 82. Représentation schématique de l'évolution de la microporosité et de la perméabilité du calcaire de Massangis lors du mécanisme de PSC en présence de fluide météorique (B) et comparaison avec l'état initial (A).

La mise en place précoce des hydrocarbures dans les échantillons (Expérience V) conduit à la préservation de la porosité totale de la roche (Tableau 18) mais à la forte diminution de sa perméabilité. Cette observation peut être faite de même lors de la mise en place tardive des HC. Après leur mise en place, la perméabilité diminue drastiquement. En effet, même après plusieurs jours de circulation de fluide météorique, la perméabilité reste à une valeur d'environ $\frac{1}{4}$ de sa valeur initiale. Les résultats de microscopie optique montrant un «coating» d'HC à la surface des grains et la perte de perméabilité convergent vers le fait que les hydrocarbures affectent la mésoporosité de la roche, laquelle contrôle principalement la perméabilité. Ces conditions pétrophysiques sont représentées schématiquement sur la Figure 83 : les «coatings» d'hydrocarbures sur les grains réduisent la taille des seuils de pore, réduisant ainsi l'accessibilité aux fluides et par conséquent la perméabilité. L'inhibition de la compaction chimique conduit à la préservation de la porosité, au niveau des mésopores comme des micropores, qui ne sont cependant plus accessibles aux fluides.

La présence de phosphates dans le fluide de circulation (Expérience IV) conduit à la fois à la préservation de la porosité totale, de la quantité de porosité occluse et de la perméabilité (Tableau 18). En effet, les phosphates agissent à l'échelle d'une fine couche adsorbée sur les cristaux (quelques ångströms), ne bloquant pas l'accès aux micropores ni aux mésopores. N'ayant pas d'effets au niveau de la mésoporosité, les phosphates n'agissent donc pas sur la perméabilité. Les caractéristiques pétrophysiques de porosité-perméabilité du calcaire de Massangis en présence de fluide phosphaté sont représentées schématiquement sur la Figure 84.

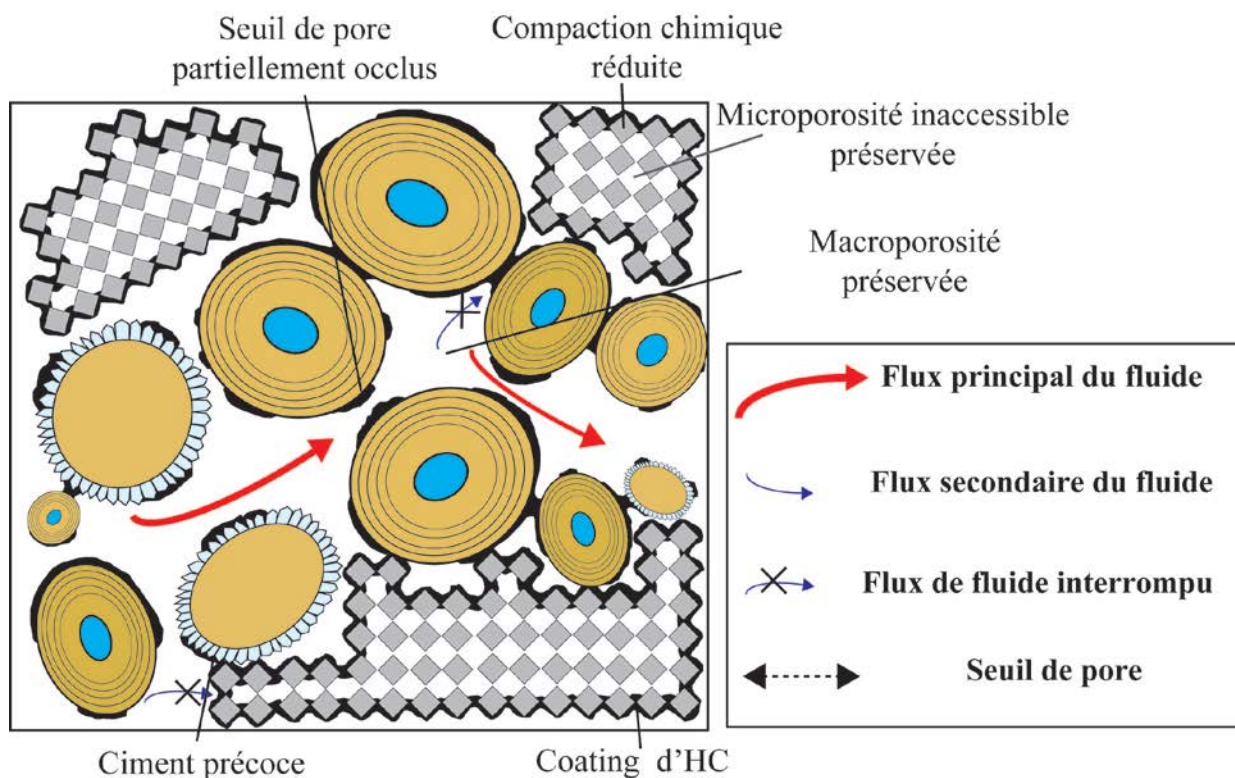


Figure 83. Représentation schématique de l'évolution de la porosité et de la perméabilité du calcaire de Massangis lors de la mise en place précoce d'HC.

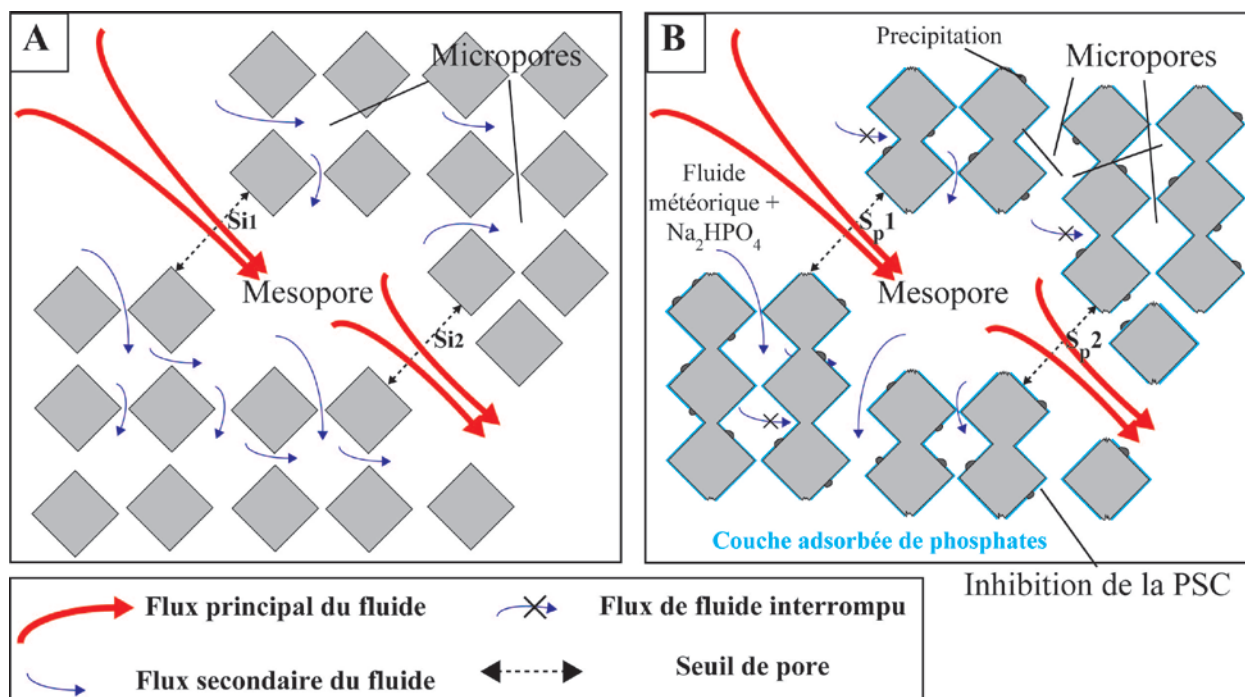


Figure 84. Représentation schématique de l'évolution de la microporosité et de la perméabilité lors du mécanisme de PSC en présence de phosphates (B) et comparaison avec l'état initial (A).

Lorsque le fluide de circulation est enrichi en NaCl (saumure), le phénomène de PSC est accéléré. Les résultats de l'Expérience VII nous montrent que la porosité totale du calcaire de Massangis diminue, que la porosité occluse est comparable à celle des Expériences II et III (circulation de fluide météorique) et que la perméabilité diminue légèrement. L'augmentation de la salinité du fluide provoquant une augmentation de la dissolution de la calcite et, par conséquent, une fragilisation de la roche, celle-ci subit une compaction axiale accrue (Tableau 18), laquelle provoque une diminution de la mésoporosité, conduisant à une légère diminution de la perméabilité. La microporosité diminue, par une augmentation de la PSC et notamment par la précipitation des cristaux de micrite, mais devient occluse. Les caractéristiques pétrophysiques de porosité-perméabilité du calcaire de Massangis en présence de saumure sont représentées schématiquement sur la Figure 85.

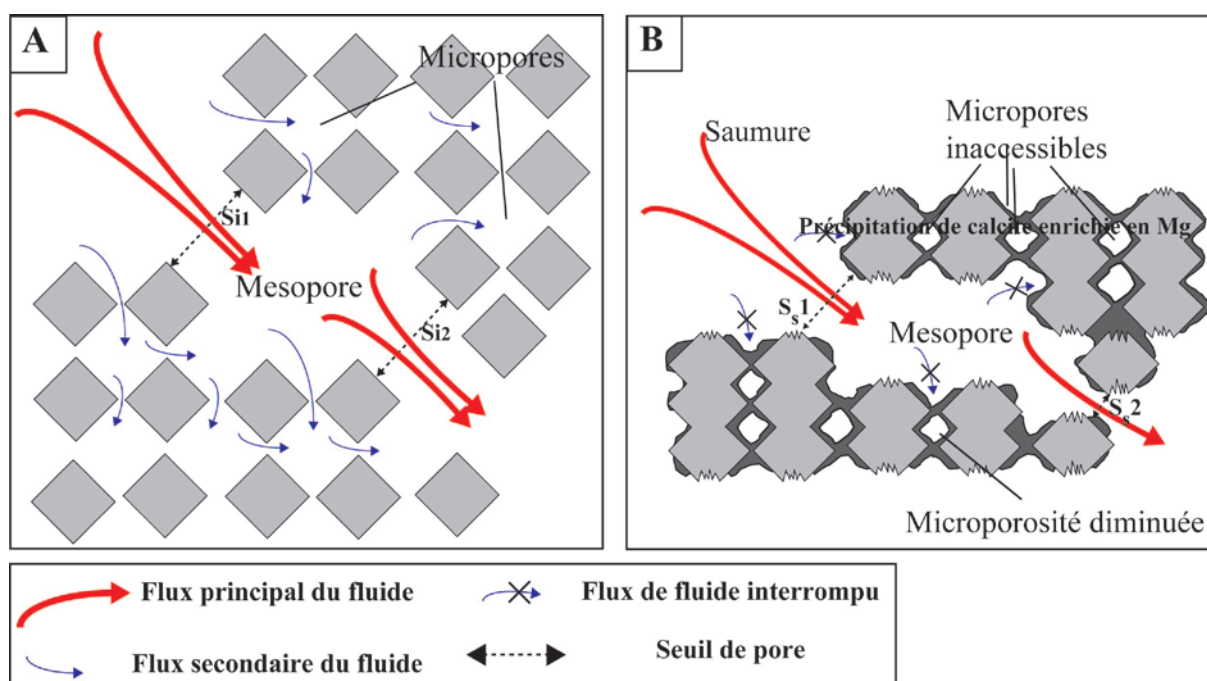


Figure 85. Représentation schématique de l'évolution de la microporosité et de la perméabilité lors du mécanisme de PSC en présence de saumure (B) et comparaison avec l'état initial (A).

Au vu des résultats d'analyse de porosité sur les expériences inhibant la PSC, il est raisonnable d'affirmer qu'en inhibant celle-ci, la porosité peut être conservée à plus grande profondeur. Ainsi qu'il est présenté sur la Figure 86, l'évolution paragenétique d'un réservoir carbonaté passe par plusieurs étapes de compaction mécanique et de cimentation/consolidation précoce, pendant laquelle la porosité diminue, puis par une phase de compaction chimique, diminuant elle aussi la porosité de la roche (Fig. 86).

En accélérant le processus de PSC, notamment par le biais de circulation de saumure, la porosité diminue. Cette diminution de porosité est due à l'accroissement du processus de dissolution par rapport à la circulation d'un fluide météorique. Cependant, l'accroissement de la dissolution de la calcite lors de la diagenèse d'enfouissement peut avoir une autre

conséquence sur les propriétés pétrophysiques du carbonate, qui est la création d'une porosité secondaire (Esteban et Taberner, 2003), lors d'un événement corrosif provoqué par la circulation de saumures (cf. Fig. 86).

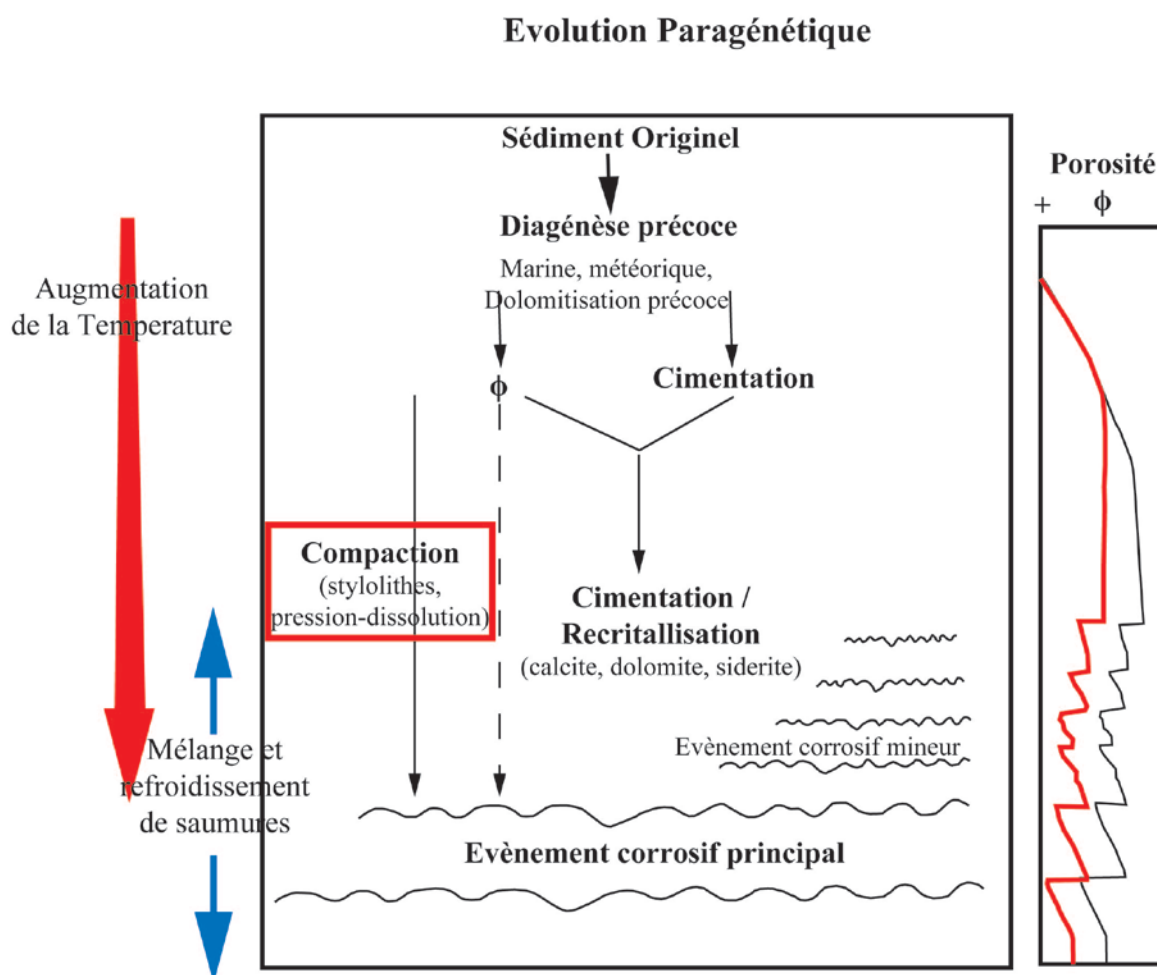


Figure 86. Synthèse schématique de l'évolution de réservoirs carbonatés et des processus mis en jeu, depuis la surface jusqu'à une profondeur d'enfouissement maximale. La variation de porosité est qualitative : en noir, la variation d'un réservoir carbonaté sans inhibition de la compaction chimique, en rouge, celle d'un réservoir carbonaté avec inhibition précoce de la compaction chimique. Modifié d'après Esteban et Taberner (2003).

6.5. Implications pour les réservoirs carbonatés

La pression-dissolution sous contraintes a engendré de nombreuses discussions à la fois sur son mécanisme, son processus limitant (dissolution, diffusion ou précipitation), mais aussi sur son importance sur la diagenèse des roches et notamment sur l'évolution de leurs conditions pétrophysiques (Tada et Siever, 1989). Ainsi, une roche dont la porosité et la perméabilité ont été conservées à grande profondeur est potentiellement un réservoir très enfoui.

D'après les études expérimentales réalisées au cours de ce travail, la pression dissolution sous contraintes est le mécanisme principal ayant lieu au cours de la compaction chimique du calcaire de Massangis. La PSC est un mécanisme qui a une influence négative sur la porosité et la perméabilité des roches (Rutter, 1983). Par conséquent, l'inhibition de ce mécanisme peut conduire à l'existence d'un réservoir très enfoui. Il faut noter que de nombreux réservoirs carbonatés en production sont interprétés comme étant en relation avec la préservation de la porosité secondaire précoce (Esteban et Taberner 2003).

La PSC est un mécanisme ayant lieu en présence de fluide. La circulation de fluide dans les bassins sédimentaires peut résulter de la compaction des roches (et donc de l'expulsion des fluides poraux), mais de nombreuses circulations de fluide se font par le biais de la fracturation. Un des contrôles sur la formation et l'évolution d'un bassin sédimentaire est le contrôle tectonique. Cependant, la tectonique d'un bassin exerce aussi un contrôle majeur sur l'évolution et la circulation d'un fluide (Kyser et Hiatt, 2003). En effet, la tectonique d'un bassin peut initier la création et/ou propagation de réseaux de fissures et fractures. Ces réseaux de fractures sont des drains préférentiels pour le déplacement des fluides au sein d'un bassin sédimentaire. Au contact de formations de diverses natures, ces fluides acquièrent alors une composition qui peut être très variée selon les formations traversées. Les expériences menées ont pu démontrer que la nature et la composition du fluide de circulation ont un impact non négligeable sur la PSC. Or dans un bassin sédimentaire, la composition des roches est variée et le fluide de circulation peut donc présenter de grandes variations, en fonction des formations traversées.

Dans de nombreux réservoirs carbonatés, ou à proximité, se situent des formations évaporitiques, comme dans le Bassin de Paris (France) (Bourquin et Guillocheau, 1996), le Bassin de Tengiz (Kazakhstan) (Volozh, 2003), la formation Smackover (USA) (Heydari et al. 2006). Cependant, il a été observé des saumures dans des bassins sédimentaires à une distance considérable des formations évaporitiques (Bjorlykke et Gran, 1994 ; Bitzer et al. 2001), ce qui est un argument avancé pour l'existence d'une circulation de fluide à grande échelle dans de nombreux bassins (Bjorlykke et Gran, 1994 ; Bitzer et al. 2001).

En présence d'un réseau de fractures permettant aux fluides de traverser des formations évaporitiques (autrement peu perméables), ces fluides s'enrichissent en divers ions :

- En sodium (Na^+) et chlorure (Cl^-) si les formations traversées sont constituées d'halite.
- En potassium (K^+) et chlorure, dans le cas de sylvite (potasse)
- En sulfate (SO_4^{2-}) si les formations traversées sont de type anhydrite (CaSO_4) et gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- En magnésium (Mg^{2+}), dans le cas d'autres minéraux évaporitiques (Polyhalite, Carnallite, Langbeinite, Kainite, Kieserite)

En s'enrichissant en sels (et notamment en Cl^-), les fluides auront alors une force ionique plus élevée et accéléreront la PSC. Ainsi, dans le cas du bassin de Paradox, présenté sur la Figure 87, les fluides circulant au travers des évaporites peuvent, par le biais du réseau de fracturation, atteindre les formations carbonatées du bassin. Des fluides de ce type peuvent

alors, en accélérant la PSC, provoquer la diminution de la porosité et de la perméabilité des formations carbonatées adjacentes.

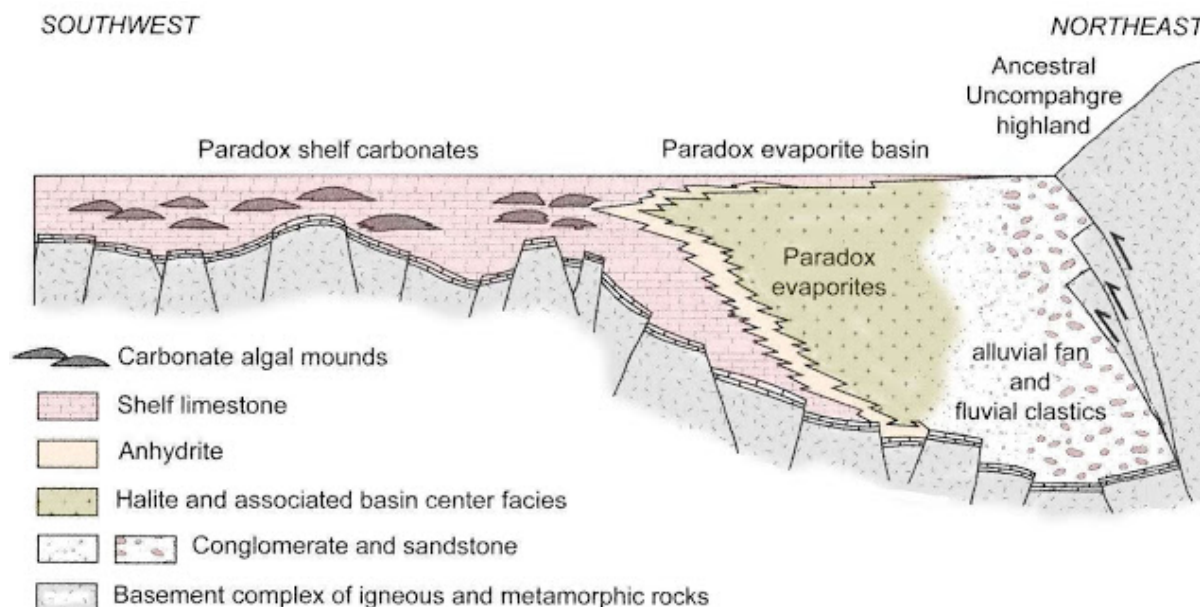


Figure 87. Coupe schématique SW-NE du bassin de Paradox (Utah-Colorado, USA) montrant les relations entre les carbonates de plate forme et les évaporites. D'après Stevenson et Baars (1986) et Baars (1988).

Les fluides de circulation des bassins sédimentaires peuvent aussi contenir des phosphates. Dans l'environnement naturel, les phosphates sont libérés dans les fluides via le lessivage (chimique ou physique) des minéraux phosphatés, les plus importants faisant partie du groupe des apatites, les plus communs étant la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et l'hydroxylapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) (Kohn et al. 2002). Les phosphates se retrouvent dans de nombreux environnements géologiques, que ce soit dans des roches ignées, métamorphiques, sédimentaires ainsi qu'en tant que précipité dans les fluides hydrothermaux. Dans la baie de Floride, la concentration en phosphate total dans les eaux souterraines est de 0,03 à 1,3 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (Corbett et al 2000 ; Fourqurean et al 1992). Les phosphates ont été déterminés comme étant des inhibiteurs de la PSC. La circulation de fluides de ce type dans des roches carbonatées peut conduire à la préservation de la porosité/perméabilité au cours de l'enfouissement.

Un autre fluide d'une importance cruciale dans les réservoirs carbonatés est le fluide hydrocarboné. Au travers de nos expériences, notre étude a permis de déterminer l'importance du « coating » des grains suite à une circulation d'hydrocarbures sur l'inhibition de la PSC et la préservation de la porosité à grande profondeur. L'importance du timing de mise en place de ces hydrocarbures doit être soulignée. En effet, une mise en place précoce des hydrocarbures permet de préserver la porosité précoce (primaire ou secondaire de sub-surface), tandis qu'une mise en place tardive permet au mécanisme de PSC d'avoir lieu avant. Ce type de préservation de la porosité à grande profondeur par mise en place d'hydrocarbures se retrouve au niveau de différents réservoirs carbonatés. Les réservoirs hydrocarbonés du

Bassin de Tarim (Chine), enfouis à plus de 5000 m, montrent une préservation d'une partie de la porosité primaire pouvant être attribuée à une charge d'hydrocarbures (Gu et al 2002). De même, la porosité de subsurface des réservoirs de la formation Feixianguan (Bassin du Sichuan, Chine), enfouis de 3000 à 5850 m de profondeur, a été bien préservée grâce à la mise en place précoce d'hydrocarbures. Ainsi les observations montrent que les pores ne montrant pas de traces de bitume sont quasi tous cimentés par un ciment dolomitique (Wang et al., 2007). L'étude de Heasley et al. (2000) sur le réservoir de Humbly Grove (Weald Basin, UK), situé à 3400 m de profondeur, suggère que le chargement en HC a résulté en la diminution voir la cessation de la diagénèse de profondeur (à la fois les phénomènes de dissolution et de cimentation). Neilson et al. (1998) ont de même montré que la mise en place précoce d'HC dans des roches réservoirs ont conduit à l'optimisation de la qualité réservoir à Abu Dhabi et Amu Darya.

Cependant, il y a de plus en plus d'indices montrant l'évidence de la création d'une porosité secondaire formée pendant l'enfouissement profond et tardif. Cette porosité secondaire serait alors créée par des fluides corrosifs de diverse nature (Mazzulo et Harris, 1991). L'importance de la porosité secondaire tardive varie de l'amélioration mineure de la porosité primaire préservée jusqu'à des contributions plus importantes à la porosité productive d'un réservoir (Esteban et Taberner, 2003) : les réservoirs de Val Verde (Texas) et de Fairholme (Canada) présentent tous deux des modifications importantes de leur porosité suite à la circulation de fluides hydrothermaux (Newell et al., 2003 ; Vandeginste et al., 2006). Une mise en place précoce d'hydrocarbures pourrait alors empêcher, par la présence de coating, la création de cette porosité secondaire, tandis qu'une mise en place tardive des hydrocarbures n'empêcherait alors pas la création d'une porosité secondaire et permettrait sa préservation en inhibant tout mécanisme de PSC tardif.

Bien que la pression-dissolution soit un mécanisme corrélé à la diminution de la porosité d'une roche, elle est également d'un intérêt considérable en tant que mécanisme de déformation macroscopique lors de la diagénèse des roches sédimentaires (Lehner 1995). En effet, à une échelle macroscopique, la pression dissolution conduit au développement de structures caractéristiques qui sont les stylolithes et les joints de dissolutions (Cojan et Renard, 2013). Les joints de pression dissolution jouent un rôle majeur dans la génération et le développement de la fracturation des roches carbonatées (Peacock et al., 1998). La présence de joints de pression-dissolution peut permettre de relier les fractures d'un bassin entre elles, et ainsi promouvoir la circulation des fluides dans le bassin. De plus, à une échelle macroscopique, plusieurs études (Sassen et al., 1987 ; Leythaeuser et al., 1995 ; DiPrimio et Leythaeuser, 1995) ont montré que les stylolithes et joints de dissolution formés par la diagénèse d'enfouissement représentent des zones d'enrichissement en matière organique, et donc des zones favorables à la génération et expulsion des hydrocarbures.

Ainsi, la PSC provoque la diminution de la porosité d'une formation, mais les structures dérivant de ce mécanisme (stylolithes, joints de dissolution) peuvent représenter des zones de génération d'hydrocarbures.

Conclusions Générales et Perspectives

Conclusions Générales et Perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de l'exploration et la compréhension des réservoirs carbonatés de grande profondeur. Suite à la hausse de la demande mondiale en énergie, et plus particulièrement en hydrocarbures, des réservoirs pétroliers auparavant considérés comme non-rentables, tels les réservoirs carbonatés profondément enfouis (DBR), sont aujourd'hui les cibles privilégiées de l'exploration et de l'exploitation des hydrocarbures. La compréhension des mécanismes mis en jeu au cours de la mésogénèse des carbonates (domaine des DBR) et de leur influence sur la conservation de propriétés pétrophysiques (porosité / perméabilité) à grande profondeur est donc un enjeu majeur dans ce contexte.

Comme peu de données expérimentales existent sur la compaction chimique des roches carbonatées dans les conditions spécifiques des DBR, des efforts substantiels sont à développer. Cette thèse s'inscrit alors dans une volonté de pallier le manque de données expérimentales de ce domaine.

Apport des travaux pour la simulation expérimentale de la diagénèse d'enfouissement

La diagénèse d'enfouissement, ou mésogénèse, est dominée par la compaction chimique des roches, par le biais de mécanismes relativement lents de déformation sous contrainte. De plus, les conditions pression / contrainte / température des réservoirs très enfouis sont tels que la simulation de ces mécanismes en laboratoire est difficile à réaliser sur des roches consolidées de grande taille (plusieurs cm). Mes travaux de thèse, essentiellement expérimentaux, ont consisté à caractériser l'évolution pétrophysique d'une roche carbonatée ou l'effet de conditions représentant les DBR (pression fluide, contraintes et température) et l'évolution chimique du fluide de circulation. Les dispositifs classiques ne permettent pas ce type d'approche, car ils se limitent à un des aspects de la diagénèse (déformation mécanique, analyse de fluide, analyse pétrographique). La réalisation d'expériences plus représentatives a donc nécessité le développement et la mise en fonction d'un dispositif expérimental original, permettant le couplage déformation mécanique, analyses pétrophysiques et pétrologiques et analyses de la chimie du fluide de circulation. Ce dispositif permet d'appréhender la déformation mécanique de l'échantillon sous divers types de chargements (hydrostatique ou déviatorique), de faire circuler (circuit ouvert ou fermé) des fluides de natures diverses à des températures pouvant différer de celle de l'échantillon et de caractériser la perméabilité de l'échantillon tout au long de l'expérience.

Ce dispositif expérimental peut avoir diverses applications dans le domaine de la géologie, et notamment dans celui de l'étude des roches réservoirs, permettant de tester le comportement de roches consolidées de diverse nature (carbonatées, silicoclastiques...) à des conditions de pression / contrainte / température pouvant aller de la subsurface jusqu'à l'enfouissement profond.

Apport des travaux expérimentaux dans la compréhension du phénomène de pression-dissolution

Les résultats obtenus sur le calcaire de Massangis ont permis de définir le principal mécanisme de déformation mis en jeu lors de nos expériences comme étant le mécanisme chimio-mécanique de pression-dissolution sous contrainte (Pressure Solution Creep, PSC). Les différentes expériences réalisées ont aussi permis de déterminer l'influence des fluides de différentes natures sur ce mécanisme.

En présence de fluide météorique, les effets pétrologiques et pétrophysiques de ce mécanisme ont lieu au niveau des cristaux de micrite. La PSC se traduit pétrologiquement par la précipitation d'une couche de calcite enrichie en magnésium (présent dans le fluide de circulation), laquelle a une conséquence pétrophysique en bloquant l'accès à la microporosité. La PSC n'affectant pas les macropores, la perméabilité, majoritairement contrôlée par ceux-ci, n'évolue pas. De même, les analyses de la composition chimique du fluide de circulation montrent l'existence d'une dépendance de la solubilité de la calcite à la contrainte axiale.

L'ajout de phosphates sous la forme Na_2HPO_4 dans le fluide de circulation provoque une inhibition partielle de la PSC. Cette inhibition est attribuée à une adsorption en monocouche du phosphate sur la calcite, dont la surface présente des sites d'adsorption très favorables au phosphate aqueux. En présence d'eau météorique, la capacité d'adsorption de la calcite est rapide mais diminue lorsque la salinité du fluide augmente, due à la concurrence avec HCO_3^- . Suite à cette inhibition de la PSC, la microporosité du calcaire reste libre, ainsi que sa méso et macroporosité, conduisant à une conservation de la perméabilité de la roche.

L'augmentation de la salinité du fluide de circulation (par ajout de NaCl) conduit à une accélération du mécanisme de PSC. Cette accélération est attribuée à une augmentation de la force ionique du fluide de circulation en présence des ions Na^+ et Cl^- en solution, provoquant une augmentation de la dissolution (premier processus de la PSC) de la calcite pour maintenir le produit de solubilité constant à l'équilibre. Les conséquences pétrophysiques de l'accélération de la PSC par l'augmentation de la salinité du fluide sont (i) la diminution de la porosité totale de l'échantillon, (ii) une diminution de la taille des seuils de pores conduisant à (iii) une légère diminution de la perméabilité.

La mise en place d'hydrocarbures dans l'échantillon lors de certaines expériences provoque une inhibition totale de la PSC, en empêchant le contact fluide aqueux-roche nécessaire au mécanisme. En inhibant la PSC, les « coatings » d'hydrocarbures préviennent la diminution de la porosité mais, en bloquant l'accès aux pores, ils provoquent la diminution de la perméabilité de l'échantillon. Cependant, ces coatings d'hydrocarbures sont susceptibles d'altérer la surface des calcites, modifiant alors leurs propriétés de mouillabilité et provoquant une diminution de réactions diagénétiques postérieures. Le timing de mise en place des

hydrocarbures s'avère donc crucial dans une roche réservoir, une mise en place précoce permettant de conserver à grande profondeur une porosité de subsurface.

Perspectives

Le travail expérimental sur la diagenèse d'enfouissement des carbonates a permis d'obtenir des résultats concluant à la prédominance du mécanisme de PSC dans nos simulations de mésogenèse d'un carbonate, et de l'influence de la composition chimique du fluide de percolation sur ce mécanisme. Les phosphates et la salinité (via la concentration en NaCl) sont deux aspects de la chimie du fluide qui ont été étudiés. Néanmoins, la chimie des fluides de bassin est complexe et l'influence d'autres ions (magnésium, sulfates) sur la PSC permettrait de mieux contraindre ce mécanisme en présence de fluides de bassin.

L'étude expérimentale de la mise en place d'hydrocarbures pendant la diagenèse a conclu à leur effet inhibiteur sur la PSC, et à la persistance de celui-ci après la circulation d'un fluide météorique. En vu de se rapprocher des conditions de circulation fluide dans les réservoirs, la persistance de l'effet inhibiteur des hydrocarbures pourrait être examiné après la circulation d'un fluide plus corrosif (de type saumure).

Si le protocole d'analyse du fluide de percolation a permis de déterminer l'évolution de la concentration en ions (notamment Calcium, Fer et Magnésium), et donc d'établir l'évolution de la solubilité de la calcite lors du processus de PSC, il conviendrait d'analyser l'évolution des ions carbonates au cours des expériences. Pour cela, le système d'échantillonnage du fluide doit être modifié afin de s'effectuer sans contact avec le CO₂ atmosphérique. Ces données permettraient alors une optimisation des simulations thermodynamiques.

Enfin, dans le but de caractériser au mieux les modifications pétrophysiques de la roche, notamment au niveau microscopique, il serait judicieux d'étudier expérimentalement un carbonate oolithique bien trié.

Bibliographie

Alkattan M., Oelkers E.H., Dandurand J.L. and Schott J. 2002. An experimental study of calcite dissolution rates at acidic conditions and 25°C in the presence of NaPO₃ and MgCl₂. *Chem. Geol.* 190, 291-302.

Arvidson R.S., Collier, M., Davis, K.J., Vinsin M.D., Amonette J.E., and A. Luetttge, 2006. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3, 583-594.

Baars, D. L., 1988. Paradox basin. Sedimentary cover—North American craton: US The geology of North America, 2, 114-122.

Badinier, G., Rigollet, C., Collin, P.Y., Dreux, R., 2007. Caractérisation sédimentologique et pétrophysique de la formation de l'Oolithe Blanche de Saint-Martin de Bossenay à partir des analogues de terrain de Bourgogne. *Projet PICOREF. Rapport Gaz de France*, 114p.

Baker, P.A., Kastner, M., Byerlee J.D., and D.A. Lockner, 1980. Pressure solution and hydrothermal recrystallization of carbonate sediments; an experimental study, *Marine Geology*, 38, 1-3, 185-203.

Barclay, S.A., Worden, R.H., 1999. Effects of reservoir wettability on quartz cementation in oil fields. In: R H Worden and S Morad (Eds), *Quartz cementation of oil field sandstones*, Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol., 29, pp. 103-118, doi: 10.1002/9781444304237.ch8.

Bassinot, F., Marsters, J., Mayer, L., Wilkens, R., 1993. Variations of porosity in calcareous sediments from the Ontong Java plateau, in *Proc. ODP, Sci. Results*, 130, edited by L.W. Kroenke, W.H. Berger, T.R., Janecek, J. Backman, F. Bassinot, R.M. Corfield, M.L. Delaney, R. Hagen, E. Jansen, L.A. Krissek, C. Lange, R.M. Leckie, I.L. Lind, M.W. Lyle, J.J. Mahoney, J.C. Marsters, L. Mayer, D.C. Mosher, R. Musgrave, M.L. Prentice, J.M. Resig, H. Schmidt, R. Stax, M. Storey, K. Takahashi, T. Takayama, J.A. Tarduno, R.H. Wilkens and G. Wu, pp. 653-661, ODP, College Station, TX.

Bathurst, R.C.G., 1975. Carbonate sediments and their diagenesis. *Developments in Sedimentology*, 12, Elsevier, Amsterdam, pp. 658.

Bathurst, R.G.C., 1980. Lithification of carbonate sediments. *Science Progress*, Oxford, 66, 451-471.

Baud, P., A. Schubnel, and T.-F. Wong, 2000. Dilatancy, compaction, and failure mode in Solnhofen limestone, *J. Geophys. Res.*, 105, 19,289-19,303.

Baud, P., S. Vinciguerra, C. David, A. Cavallo, E. Walker, and T. Reuschlé, 2009. Compaction and Failure in High Porosity Carbonates : Mechanical Data and Microstructural Observations, *Pure Appl. Geophys.*, 166, 869-898.

Bell, J.S. and G. Caillet, 1994. A reinterpretation of the Stress Regime of the Aquitaine Basin, Southwestern France, and Implications for Hydrocarbon Recovery. Hydrocarbon and Petroleum Geology of France, in Special Publication of the European Association of Petroleum Geoscientists, Edited by A. Mascle, Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 455.

Berner, R.A., Morse, J.W., 1974. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water; IV, Theory of calcite dissolution. American Journal of Science, 274, 2, 108-134.

Bethke C.M. 1985. A numerical model of compaction-driven groundwater flow and heat transfer and its application to the paleohydrology of intracratonic sedimentary basins, Journal of Geophysical Research, 90 (B8), 6817-6828.

Binh, N.T.T., T. Tokunaga, H.P. Son, and M.V. Binh, 2007. Present-day stress and pore pressure fields in the Cuu Long and Nam Con Son Basins, offshore Vietnam, Mar. Petrol. Geol., 24, 607-615.

Bischoff, W. D., Mackenzie, F. T., Bishop, F.C., 1987. Stabilities of synthetic magnesian calcites in aqueous solution: Comparison with biogenic materials. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 6, 1413-1423.

Bitzer, K., Travé, A., Carmona Pérez, J.M., 2001. Fluid flow processes at basin scale. Acta geológica hispánica, 36, 1, 1-20.

Bjorlykke K., 1993. Fluid flow in sedimentary basins, in Basin analysis and dynamics of sedimentary basin evolution, Sedimentary Geology, vol 86, 1-2, ed. By S. Cloetingh, W. Sassi, F. Horvath and C. Puigdefabregas, pp. 137-158, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Bjorlykke, K., Gran, K., 1994. Salinity variations in North Sea formation waters : implications for large-scale fluid movements. Marine and Petroleum Geology, 11, 1, 5-9.

Bloch, S., McGowen, J.H., 1994. Influence of depositional environment on reservoir quality prediction. Reservoir quality assessment and prediction in clastic rocks. SEPM Short Course, 30, 41-57.

Boggs, S. Jr, Krinsley, H., 2006. Application of cathodoluminescence imaging to the study of sedimentary rocks. Cambridge University Press, Cambridge.

Bourbié, T., Coussy, O., Zinszner, B., 1987. Acoustics of porous media, Ed. Technip, 354 p.

Bourquin, S., Guillocheau, F., 1996. Keuper stratigraphic cycles in the Paris Basin and comparison with cycles in other Peritethyan basins (German Basin and Bresse-Jura Basin). Sedimentary geology, 105, 3, 159-182.

Brace, W.F., Walsh, J.B., Frangos, W.T., 1968. Permeability of granite under high pressure. Journal of Geophysical Research, 73, 6, 2225-2236.

Bredehoeft J.D. and Norton D.L. 1990. Mass and energy transport in a deforming Earth's crust. In The role of fluids in crustal processes, 27-41, Washington DC, Nat. Acad.

Brian, P.E., Hajash, A., 1994. Changes in quartz solubility and porosity due to effective stress: an experimental investigation of pressure solution. *Geology*, 20, 451-454.

Brigaud, B., Durlet, C., Deconinck, J.F., Vincent, B., Puc  at, E., Thierry, J., Trouiller, A., 2009. Facies and climate/environmental changes recorded on a carbonate ramp: a sedimentological and geochemical approach on Middle Jurassic carbonates (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology*, 222, 181-206.

Buxton, T.M., Sibley, D.F., 1981. Pressure solution features in a shallow buried limestone. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, 1, 19-26.

Carpenter A.B. 1978. Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Okla. Geol. Surv. Circ.* 79, 60-77.

Casteleyn, L., Robion, P., Collin, P.Y., Men  ndez, B., David, C., Desaubliaux, G., Fernandes, N., Dreux, R., Badiner, G., Brosse, E., Rigollet, C., 2010. Interrelations of the petrophysical, sedimentological and microstructural properties of the Oolithe Blanche Formation (Bathonian, saline aquifer of the Paris Basin). *Sedimentary Geology*, 230, 123-138.

Casteleyn, L., Robion, P., David, C., Collin, P.Y., Men  ndez, B., Fernandes, N., Desaubliaux, G., Rigollet, C., 2011. An integrated study of the petrophysical properties of carbonate rocks from the "Oolithe Blanche" formation in the Paris Basin. *Tectonophysics*, 503, 18-33.

Cathles L.M. 1990. Scales and effects of fluid flow in the upper crust, *Science*, 248, 323-328.

Choquette P.W. and James N.P. 1987. Diagenesis 12: diagenesis in limestones – 3. The deep burial environment. *Geosci. Can.* 14, 3-35.

Choquette P.W., Pray L.C., 1970. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.* 54, 207-250.

Chou, L.E.I., Garrels, R.M., Wollast, R., 1989. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology*, 78, 3, 269-282.

Coelho, L.C., A.C. Soares, N.F.F. Ebecken, J.L. Drummond Alves, and L. Landau, 2006. Modelling mechanical behaviour of limestone under reservoir conditions, *Int. J. Numer. Anal. Met.*, 30, 1477-1500.

Cojan, I., Renard, M., 2013. S  dimentologie-3e   dition. Dunod.

Compton, R.G., Brown, C.A., 1994. The inhibition of calcite dissolution / precipitation: Mg²⁺ cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165, 2, 445-449.

Corbett, D. R., Kump, L., Dillon, K., Burnett, W., Chanton, J., 2000. Fate of wastewater-borne nutrients under low discharge conditions in the subsurface of the Florida Keys, USA. *Marine Chemistry*, 69, 1, 99-115.

Croizé, D., F. Renard, K. Bjørlykke, and D.K. Dysthe, 2010a. Experimental calcite dissolution under stress : Evolution of grain contact microstructure during pressure solution creep, *J. Geophys. Res.*, 115.

Croizé, D., S.N. Ehrenberg, K. Bjørlykke, F. Renard, and J. Jahren, 2010b. Petrophysical properties of bioclastic platform carbonates : implications for porosity controls during burial, *Mar. Petrol. Geol.*, 27 (8), 1765-1774.

Croizé, D., F. Renard and J.P. Gratier, 2013. Chapter 3 – Compaction and Porosity Reduction in Carbonates ; A Review of Observations, Theory and Experiments, In : Renata Dmowska, Edition(s), *Advance in Geophysics*, Elsevier, 54, 181-238.

Darcy H. (1856) Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Ed. V Dalmont.

Dautriat, J., Gland, N., Youssef, S., Rosenberg, E., Bekri, S., Vizika-Kavvadias, O., 2008. Stress dependant directional permeabilities of two analog reservoir rocks: a prospective study on apport of Microtomography and pore network modeling. *SPE Evaluation and Engineering*.

David, C., Wong, T.F., Zhu, W., Zhang, J., 1994. Laboratory measurement on compaction-induced permeability change in porous rocks: implications for the generation and maintenance of pore pressure excess in the crust. *PAGEOPH*, 143, 425-456.

Davis K.J., Dove P.M. and Yoreo J.J. (2000) The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth. *Science* 290, 1134-1137.

Dekanel J. and Morse J.W. (1978) The chemistry of orthophosphate uptake from seawater on to calcite and aragonite. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 42, 1335-1340.

Delmas, J., Brosse, E., Houel, P., 2010. Petrophysical Properties of the Middle Jurassic Carbonates in the PICOREF. *Oil & Gas Science and Technology*, 405-434.

De Meer, S., Spiers, C.J., 1997. Uniaxial compaction creep of wet gypsum aggregates. *Journal of Geophysical Research*, 102, 875-891.

Dewers T. and P. Ortoleva, 1990. A coupled reaction / transport / mechanical model for intergranular pressure solution, stylolites and differential compaction and cementation in clean sandstones, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 6, 1609-1625.

DiPrimio, R., Leythaeuser, D., 1995. Quantification of the effect of carbonate redistribution by pressure solution in organic-rich carbonates. *Marine and Petroleum Geology*, 12, 7, 735-739.

Dove P.M. and Hochella M.F., 1993. Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate : In situ observations by scanning force microscopy. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 57, 705-714.

Duan, Z. and D. Li, 2008. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the $H_2O-CO_2-CaCO_3$ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 72, 5128-5145.

Ehrenberg S.N. and Nadeau P.H. (2005) Sandstone vs. Carbonate petroleum reservoirs ; a global perspective on porosity – depth and porosity –permeability relationships. AAPG Bull. 89 (4), 435-445.

Ellis, A.J., 1959. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. American Journal of Science, 257, 5, 354-365.

Ellis, A.J. 1963. The solubility of calcite in sodium chloride solution at high temperatures. Am. J. Sci. 261, 259-267.

Enos, P., Sawatsky, L.H., 1981. Pore networks in Holocene carbonate sediments. Journal of Sedimentary Petrology, 51, 3, 961-985.

Esteban, M., Taberner, C., 2003. Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines. Journal of Geochemical Exploration, 78-79, pp. 355-359, doi: 10.1016/S0375-6742(03)00111-0.

Fabricius I.L. (2003). How burial diagenesis of chalk sediments control sonic velocity and porosity. AAPG Bulletin, 87(11), 1755-1778.

Feazel, C.J., Schatzinger, R.A., 1985. Prevention of carbonate cementation in petroleum reservoirs. In N. Schneidermann & PM Harris (Eds), Carbonate Cements. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 36, pp. 97-106.

Flannery B., Deckman H., Roberge W. and D’Amico K. (1987) Three dimensional X-ray microtomography. Science 237, 1439-1443.

Fortin, J., Schubnel, A., Guéguen, Y., 2005. Elastic wave velocities and permeability evolution during compaction of Bleurswiller sandstone. International journal of rock mechanics and mining sciences, 42, 7, 873-889.

Fourqurean, J.W., Zieman, J.C., Powell, G.V.N., 1992. Relationships between porewater nutrients and seagrasses in a subtropical carbonate environment. Marine Biology, 114, 1, 57-65.

Frey, M., 1987. Low temperature metamorphism. Glasgow, Blackie, 351 pp.

Friedman G.M., Reeckmann S.A. and Borak B. (1981). Carbonate deformation mechanisms in the world’s deepest wells (nearly equal 9 km). Tectonophysics, 74 (3-4), T15-T19.

Füchtbauer, H., Hardie, L.A., 1976. Experimentally determined homogeneous distribution coefficients for precipitated magnesian calcites: Application to marine carbonate cements. Geological Society of America Abstracts with Programs, 8, 877p.

Fyfe, W., Bischoff, J.L., 1965. The calcite aragonite problem.

Giannimaras, E.K., Koutsoukos, P.G., 1987. The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate. Journal of Colloid and Interface Science, 116, 2, 423-430.

Gibbs, J.W., 1878. On the equilibrium of heterogeneous substances. In *The scientific papers of J. Willard Gibbs*, vol.1, Longman, Green and Co., 343-524.

Glover, E.D., Sippel, R.F., 1967. Synthesis of magnesium calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 4, 603-613.

Gratier, J.P., Guiguet, R., 1986. Experimental pressure solution deposition on quartz grains, the crucial effect of the nature of the fluid. *Journal of Structural Geology*, 8, 854-856.

Griffin, R.A., Jurinak, J.J., 1973. The interaction of phosphate with calcite. *Soil Science Society of America*, 37, 6, 847-850.

Gu, J., Jia, J., Fang, H., 2002. Reservoir characteristics and genesis of high-porosity and high-permeability reservoirs in Tarim Basin. *Chinese Science Bulletin*, 47, 12-19.

Gundersen, E., Renard, F., Dysthe, D.K., Bjørlykke, K., Jamtveit, B., 2002. Coupling between pressure solution and mass transport in porous rock. *J. Geoph. Research* 107 (B11) 23-17.

Gunzburger, Y., 2010. Stress state interpretation in light of pressure-solution creep : Numerical modelling of limestone in the Eastern Paris Basin, France, *Tectonophysics*, 483, 377-389.

Haberman, D., Neuser, R.D., Richter, D.K., 1998. Lower limit of Mn²⁺ activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. *Sedimentary Geology*, 116, 13-24.

Hamilton, E.L., 1976. Variations of density and porosity with depth in deep-sea sediments, *Journal of Sedimentary Petrology*, 46, 2, 280-300.

Harrisson, W.J., Tempel, R.N., 1993. Diagenetic pathways in sedimentary basins. In *AAPG Studies in Geology* 36, *Diagenesis and Basin Development*, ed. Horbury A.D. and Robinson A.G., 69-86.

Hayes, J.B., 1979. Sandstone diagenesis – the hole truth, *Spec. Publ. Soc. Econ. Paleontol. Mineral.*, 26, 127-139.

Heasley, E.C., Worden, R.H., Hendry, J.P., 2000. Cement distribution in a carbonate reservoir: recognition of a palaeo oil-water contact and its relationship to reservoir quality in the Humbly Grove field, onshore, UK. *Marine and Petroleum Geology*, 17, 639-654.

Hellmann, R.P.J., Renders, N., Gratier, J.P., Guiguet, R., 2002. Experimental pressure solution compaction of chalk in aqueous solutions Part 1, Deformation behavior and Chemistry. In: Hellmann RPJ, Wood SA, editors. *Water-rock interaction, ore deposits, and environmental geochemistry: a tribute to David A. crerar*, vol. 7. *Geochemical Society*, pp. 129-152.

Heydari E. (2000). Porosity loss, fluid flow, and mass transfer in limestone reservoirs; application to the upper Jurassic Smackover formation, Mississippi, *AAPG Bulletin*, 84(1), 100-118.

Heydari, E., 2003. Meteoric versus burial control on porosity evolution of the Smackover Formation. AAPG Bulletin, 87, 11, 1779-1797.

Hillgärtner, H., Dupraz, C., Hug, W., 2001. Microbially induced cementation of carbonate sands: are micritic meniscus cements good indicators of vadose diagenesis? *Sedimentology*, 48, pp. 117-131, doi: 10.1046/j.1365-3091.2001.00356.x

Hirasaki, G.J., Zhang, D.L., 2004. Surface chemistry of oil recovery from fractured, oil-wet carbonate formations. SPE J., 9 (2), pp. 151-162, doi: 10.2118/88365-PA.

Holail, H., Rashed, M., 1992. Stable isotopic composition of carbonate-cemented recent beachrock along the Mediterranean and the Red Sea coasts of Egypt. *Marine Geology*, 106, 1-2, 141-148.

Holbrook P., 1999. A simple closed form force balanced solution for pore pressure overburden and the principal stresses in the Earth. *Mar. Petrol. Geol.* 16, 303-319.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum geochemistry and geology. New York, Freeman and Co, 743 p.

Hutcheon, I., 2000. Principles of diagenesis and what drives mineral change. *Fluids and basin evolution*, 28, 93-114.

Jerabek, M., Major, Z., Lang, R.W., 2010. Uniaxial compression testing of polymeric materials. *Polymer Testing*, 29, 3, 302-309.

Jouniaux, L., Zamora, M., Reuschle, T., 2006. Electrical conductivity evolution of non-saturated carbonate rocks during deformation up to failure. *Geophysical Journal International*, 167, 2, 1017-1026.

Katz, A., 1973. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90°C and one atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 6, 1563-1578.

Kazmlerczak, T.F., Tomson, M.B., Nancollas, G.H., 1982. Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 103-107.

Keaney, G.M.J., Meredith, P.G., Murrell, S.A.F., 1998. Laboratory Study of Permeability Evolution in a Tight Sandstone under Non-Hydrostatic Stress Conditions. SPE/ISRM Rock Mechanics in Petroleum Engineering.

Kinsman, D.J.J., Holland, H.D., 1969. The co-precipitation of cations with CaCO₃ – IV. The co-precipitation of Sr²⁺ with aragonite between 16 and 96 °C.

Kitano, Y., 1962. Behavior of various inorganic ions in the process of calcium carbonate separation from bicarbonate solution. *Bulletin of the Chemical Society, Japan*.

Kitano, Y., Hood, D.W., 1962. Calcium carbonate crystal forms produced from sea water by inorganic processes. *Journal of the Oceanographical Society, Japan*.

Kohn, M.J., Cerling, T.E., 2002. Stable isotope compositions of biological apatite. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 48, 1, 455-488.

Konstantinovskaya, E., M. Malo, and D.A. Castillo, 2012. Present-day stress analysis of the St Lawrence Lowlands sedimentary basin (Canada) and its implications for caprock integrity during CO₂ injection operations, *Tectonophysics*, 518-521, 119-137.

Kyser, K., Hiatt, E., Renac, C., Durocher, K., Holk, G., Deckart, K., 2000. Diagenetic fluids in Paleo-and Meso-Proterozoic sedimentary basins and their implications for long protracted fluid histories. *Fluids and basin evolution: Mineralogical Association of Canada Short Course*, 28, 225-262.

Kyser, K., Hiatt, E.E., 2003. Fluids in sedimentary basins: an introduction. *Journal of Geochemical Exploration* 80, 139-149.

Land L.S. and Prezbindowski P.R., 1981. The origine and evolution of saline formation water, Lower Cretaceous carbonates, south central Texa, USA. *J.Hydrol*, 54, 51-74.

LeGuen, C., 1991. Mesure de la permeabilité de roches très peu perméables et étude de son évolution sous sollicitations thermomécaniques. Application aux roches salifères du bassin Bressan. Thèse.

LeGuen, Y., 2006. Etude expérimentale du couplage chimie-mécanique lors de la percolation d'un fluide réactif dans des roches sous contrainte, dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂. Thèse, 209 p.

Le Guen, Y., Renard, F., Hellmann, R., Brosse, E., Collombet, M., Tisserand, D., Gratier, J.P., 2007. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high PCO₂ fluids. *Journal of geophysical research*, 112, B5.

LeGuen, Y., Renard, F., Hellmann, R., Brosse, E., Collombet, M., Tisserand, D., Gratier, J.P., 2007. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high pCO₂ fluids. *Journal of Geophysical Research* 112.

Lehner, F.K., 1995. A model for intergranular pressure solution in open systems, *Tectonophysics*, 245, 153-170.

Leisen M., Dubessy J., Boiron M.C. and Lach P. (2012a) Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 90, 110-125.

Leisen M., Boiron M.C., Richard A. and Dubessy J. (2012b) Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis : Implications for the origin of salinity in crustal fluids. *Chem. Geol.* 330-331, 197-206.

- Leythaeuser D., Borrromeo O., Mosca F., di Primio R., Radke M. and Schaefer R.G. (1995)** Pressure solution in carbonate source rocks and its control on petroleum generation and migration. *Mar. Petrol. Geol.* 12, 717-733.
- Lion, M., Skoczylas, F., Ledesert, B., 2004.** Determination of the main hydraulic and poro-elastic properties of a limestone from Bourgogne, France. *International Journal of Rock Mechanic Mining Science*, 41, 915-925.
- Lippmann, F., Lippmann, F. 1973.** Sedimentary carbonate minerals. Berlin: Springer-Verlag. 228 p.
- Liteanu E. and Spiers C.J. (2009)** Influence of pore fluid salt content on compaction creep of calcite aggregates in the presence of supercritical CO₂. *Chem. Geol.* 265, 134-147.
- Lucia, F.J., 2007.** Carbonate Reservoir Characterization: an integrated approach, second ed. Springer.
- Marini, L., 2007.** Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling, 1st ed. Elsevier, 11, pp. 453.
- Marshall, D.J., 1988.** Cathodoluminescence of Geological Materials. Boston, Unwin Hyman, 146 p.
- Mason, R.A., Mariano, A.N., 1990.** Cathodoluminescence activation in manganese-bearing and rare earth bearing synthetic calcites. *Chemical Geology*, 191-206.
- Mazzullo, L.J., Harris, P.M., 1991.** An overview of dissolution porosity development in the deep burial environment, with examples from carbonate reservoirs in the Permian Basin. In MP Candellaria (Ed). *Permian Basin's Plays-Tomorrow's Technology Today* (125-138). West Texas Geological Society Publication 91-89.
- Meyers, W.J., Hill, B.E., 1983.** Quantitative studies of compaction in Mississippian skeletal limestones, New Mexico, *Journal of Sedimentary Petrology*, 53, 1, 231-242.
- Miller, J.P., 1952.** A portion of the system calcium carbonate-carbon dioxide-water, with geological implications. *American Journal of Science*, 161-203.
- Millero, F.J., Huang, F., Zhu, X., Liu, X., Zhang, J., 2001.**
- Morad, S., Ketzer, J.M. and De Ros L.F. 2000.** Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: Implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 47, 95-120.
- Morse, J.W., Berner, R.A., 1972.** Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: II. Kinetic origin for the lysocline. *American Journal of Science*, 272, 9, 840-851.
- Morse, J.W., Arvidson, R.S., Lüttge, A., 2007.** Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical Reviews*, 107, 2, 342-381.

- Mucci A., 1983.** The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.* 283, 780-799.
- Mucci, A., Morse, J.W., 1983.** The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 217-233.
- Mucci, A., Morse, J.W., 1984.** The solubility of calcite in seawater solutions of various magnesium concentration at 25°C and one atmosphere total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 815-822.
- Neilson, J.E., Oxtoby, N.H., Simmons, M.D., Simpson, I.R., Fortunatova, N.K., 1998.** The relationship between petroleum emplacement and carbonate reservoir quality: examples from Abu Dhabi and the Amu Darya basin. *Marine and Petroleum Geology*, 15, 57-72.
- Newell, D.L., Koning, D., Connell, S., Karlstrom, K.E., Crossey, L.J., Cleveland, T., 2003.** Plio-Pleistocene incision of the Rio Ojo Caliente, northern Española Basin, New Mexico. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 35, 542 p.
- Nwankwo, C.N., Ekine, A.S., 2009.** Geothermal gradients in the Chad Basin, Nigeria, from bottom hole temperature logs. *Scientia Africa*, 9, 1, 37-45.
- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., Ohnenstetter, D., 2000.** Cathodoluminescence in Geosciences. Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 514 p.
- Paterson, M.S., 1973.** Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 11, 355-389.
- Peacock, D. C. P., Fisher, Q. J., Willemse, E. J. M., Aydin, A., 1998.** The relationship between faults and pressure solution seams in carbonate rocks and the implications for fluid flow. *Geological Society, London, Special Publications*, 147, 1, 105-115.
- Plant, L.J., House, W.A., 2002.** Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate, *Colloids and Surface A.*, 203, 143-153.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., 1982.** The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C, and evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$ - CO_2 - H_2O . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 6, 1011-1040.
- Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L., 1978.** The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5° and 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . *Am. J. Sci.* 278, 179-216.
- Porter, E.W., James, W.C., 1986.** Influence of pressure, salinity, temperature and grain size on silica diagenesis in quartzose sandstones. *Chemical geology*, 57, 3, 359-369.
- Price R.M., Reza Savabi M., Jolicoeur J.L., Roy S., 2010.** Adsorption and desorption of phosphate on limestone in experiments simulating seawater intrusion. *Appl. Geochem.* 25, 1085-1091.

Purser, B.H., 1975. Sédimentation et diagenèse précoce des séries carbonatées du Jurassique moyen de Bourgogne. Thèse d'état, Orsay, 450 pp.

Purser, B.H., 1989. Plates-formes carbonatées exemple du Jurassique moyen du Bassin de Paris, Dynamique et méthodes d'étude des bassins sédimentaires. Technip, pp. 145–164.

Raistrick, B., 1949. The influence of foreign ions on crystal growth from solution. 1. The stabilization of the supersaturation of calcium carbonate solutions by anions possessing OPOPO chains. Discussions of the Faraday Society, 5, 234-237.

Raj, R., 1982. Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid-phase. Journal of Geophysical Research, 87, 4731-4739. psc

Reddy, M.M., 1977. Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorus-containing anions: I. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25 C. Journal of Crystal Growth, 41, 2, 287-295.

Remond, G., Cesbron, F., Chapoulie, R., Ohnenstetter, D., Roques-Carmes, C., Schvoerer, M., 1992. Cathodoluminescence applied to the microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. Scanning microscopy, 6, 1, 23-68.

Renner, J., Rummel, F., 1996. The effect of experimental and microstructural parameters on the transition from brittle failure to cataclastic flow of carbonate rocks. Tectonophysics, 258, 1-4.

Rhett, D.W., Teufel, L.W., 1992. Effect of reservoir stress path on compressibility and permeability of sandstones. In SPE Annual Technical Conference and Exhibition.

Richter, D.K., Gotte, T., Gotze, J., Neuser, R.D., 2003. Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. Mineralogy and Petrology, 79, 127–66

Robin, P.Y.F., 1978. Pressure solution at grain-to-grain contacts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 9, 1383-1389.

Royden, L., Keen, C.E., 1980. Rifting process and thermal evolution of the continental margin of Eastern Canada determined from subsidence curves. Earth and Planetary Science Letters, 51, 2, 343-361.

Rutter, E.H., 1972. The influence of interstitial water on the rheological behavior of calcite rocks. Tectonophysics, 14, 1, 13-33.

Rutter, E.H., 1976. The kinetics of rock deformation by pressure solution, Philos. T. R. Soc. Lond., 283, 203-219.

Rutter, E.H., 1983. Pressure solution in nature, theory and experiment, J. Geol. Soc. London, 140, 725-740.

- Sassen, R., Moore, C.H., Meendsen, F.C., 1987.** Distribution of hydrocarbon source potential in the Jurassic Smackover Formation. *Organic Geochemistry*, 379-383.
- Saylor, C.H., 1928.** Calcite and aragonite. *The Journal of Physical Chemistry*, 1441-1460.
- Schmidt, V., McDonald, D.A., 1979.** The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis. *Aspects of diagenesis: SEPM Special Publication*, 26, 175-207.
- Schmoker, J.W. and R.B. Halley, 1982.** Carbonate porosity versus depth ; a predictable relation for South Florida, *AAPG Bull.*, 66, 2561-2570.
- Schneider, F., Wolf, S., Faille, I., Pot, D., 2000.** A 3D basin model for hydrocarbon potential evaluation: Application to Congo Offshore. *Oil and Gas Science and Technology*, 55, 1, 3-13.
- Scholle, P.A., Bebout, D.G., Moore, C.H., 1983.** Carbonate depositional environments. *American Association of Petroleum Geologists*, 708 p.
- Scholle, P.A., Halley, R.B., 1985.** Burial diagenesis: out of sight, out of mind! *Carbonate Sedimentology and Petrology*, 135-160.
- Sibley, D.F., Blatt, H., 1976.** Intergranular pressure solution and cementation of the Tuscarora orthoquartzite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 46, 881-896.
- Simkiss, K., 1964.** The inhibitory effects of some metabolites on the precipitation of calcium carbonate from artificial and natural sea water. *Journal du Conseil*, 29, 1, 6-18.
- Sjöberg, E.L., 1978.** Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. *Stockholm Contrib. Geol.* 32, 1-96.
- Sorby, H.C., 1863.** On the direct correlation of mechanical and chemical forces, *P. R. Soc. London*, 12.
- Stevenson, G.M., Baars, D.L., 1986.** The Paradox : a pull-apart basin of Pennsylvanian age : Part IV. Southern rocky mountains. In: *Palaeotectonics and Sedimentation in the Rocky Mountain Region, United States*, AAPG Special Volumes, 513-539.
- Stumm, W., Leckie, J.O., 1970.** Phosphate exchange with sediments : ist role in the productivity of surface waters.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1970.** *Aquatic Chemistry* 3rd Ed. Wiley-Interscience, New-York.
- Tada, R., Siever, R., 1986.** Experimental knife-edge pressure solution of halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1, 29-36.
- Tada, R., Siever, R., 1989.** Pressure Solution during diagenesis, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17, 89-118.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984.** *Petroleum formation and occurrence* (2nd ed). Berlin: Springer-Verlag.

- Torgersen T. (1990).** Crustal-scale fluid transport: magnitude and mechanisms. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union*, 71, 1.
- Tucker M.E., Wright V.P., 1990.** Carbonate sedimentology. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 442 p.
- Vajdova, V., P. Baud, and T. Wong, 2004.** Compaction, dilatancy, and failure in porous carbonate rocks, *J. Geophys. Res.*, 109, B05204.
- Vajdova, V., W. Zhu, T.-M. Natalie Chen, and T.-F. Wong, 2010.** Micromechanics of brittle faulting and cataclastic flow in Tavel limestone, *J. Struct. Geol.*, 32, 1158-1169.
- Vandeginste, V., Swennen, R., Gleeson, S.A., Ellam, R. M., Osadetz, K., Roure, F., 2006.** Development of secondary porosity in the Fairholme carbonate complex (southwest Alberta, Canada). *Journal of Geochemical Exploration*, 89, 1, 394-397.
- Van Noort, R., H.J.M. Visser, and C.J. Spiers, 2008.** Influence of grain boundary structure on dissolution controlled pressure solution and retarding effects of grain boundary healing, *J. Geophys. Res.*, 113, B03201.
- Volozh, Y., Talbot, C., Ismail-Zadeh, A., 2003.** Salt structures and hydrocarbons in the Pricaspian basin. *AAPG Bulletin*, 87, 2, 313-334.
- Wallace, M.W., Holdgate, G.R., Daniels, J., Gallagher, S.J., Smith, A., 2002.** Sonic velocity, submarine canyons, and burial diagenesis in Oligocene-holocene cool-water carbonates, Gippsland basin, Southeast Australia, *AAPG Bulletin*, 86, 9, 1593-1607.
- Walter, L.M., 1983.** The dissolution kinetics of shallow water carbonate grain types: effect of mineralogy, microstructure and solution chemistry. PhD Thesis, 318 p.
- Wang, Z., Zhao, W., Zhang, S., Wang, H., Yu, Q., 2007.** Control of coupling among three major factors for formation of high-efficiency gas reservoir in Feixianguan Formation in the northeast Sichuan Basin. *Chinese Science Bulletin*, 52, 210-214.
- Wanless, H.R., 1979.** Limestone response to stress; pressure solution and dolomitization, *Journal of Sedimentary Petrology*, 49, 2, 437-462.
- Weyl P.K. (1959)** Pressure solution and the force of crystallization – a phenomenological theory. *J. Geophys. Res.* 69, 2001-2025.
- Wilhelmi, B., Somerton, W., 1967.** Simultaneous measurement of pore and elastic properties of rocks under triaxial stress conditions. *Old SPE Journal*, 7, 3, 283-294.
- Wood J.R. and Hewett T.A. (1984).** Reservoir diagenesis and convective fluid flow. In *Clastic Diagenesis*, ed. D.A. McDonald, RC Surdam. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Mem.*, 37, 3-13.
- Wood J.R. and Surdam R.C. (1979).** Application of convective – diffusive models to diagenetic processes, *Spec. Publ. Soc. Econ. Paleontol. Mineral.*, 26, 243-250.

Worden R.H., and Burley S.D. 2003. Sandstone Diagenesis: the evolution of sand to stone. Sandstone Diagenesis: Recent and Ancient, 1-44.

Wray, J.L., Daniels, F., 1957. Precipitation of calcite and aragonite. American Chemical Society Journal, 79, 2031-2034.

Xie, S.Y., J.F. Shao, and W.Y. Xu, 2011. Influences of chemical degradation on mechanical behaviour of a limestone, Int. J. Rock Mech. Min., 48, 741-747.

Yuan, Y., Zhu, W., Mi, L., Zhang, G., Hu, S., He, L., (2009). “Uniform geothermal gradient” and heat flow in the Qiongdongnan and Pearl River Mouth Basins of the South China Sea. Marine and Petroleum Geology, 26, 7, 1152-1162.

Zeller, E.J., Wray, J., 1956. Factors influencing precipitation of calcium carbonate. Bulletin of AAPG, 40, 140-152.

Zhang, X., Salemans, J., Peach, C.J., Spiers, C.J., 2002. Compaction experiments on wet calcite powder at room temperature; evidence for operation of intergranular pressure solution, in Deformation mechanisms, rheology and tectonics; current status and future perspectives. Geological Society Special Publications, 200, edited by S. de Meer, R. Drury Martyn, J.H.P. de Bresser and M. Pennock Gill, pp. 29-39, Geological Society of London, London, United Kingdom.

Zhang, X., Spiers, C.J., Peach, C.J., 2010. Compaction creep of wet granular calcite: an experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 24, 5681-5691.

Zhang, X., and C.J. Spiers, 2005a. Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry, Int. J. Rock Mech. Min., 42, 950-960.

Zhang, X., and C.J. Spiers, 2005b. Effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite : an experimental study, Geochim. Cosmochim. Ac., 69, 5681-5691.

Zhong S. and Mucci, A., 1989. Calcite and aragonite precipitation from sea water solutions of various salinities: precipitation rates and overgrowth compositions. Chem. Geol 78. 283-299.

Zhu, W., David, C., Wong, T.F., 1995. Network modeling of permeability evolution during cementation and hot isostatic pressing. Journal of Geophysical Research, 100, 15, 451-464.

Zinszner, B., Pellerin, F.M., 2007. A Geoscientist’s guide to petrophysics. Paris, Editions Technip.

Zubtsov, S., F. Renard, J.P. Gratier, R. Guiguet, D.K. Dysthe, and V. Traskine, 2004. Experimental pressure solution compaction of synthetic halite / calcite aggregates, Tectonophysics, 385, 45-57.

Zubstov, S., Renard, F., Gratier, J.P., Dysthe, D.K., Traskine, V., 2005. Single-contact pressure solution creep on calcite monocrystals, in Deformation mechanisms, rheology and tectonics ; from minerals to the lithosphere, Geological Society Special Publications, 243,

edited by D. Gapais, J.P. Brun, P.R. Cobbold, pp.81-95, Geological Society of London, London, United Kingdom.