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

École Doctorale : RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)
Laboratoire G2R (Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques)

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de l'**I**nstitut **N**ational **P**olytechnique de **L**orraine
Spécialité : *Géosciences*

par

Stéphane RENARD

Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonatés.

Soutenance publique le 04 juin 2010

Membres du jury :

Rapporteurs :	**M.**	John LUDDEN	Executive Director, BGS, Nottingham, Royaume-Uni
	M.	Jacques SCHOTT	Directeur de recherche CNRS, LMTG, Toulouse
Directeurs de Thèse :	**M.**	Jacques PIRONON	Directeur de recherche CNRS, G2R, Nancy Université
	M.	Jérôme STERPENICH	Maître de conférences, G2R, Nancy Université
Examinateurs :	**M.**	Vincent LAGNEAU	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau
	M.	Mohamed AZAROUAL	Docteur Ingénieur, BRGM, Orléans
	Mme.	Nathalie THYBAUD	Docteur Ingénieur, ADEME, Angers
Membre invité :	**M.**	Marc LESCANNE	Ingénieur TOTAL, TOTAL-CSTJF, Pau

Remerciements

Mais ?!? Ca y est ? C'est bouclé ? Naaaaaaaaann !!

Voilà, moi qui croyais ne jamais en voir le bout … La chose est faite ! Ainsi, voici le résultat de mon aventure qui a duré trois ans et quelques, faite de surprises, bonnes ou mauvaises, mais malgré tout de bonne humeur ! Bien sûr cette histoire n'aurait pu s'écrire sans l'aide de nombreuses personnes.

Je commencerai donc par remercier Jacques Pironon et Jérôme Sterpenich pour m'avoir intégré au sein de ce laboratoire au travers de plusieurs sujets de recherche : un premier projet labo en deuxième année de l'E.N.S.G., puis un projet de master et enfin comme si ça ne suffisait pas, ce travail de thèse. Je me souviens encore du premier jour où je vous ai rencontrés, il y a maintenant 6 ans et que je vous ai dit : « moi, je veux stocker le CO_2 ! » Une idée fixe qui vous a surpris, mais à laquelle vous avez donné sa chance, pour enfin aboutir à quelque chose de construit ! Je remercie par la même occasion Michel Cathelineau en tant que directeur du laboratoire G2R pour m'avoir accepté au sein de son unité.

Je remercie Marc Lescanne (TOTAL) pour avoir accepté de co-financer ce projet de recherche en partenariat avec l'ADEME. On sait en effet que les chercheurs ont de l'or plein la tête (à ce qu'il paraît !), mais pas les poches. L'argent ne va pas sans Pierre Schumacher, la case « Banque » du CREGU, qui a géré les fonds avec une dextérité de maître et m'a facilité les démarches bien des fois.

Je suis particulièrement reconnaissant à Jacques Schott et John Ludden pour avoir accepté de prendre du temps afin de juger ce travail en tant que rapporteurs. Merci aussi à Vincent Lagneau, Mohamed Azaroual et Nathalie Thybaud pour accepter d'être les examinateurs de ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide scientifique durant la thèse : Vincent Lagneau pour les simulations sous CHESS, Jean-Noël Jaubert ainsi que Eric Favre et Daniel Roizard pour les divers apports sur la thermodynamique des phases (biblio, conseils,…), Laurent Richard pour les bases de données et cours sur la thermodynamique des solides, Régine Ruck et ses argiles, Pierre Chiquet (TOTAL) pour s'être tiré les cheveux sur

mes simulations tordues, Marc Lescanne, Jean-Pierre Girard, et tous les personnes de TOTAL que j'aurais oublié, pour avoir essayé de déchiffrer mes articles et mon manuscrit de thèse ainsi que tous les autres personnes de l'équipe du pilote de Lacq pour avoir participé dans les discussions d'avancement du travail. Je remercie aussi Nathalie Thybaud (ADEME) pour avoir suivi mon travail de thèse tout au long de son déroulement

Un grand merci au grand Aurélien Randiiiiiiiichhh, le magicien du laboratoire Haute – Pression : toutes ces heures passées tous les deux en tête à tête devant une ligne à gaz à se raconter nos vies et tout le reste (rastafariiide !)

Je remercie aussi le Grand Pat Lagrange, le pro du pdf et des fournitures, Rolandzenegger et son netserver 5412369, ses breloques et ses blagues, les « miss » du Rez-de Chaussée (Marie-Odille, Laurence, et Christine), pour leurs différents apports logistique. Un grand merci aussi à Anne-Sylvie André pour avoir sauvé un pauvre petit thésard en perdition quand mon ordi m'a lâché deux jours avant de déposer (Eh oui, méfiez-vous et faites des sauvegardes sur d'autres supports, ca peut arriver !)

J'ai failli oublier mes colocs de bureau : MCC (Marie-Camille Caumon) pour tous ses conseils scientifiques et personnels (qui me serviront bien prochainement !) et nos moments de pipletage « féminin » selon les matchos, Antonin Richard dit l'Autiste Redding (demandez-lui donc pourquoi, mais pas quand il est scotché devant son écran, sinon vous pourrez toujours attendre !) ou le bobo écolo.

Je n'oublierai pas Apo Miss Bio, qui m'a pas mal soutenu sur la fin, la clique des thésards et potes fous furieux du G2R (Stef, tante Suzie, le chinois, Jobi-Joba, Fil le psychopathe, WAB le black Mamba, Mat l'artiste fou, Bigouds le freerider, Junying (« oh non 5 cinq ans Stéphane »), la grande folle mercadier, les kazaks, John Levrette (Fonzie), Vanina Sky, Titi, Phuc, les organiciens (qui font de la musique avec des molécules si j'ai bien compris), tous les gens du RU (Demeurich, …), les potes nancéens de toujours (Lise, Choubi et son roumain, Julie B(obo)., Villeneuve & Villenette, …) avec qui je me suis bien marré ! N'oublions pas au passage les concepteurs de Starcraft, Trackmania Nation, CS et le réseau du labo (chuuut !)

Je ne peux pas parler de remerciements sans parler de mon co-prèz GM : Bhast : dont je connais la vie au quotidien (et lui de même pour moi : merci MSN). Hé b'hast ! Groooos Skiiiiiii !!! Ainsi que mon co-méfaiteur du laboratoire : Jj (je te bisoute partout ma poule !)

Je remercie bien évidement ma mère ainsi que mon père sans qui je serai ailleurs mais certainement pas là en train d'écrire cette préface (certes un peu longue, mais j'y peux rien !)

Et je n'oublierai pas ma freebord, mes rollers, mes skis, mon snowboard, les X-Games, le mondial du snow, … et tout ce qui glisse sous les pieeeeeds (pas les bananes), la team freebord France, Arnaud Bling, Fred l'homme fashion (pire que moi !), Antoine, et tous les autres !, ma zik qui m'ont permis de décompresser bien des fois !

Enfin, non je ne l'ai pas oubliée : Je remercie ma future petite femme qui me supporte depuis maintenant 8 ans mais qui visiblement en redemande. Merci de m'avoir supporté, bichonné, câliné pendant tout ce temps et surtout pendant ces derniers mois où je suis devenu bien souvent insupportable !

A Claire, l’amour de ma vie. Pour tout ce que tu es et seras.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS **3**

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE **15**

I.1. LES GAZ ATMOSPHÉRIQUES 15
I.1.1. L'argon *15*
I.1.2. L'eau *15*
I.1.3. Le dioxyde de carbone *16*
I.1.4. Les autres gaz atmosphériques *17*
I.1.4.a. Méthane (CH_4) 17
I.1.4.b. Les oxydes d'azote (NOx) 18
I.1.4.c. L'ozone (O_3) 18
I.1.4.d. Halocarbures 18
I.1.4.e. Le dioxyde de soufre 19
I.2. IMPACT SUR LE RÉCHAUFFEMENT CLIMATIQUE 20
I.2.1. Etat des recherches sur l'évolution climatique *20*
I.3. LE STOCKAGE DU DIOXYDE DE CARBONE 22
I.3.1. Secteurs visés par le captage et stockage géologique *22*
I.3.2. Les différents types de stockage et de valorisation du CO_2. ..... *23*
I.3.3. Le stockage géologique *24*
I.3.3.a. Généralités 24
I.3.3.b. Les différents types de piégeage 25
I.3.3.c. Les différents types de stockage (Bachu, 2000) 26
I.3.3.d. Les sites pilotes 28
I.4. LE CAPTAGE DU DIOXYDE DE CARBONE (WHITE ET AL., 2005 ; GIEC REPORT, 2005) 29
I.4.1. Les différents types de captage *29*
I.4.2. Fluides issus des procédés de captage *31*
I.5. OBJECTIFS DE LA THÈSE 33
I.5.1. But de l'étude *33*
I.5.2. Partenaires *33*

II. ETAT DES CONNAISSANCES **35**

II.1. PROPRIÉTÉS DES CORPS PURS 35
II.2. PROPRIÉTÉS DES SYSTÈMES BINAIRES DES COMPOSANTS CH, C, CO_2, N_2, H_2S 36
II.3. SOLUBILITÉS DES GAZ DANS L'EAU 37
II.3.1.a. Solubilités dans l'eau pure 39
II.3.1.a.i. Solubilité comparée des gaz à température et pression standard 39
II.3.1.a.ii. Solubilité des gaz à températures et pressions variables 40
II.3.1.b. Solubilités des corps dans un fluide aqueux salé 42
II.3.1.b.i. Action du sel sur le type de gaz 42
II.3.1.b.ii. Dépendance du "salting out effect" au type d'ions 43
II.3.1.c. Cas particulier du système SO_2-H_2O 44
II.3.2. Solubilités des gaz : systèmes et plages de valeurs expérimentales connues *46*
II.4. SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS EN PHASE AQUEUSE 49
II.4.1. Spéciation du CO_2 dans la phase aqueuse *49*
II.4.2. Spéciation des espèces soufrées en phase aqueuse *50*
II.4.3. Spéciation des espèces azotée en phase aqueuse *51*
II.5. ETUDES CONCERNANT LA RÉACTIVITÉ DES ROCHES FACE À L'INJECTION DE CO_2 52

III. LE SITE DE ROUSSE **55**

III.1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE 55
III.2. ARTICLE 1 : GEOLOGICAL STORAGE OF CO_2 IN THE ROUSSE RESERVOIR (FRANCE). PART 1: RECONSTRUCTION OF GEOCHEMICAL HISTORY FROM MINERALOGY AND FLUID ANALYSIS IN RESERVOIR AND CAPROCK. 56

IV. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAL, ANALYTIQUE ET NUMÉRIQUE **95**

IV.1. SYSTÈMES ÉTUDIÉS 95
IV.1.1. Les gaz étudiés *95*
IV.1.2. La phase aqueuse *95*

IV.1.3. Les échantillons solides ... *96*
IV.1.3.a. Choix des échantillons ... 96
IV.1.3.b. Choix des roches ... 96
IV.1.3.b.i. Echantillons synthétiques : choix des minéraux ... 96
IV.1.3.b.ii. Confection des échantillons solides ... 97
IV.2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ... 98
IV.3. TECHNIQUES ET APPAREILLAGES EXPÉRIMENTAUX ... 99
IV.3.1. Réacteurs ... *99*
IV.3.1.a. Présentation du matériel utilisé ... 99
IV.3.1.b. Préparation des capsules en or ... 100
IV.3.1.c. Chargement des capsules en or ... 101
IV.3.1.c.i. Solide et liquide ... 101
IV.3.1.c.ii. Gaz ... 101
IV.3.1.d. Ouverture des capsules ... 104
IV.3.1.d.i. Collecte des gaz en sortie d'expérimentation ... 105
IV.3.1.d.ii. Collecte des phases liquide et solide contenues dans la capsule ... 105
IV.4. APPAREILLAGE ET TECHNIQUES ANALYTIQUES ... 106
IV.4.1. Appareillage utilisé pour la caractérisation des roches ... *106*
IV.4.1.a. Diffraction des rayons X ... 106
IV.4.1.a.i. Principe de fonctionnement ... 106
IV.4.1.a.ii. Matériel utilisé ... 106
IV.4.1.b. Microscopes et microsonde électroniques ... 107
IV.4.1.b.i. Microscope électronique à balayage ... 107
IV.4.1.b.ii. Microsonde électronique ... 108
IV.4.1.b.iii. Microscope électronique en transmission ... 110
IV.4.1.c. Analyses en roche totale (Carignan et al., 2001) ... 111
IV.4.1.c.i. ICP-ES et ICP-MS ... 111
IV.4.1.c.ii. Dosages par chimie classique ... 112
IV.4.1.d. Cathodoluminescence ... 112
IV.4.1.d.i. Principe et utilisation ... 112
IV.4.1.d.ii. Matériel disponible au laboratoire G2R ... 113
IV.4.2. Appareillage utilisé pour la caractérisation des fluides ... *113*
IV.4.2.a. ICP-ES et ICP-MS ... 113
IV.4.2.a.i. Utilisation ... 113
IV.4.2.a.ii. Mode de préparation des échantillons ... 113
IV.4.2.b. Raman ... 114
IV.4.2.b.i. Principe : ... 114
IV.4.2.b.ii. Utilisation : ... 114
IV.4.2.b.iii. Matériel présent au laboratoire ... 115
IV.4.3. Analyse des gaz ... *115*
IV.4.4. Analyse des solides ... *116*
IV.4.4.a. Analyse de l'assemblage minéralogique : Interprétation des cartographies X issues de l'analyse en MSE. 116
IV.4.4.b. Analyses de la composition globale ... 117
IV.4.4.b.i. Composition globale initiale ... 118
IV.4.4.b.ii. Quantification de la réactivité ... 118
IV.4.5. Analyse de la fraction argileuse ... *118*
IV.4.5.a. Rappel sur la minéralogie des argiles ... 118
IV.4.5.b. Reconnaissance des argiles ... 121
IV.4.5.b.i. Préparation des échantillons ... 121
IV.4.5.b.ii. Analyse spectroscopique en DRX ... 122
IV.4.5.b.iii. Analyse au MET ... 123
IV.4.6. Analyse des inclusions fluides ... *124*
IV.4.6.a. Rappel sur les inclusions fluides (Roedder, 1984) ... 124
IV.4.6.b. Méthode des inclusions fluides synthétiques ... 126
IV.4.6.b.i. Présentation ... 126
IV.4.6.b.ii. Protocole de préparation (Figure 41) ... 127
IV.4.6.c. Méthodes d'analyse des inclusions fluides synthétiques ... 128
IV.4.6.c.i. Analyse en microthermométrie ... 129
IV.4.6.c.ii. Analyse en microscopie Raman ... 130
IV.5. PROTOCOLE DE SIMULATION ... 132
IV.5.1. Paramètres généraux ... *132*
IV.5.2. Gaz ... *132*
IV.5.3. Solides ... *133*
IV.5.4. Paramètres spécifiques à chaque type de roche ... *133*
IV.5.4.a. Roche réservoir ... 133

IV.5.4.b. Roche couverture 134

V. RÉSULTATS ET DISCUSSION SPÉCIFIQUE À CHAQUE SYSTÈME 135

V.1. COMPORTEMENT DU SYSTÈME EAU / GAZ / ROCHE EN PRÉSENCE DE N_2 135
V.1.1. Matériel et paramètres utilisés 135
V.1.2. Résultats 136
V.1.2.a. phase aqueuse 136
V.1.2.b. Solides 138
V.1.2.b.i. Assemblage synthétique dolomite - pyrite 138
V.1.2.b.ii. Assemblage synthétique calcite - muscovite 139
V.1.2.b.iii. Roche réservoir 140
V.1.2.b.iv. Roche Couverture 143
V.1.3. Discussion 146
V.1.3.a. Mécanismes réactionnels 146
V.1.3.b. Analyse quantitative 150
V.1.3.b.i. Mode de calcul du bilan de masse 150
V.1.3.b.ii. Résultats 151
V.2. COMPORTEMENT DU SYSTÈME EAU / GAZ / ROCHE EN PRÉSENCE DE CO_2 153
V.2.1. Matériel utilisé 153
V.2.2. Résultats 154
V.2.2.a. Assemblage synthétique dolomite et pyrite (S1) 154
V.2.2.a.i. Phase aqueuse 154
V.2.2.a.ii. Solides 155
V.2.2.b. Assemblage synthétique calcite et muscovite (S2) 156
V.2.2.b.i. Phase aqueuse 156
V.2.2.b.ii. Solides 157
V.2.2.c. Roche Réservoir 159
V.2.2.d. Roche Couverture 159
V.2.2.d.i. Phase aqueuse 159
V.2.2.d.ii. Solides 160
V.2.3. Discussion 163
V.2.3.a. Mécanismes réactionnels 163
V.2.3.b. Analyse quantitative de la réactivité des roches 165
V.2.3.b.i. Mode de calcul 165
V.2.3.b.ii. Résultats 167
V.2.4. Evolution des simulations géochimiques 169
V.2.4.a. Roche couverture 169
V.2.4.a.i. Evolution de la simulation 169
V.2.4.a.ii. Comparaison de la simulation aux résultats expérimentaux 170
V.2.5. Analyse comparative de la réactivité des roches de réservoir et couverture 171
V.3. COMPORTEMENT DU SO_2 EN CONDITIONS DE STOCKAGE GÉOLOGIQUE 172
V.3.1. Matériel utilisé 172
V.3.2. Résultats 174
V.3.2.a. Système SO_2 gaz seul 174
V.3.2.b. Système $SO_2 – H_2O – NaCl$ 174
V.3.2.c. Système Calcite $– SO_2 – H_2O – NaCl$. 177
V.3.2.c.i. Gaz et phase aqueuse liquide 177
V.3.2.c.ii. Solides 180
V.3.2.d. Système dolomite - pyrite $– SO_2 – H_2O – NaCl$ 182
V.3.2.d.i. Gaz et phase aqueuse liquide 182
V.3.2.d.ii. Solides 185
V.3.2.e. Système Calcite – muscovite $– SO_2 – H_2O – NaCl$ 187
V.3.2.e.i. Gaz et phase aqueuse liquide 187
V.3.2.e.ii. Solides 190
V.3.2.f. Système roche réservoir $– SO_2 – H_2O – NaCl$ 193
V.3.2.f.i. Gaz et phase aqueuse liquide 193
V.3.2.f.ii. Solides 195
V.3.2.g. Système roche couverture $– SO_2 – H_2O – NaCl$. 199
V.3.2.g.i. Gaz et phase aqueuse liquide 199
V.3.2.g.ii. Solides 202
V.3.3. Discussion 204
V.3.3.a. Mécanismes réactionnels 204
V.3.3.a.i. Réactivité du dioxyde de soufre avec la phase aqueuse 204
V.3.3.a.ii. Réactivité induite du SO_2 sur les solides 210
V.3.3.a.iii. Comportement du dioxyde de carbone issu de la réactivité minérale 214
V.3.3.b. Approche quantitative 216

V.3.3.b.i. Mode de calcul ... 216
V.3.3.b.ii. Résultats ... 218
V.3.4. Evolution des simulations géochimiques ... 221
V.3.4.a. Roche réservoir ... 221
V.3.4.a.i. Evolution de la simulation ... 221
V.3.4.a.ii. Comparaison avec les résultats expérimentaux ... 222
V.3.4.b. Roche Couverture ... 224
V.3.4.b.i. Evolution de la simulation ... 224
V.3.4.b.ii. Comparaison avec l'expérimentation ... 225
V.4. COMPORTEMENT DU MONOXYDE D'AZOTE (NO) EN CONDITIONS DE STOCKAGE GÉOLOGIQUE ... 227
V.4.1. Matériel utilisé ... 227
V.4.2. Résultats ... 228
V.4.2.a. Système NO gaz ... 228
V.4.2.b. Système NO-H_2O-NaCl ... 229
V.4.2.c. Système dolomite et pyrite / eau + NaCl / NO ... 232
V.4.2.c.i. Gaz et phase aqueuse ... 232
V.4.2.c.ii. Solides ... 234
V.4.2.d. Système calcite et muscovite ... 235
V.4.2.d.i. Gaz et phase aqueuse ... 235
V.4.2.d.ii. Solides ... 237
V.4.2.e. Roche réservoir ... 239
V.4.2.e.i. Gaz et phase aqueuse ... 239
V.4.2.e.ii. Solides ... 242
V.4.2.f. Roche couverture ... 247
V.4.2.f.i. Gaz et phase aqueuse liquide ... 247
V.4.2.f.ii. Solides ... 249
V.4.3. Discussion ... 254
V.4.3.a. Mécanismes réactionnels ... 254
V.4.3.a.i. Réactivité intrinsèque du monoxyde d'azote ... 254
V.4.3.a.ii. Réactivité du monoxyde d'azote en présence d'eau ... 255
V.4.3.a.iii. Réactivité du monoxyde d'azote en présence d'eau et de solides ... 256
V.4.3.b. Analyse quantitative de la phase expérimentale ... 263
V.4.3.b.i. Mode de calcul ... 263
V.4.3.b.ii. Résultats ... 266
V.5. COMPORTEMENT DU MÉLANGE DE GAZ EN CONDITIONS DE STOCKAGE GÉOLOGIQUE ... 269
V.5.1. Matériel utilisé ... 269
V.5.2. Résultats ... 270
V.5.2.a. Système dolomite et pyrite ... 270
V.5.2.a.i. Gaz et phase aqueuse liquide ... 270
V.5.2.a.ii. Solides : ... 272
V.5.2.b. Système calcite et muscovite ... 274
V.5.2.b.i. Gaz et phase aqueuse liquide ... 274
V.5.2.b.ii. Solides ... 275
V.5.2.c. ARTICLE 2 (Roche réservoir) : Geochemical study of the rock reactivity in a geological storage of CO_2: implications of co-injected gases ... 277
V.5.2.d. Roche Couverture ... 313
V.5.2.d.i. Gaz ... 313
V.5.2.d.ii. Phase aqueuse ... 314
V.5.2.d.iii. Solides ... 314
V.5.3. Discussion ... 320
V.5.3.a. Mécanismes réactionnels ... 320
V.5.3.b. Analyse quantitative ... 325
V.5.3.b.i. Mode opératoire ... 325
V.5.3.b.ii. Résultats ... 328
V.5.4. Evolution des simulations géochimiques ... 331
V.5.4.a. Roche couverture ... 331
V.5.4.a.i. Evolution de la simulation ... 331
V.5.4.a.ii. Comparaison de la simulation aux résultats expérimentaux ... 332

VI. DISCUSSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS ... 335

VI.1. CHOIX DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX ... 335
VI.2. RÉACTIVITÉ SPÉCIFIQUE DU N_2, CO_2, NO, O_2 ET SO_2 DANS LES SYSTÈMES ROCHE CARBONATÉE-EAU SALÉE-H_2O. ... 337
VI.2.1. Implication de l'injection d'un gaz inerte. Exemple de l'azote (N_2) ... 337
VI.2.2. Implications de l'injection du dioxyde de carbone (CO_2) ... 338
VI.2.3. Implication de l'injection de dioxygène (O_2) ... 339

VI.2.4. Implications de l'injection de monoxyde d'azote (NO) *343*
VI.2.5. Implications de l'injection de dioxyde de soufre (SO_2) *348*
VI.2.6. Analyse comparative de la réactivité du CO_2 et des gaz annexes en tant que gaz purs *351*
VI.3. IMPLICATIONS DE L'INJECTION D'UN MÉLANGE DE GAZ SUR LES ROCHES CARBONATÉES D'UN SITE DE STOCKAGE : EXEMPLE DU MÉLANGE DE GAZ CO_2 / N_2 / AR / O_2 / SO_2 353
VI.4. RECOMMANDATIONS DANS LE CAS D'INJECTION DE CO_2 ET DE GAZ ANNEXES ISSUS D'UN PROCÉDÉ D'OXYCOMBUSTION 354
VI.4.1. Oxygène *357*
VI.4.2. Dioxyde de soufre *358*
VI.4.3. Monoxyde d'azote *359*
VII. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 361
VII.1. RÉACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE 361
VII.2. IMPLICATIONS POUR LES ROCHES DU SITE DE STOCKAGE 363
VII.3. PERSPECTIVES 365
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE 367
ANNEXES 384
LISTE DES FIGURES 388
LISTE DES TABLEAUX 405
RÉSUMÉ 413
ABSTRACT 413

I. Introduction générale

I.1. Les gaz atmosphériques

L'atmosphère se compose principalement de diazote (78 %) et de dioxygène (21%). Le dernier pourcent regroupe un grand nombre de composés différents tels que l'argon, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'ozone, les oxydes d'azote et de soufre, etc … Malgré leur faible proportion, certains possèdent un pouvoir non négligeable sur la biosphère, notamment du point de vue de l'effet de serre. Ce paragraphe décrit les principaux gaz et les principales sources.

I.1.1. L'argon

L'argon est le troisième constituant en importance de l'atmosphère, représentant quasiment 1 vol %. C'est un composant chimiquement inerte qui n'intervient pas dans l'effet de serre et n'est connu que sous sa forme monoatomique à la surface de la planète. Plus dense que l'oxygène et l'azote, il a tendance à se concentrer dans les lieux où les flux d'air sont réduits (caves par exemple) et peut présenter des dangers d'asphixie en remplaçant progressivement l'oxygène de l'air. Celui-ci est stocké à la limite entre manteau externe et interne de la Terre et est progressivement transporté à la surface de la planète par les mouvements de convection internes. Il diffuse dans l'atmosphère essentiellement au niveau des zones volcaniques (Ballentine, 2007).

I.1.2. L'eau

L'eau est le principal composant secondaire de l'atmosphère avec une concentration de l'ordre de 0,3 %. L'eau est présente sous forme gazeuse (responsable du degré d'hygrométrie de l'air) ou condensée (nuages). Sa teneur est variable mais est très vite régulée par des effets de variation de température qui vont induire une évaporation au niveau des océans ou une condensation sous forme de pluie. Son temps de résidence dans l'atmosphère est estimé à une semaine. L'activité humaine a une influence peu connue et considérée comme négligeable sur ce gaz. En effet les émissions annuelles représentent moins de un pourcent de l'évaporation naturelle en un jour (GIEC, 2007).

I.1.3. Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone possède une concentration atmosphérique de 0.038 % soit 387 ppmv, mesurée en 2007. Son temps de résidence au sein de l'atmosphère est bien supérieur à celui de l'eau puisqu'il équivaut à un siècle. Sa teneur n'est donc pas instantanément régulée. Des mesures effectuées sur des couches de glace en antarctique montrent que sa concentration a varié de façon cyclique entre 200 et 300 ppmv dans les 400 derniers 1000 ans (Figure 1 - Petit et al., 1999). On remarque que cette concentration a anormalement doublé depuis la première révolution industrielle.

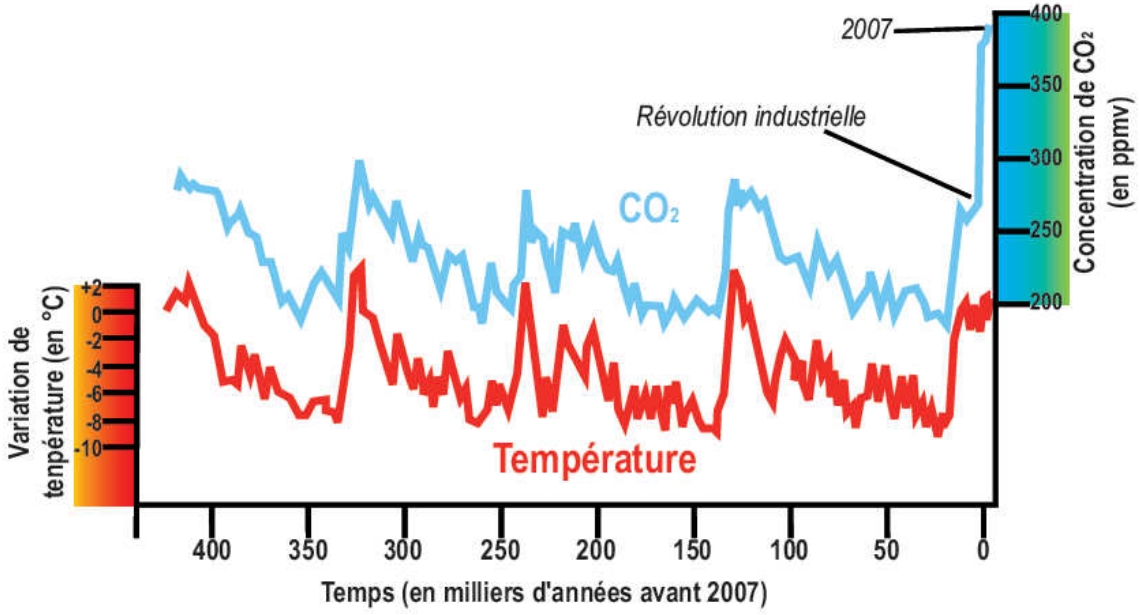


Figure 1 : Evolution de la concentration atmosphérique de CO_2 (en ppmv) et de la variation de la température moyenne du globe (en °C) au cours des 420 000 dernières années. Les données proviennent de mesures effectuées sur des carottes de glace prélevées près de la station russe de Vostok en Antarctique (Petit et al., 1999).

La teneur du CO_2 est en partie contrôlée par des phénomènes naturels tels que la photosynthèse, les équilibres de dissolution du CO_2 dans les océans, la respiration des êtres vivants du sol, représentant les flux rapides (rééquilibrages inférieurs à 100 ans) ou encore des phénomènes géologiques tels que la carbonatation au fond des océans, l'érosion des roches continentales ou le volcanisme (Figure 2). Cependant au cours de ce dernier siècle des émissions supplémentaires d'origine anthropique sont apparues avec l'avènement de l'ère industrielle. La production par les différents secteurs d'activité (agriculture, déforestation,

énergie, transport, immobilier, industrie, déchets) à travers le monde est actuellement source de 7,1 GtC/an (Figure 2), soit 26 Gt CO_2 /an. Seulement 54 % sont repris dans le cycle du carbone (végétation, dissolution dans les océans). Les flux naturels n'étant pas assez rapides, le reste s'accumule dans l'atmosphère, induisant une hausse moyenne de 0,5 % de la masse totale de carbone atmosphérique chaque année (Figure 2).

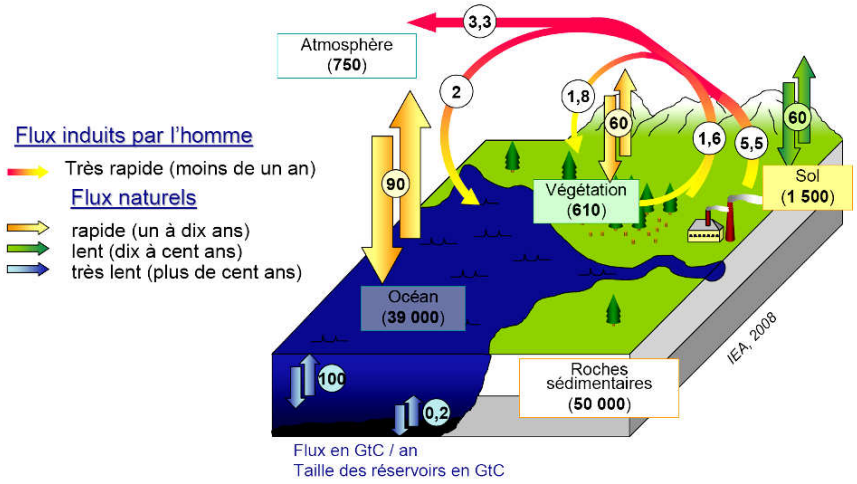


Figure 2 : Cycle du carbone complet (biologique et géologique) englobant les émissions anthropiques (Sarmiento et Gruber, 2002 ; GIEC, 2007). Les boîtes représentent la taille moyenne des réservoirs de carbone avant l'ère industrielle exprimée en gigatonnes de carbone (GtC). Les flèches rouges correspondent aux flux induits par l'activité humaine. Elles montrent l'existence d'un déséquilibre à l'origine d'une accumulation de 3,3 GtC/an dans l'atmosphère.

Les modèles développés par le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) prédisent une hausse de 25 à 90 % des émissions totales de GES d'ici à 2030 avec l'émergence des pays nouvellement développés (Chine, Inde, …). Ceci équivaudrait alors à une concentration comprise entre 550 ppm et 1000 ppm d'ici 2100, facteur d'une hausse de température de 1,5 à 6°C (SRES, 2000).

I.1.4. Les autres gaz atmosphériques

I.1.4.a. Méthane (CH_4)

Le méthane présente une concentration de 1,8 ppmv dans l'atmosphère. Il est naturellement issu de la décomposition en conditions anoxiques de composés organiques

comme dans les fonds vaseux ou dans un sol marécageux. C'est un gaz qui est rapidement dégradé par oxydation en CO_2, son temps de résidence atmosphérique étant de seulement 12 ans. Cependant, l'activité humaine contribue à son augmentation dans l'atmosphère par la combustion de la matière organique (combustion de bois en zone tropicale), l'élevage ovin et bovin (la fermentation stomacale de ces animaux provoque la production de méthane relâché dans l'atmosphère), les cultures (notamment la culture du riz réalisée en zones très humides), les décharges sauvages, ainsi que les fuites issues de l'exploitation pétrolière et gazière.

I.1.4.b. Les oxydes d'azote (NOx)

Les oxydes d'azote sont présents dans l'atmosphère avec une concentration de 0,3 ppmv très inférieure aux gaz présentés précédemment. Ils possèdent un temps de résidence atmosphérique équivalent au CO_2 et sont produits naturellement à partir des zones humides comme les marécages. Cependant la majeure partie présente dans l'atmosphère est due aux activités anthropiques comme l'utilisation des engrais azotés en agriculture, certains procédés chimiques, ou encore le traitement des déchets. Les principaux composés sont représentés par le monoxyde d'azote (NO) le dioxyde d'azote (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O). Ces molécules peuvent se dimériser pour donner des composés plus complexes (par exemple, N_2O_3, N_2O_4). Ces gaz sont avec le SO_2 responsables des pluies acides.

I.1.4.c. L'ozone (O_3)

L'ozone est présent naturellement dans la stratosphère de atmosphère où il joue le rôle de filtre U.V. Mais il est aussi présent dans la couche troposphérique de l'atmosphère (couche de basse altitude comprise entre 0 et 10 000 m) Il est alors d'origine anthropique provenant de la combustion des énergies fossiles. Sa concentration moyenne actuelle est proche de 0,03 ppmv.

I.1.4.d. Halocarbures

Les halocarbures sont des gaz n'ayant pas d'équivalent naturel. Ils correspondent à un panel de molécules différentes dont les plus connues sont les Chlorofluorocarbones (CFC), hydrofluorocarbones (HFC), perfluorocarbones (PFC), et l'hexafluorure de soufre (SF6). Ils proviennent des fuites et de la mise en décharge des systèmes de réfrigération (climatisation et

chaîne du froid) et de certains procédés industriels (fabrication de mousses plastiques, mais aussi de composants d'ordinateurs ou de téléphones portables). La plupart de ces gaz, notamment les CFC et le SF_6 sont désormais interdits par le protocole de Montréal du 16 septembre 1987 afin de préserver la couche d'ozone.

I.1.4.e. Le dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est le principal gaz soufré présent dans l'atmosphère sous une concentration d'environ 50 ppbv. Ce gaz est naturellement issu des zones volcaniques et est naturellement stabilisé par son oxydation et son hydratation en sulfates par l'action simultanée de l'oxygène et de l'eau.

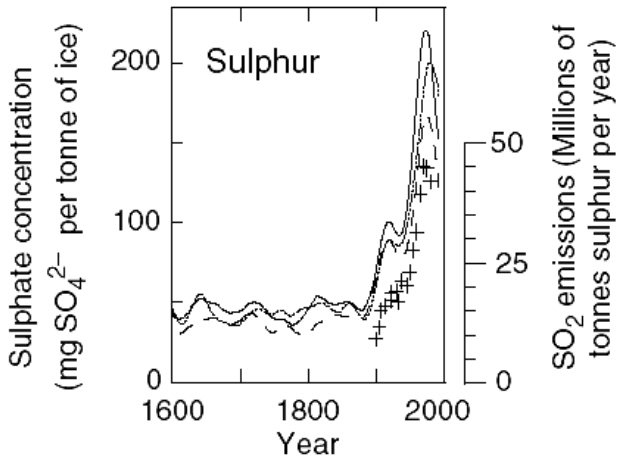


Figure 3 : Concentration en sulfates (milligrammes de SO_4 par tonne de glace ; axe vertical de gauche) dans la glace des pôles depuis 1600. L'échelle de droite donne les émissions correspondantes, en millions de tonne de souffre par an (GIEC, 2001).

Cependant, depuis le début de l'aire industrielle, son émission et donc sa concentration atmosphérique ont drastiquement augmenté (Figure 3). Les émissions anthropiques en sont la cause et sont essentiellement dues à la combustion des ressources fossiles carbonées riches en soufre, du traitement des minerais soufrés dans la production de matériaux nobles (grillage des minéraux soufrés lors de la production d'or par exemple) et des usines de pâtes et papiers. Ce gaz est très nocif pour la vie car sa transformation en acide sulfurique se produit au contact de l'eau de pluie.

I.2. Impact sur le réchauffement climatique

I.2.1. Etat des recherches sur l'évolution climatique

Le climat global à la surface de la Terre montre une élévation progressive de la température moyenne depuis plusieurs dizaines d'années (+0,6°C depuis la dernière révolution industrielle ; GIEC, 2001). Même si une grande partie est due à des phénomènes naturels (principalement représentés par l'augmentation de la radiation solaire et des concentrations en aérosols sulfatés dans l'atmosphère – Fluteau, 2003 ; GIEC, 2001) ; notamment au siècle dernier, l'augmentation des gaz à effet de serre issus de l'activité humaine semble être responsable de la majeure partie de la variation de température des cinquante dernières années (Tett et al., 1999 ; Hegerl et al., 1997 ; GIEC, 2007). Cette théorie ne fait cependant pas l'unanimité et est remise en doute par certains "climatosceptiques" (Khilyuk et Chilingar, 2006 ; Le Mouël et al., 2008).

L'effet de serre est un phénomène naturel permettant l'existence de la vie à la surface de la planète, maintenant une température moyenne autour de 15°C au lieu de -18°C. Il est dû aux gaz présents dans l'atmosphère décrits précédemment excepté l'azote et le dioxyde de soufre. Ces gaz ont le pouvoir d'absorber les rayons infrarouges issus de la surface de la planète. Leur excès dans l'atmosphère dû à l'activité humaine crée un sur – effet de serre nommé forçage radiatif, différent pour chaque gaz (Figure 4). Le dioxyde de carbone présente la plus grande valeur et est responsable d'environ 60% du sur-effet de Serre (IEA report 2009).

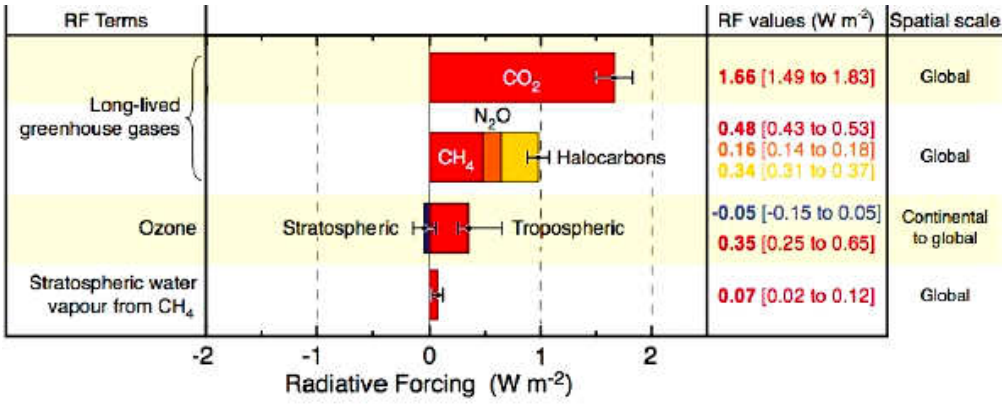


Figure 4 : forçage radiatif des gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère.

De fortes transformations climatiques à l'échelle mondiale sont prédites par les modèles (Petit, 2001) : désertification, sécheresse, hausse du niveau marin par la fonte de la calotte glacière et la dilatation des océans, hausse de la fréquence des événements météorologiques catastrophiques, hausse des maladies graves. En outre, le taux de population atteinte par ces changements brutaux est proportionnel aux degrés de réchauffement global (Parry et al., 2001). Les principaux risques sont la malaria et le manque d'eau qui risquent de toucher entre 1 milliard et 4 milliards de personnes pour une hausse de température globale de 2°C (hausse minimum attendue si les émissions sont limitées dès aujourd'hui) à 3,5°C.

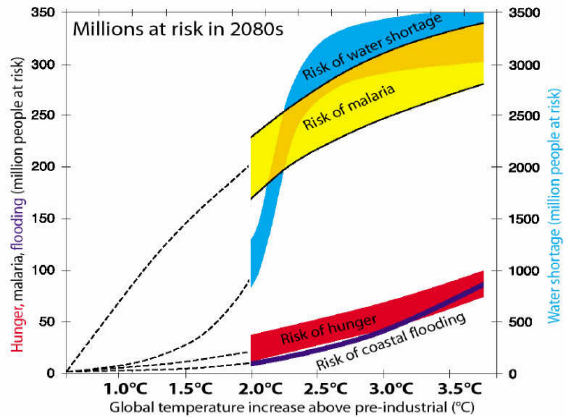


Figure 5 : Population concernée par les implications du changement climatique. Les courbes distinguent les différents dangers (Parry et al., 2001) : famine (hunger), inondation des côtes (coastal flooding), malaria, sécheresse (water shortage). La largeur des courbes est due à l'écart type autour de la moyenne, donnée par les modélisations HadCM2 (Parry et Livermore,1999 ; GIEC, 2001). Les lignes en pointillés correspondent à une stabilisation du CO_2 atmosphérique à 450 ppm et correspondent à la limite à ne pas dépasser afin de limiter les risques (GIEC, 2001).

I.3. Le stockage du dioxyde de carbone

Si les gaz anthropiques peuvent contribuer au réchauffement, leur émission vers l'atmosphère doit être limitée par un certain nombre de mesures complémentaires (Figure 7) :

- Réduction de la consommation énergétique et amélioration de l'efficacité énergétique,
- Utilisation d'énergies non émettrices de gaz à effet de serre (solaire, éolien, énergie hydraulique, géothermie, nucléaire, …),
- Réduction de l'intensité carbone de la production d'énergie à base d'énergies fossiles
- Développement des puits naturels de carbone,
- Réutilisation (valorisation) industrielle
- **Captage et stockage géologique du CO_2 (CSC).**

I.3.1. Secteurs visés par le captage et stockage géologique

Les émissions de CO_2 se répartissent par secteur d'activité (Figure 6) : production d'énergie, transports, immobilier, industrie, agriculture, foresterie et gestion des déchets. Le captage du CO_2 concerne les gros émetteurs ponctuels et concentrés en pôles, tels que le secteur industriel (cimenteries, sidérurgie, raffinage) et les centrales de production d'électricité. Une partie de l'agriculture concernant la production des engrais peut également être ajoutée à la liste des émetteurs ponctuels. Ainsi, seule la moitié des émissions est concernée par le captage / stockage du CO_2.

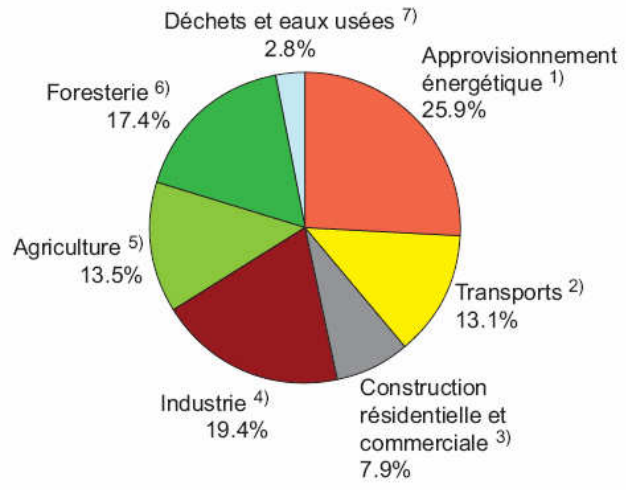


Figure 6 : répartition mondiale des émissions de gaz à effet de serre en fonction des différents secteurs d'activité (GIEC, 2007).

I.3.2. Les différents types de stockage et de valorisation du CO_2.

Quatre grands types de stockage ont été décrits et étudiés (Figure 7) : Le stockage par la biomasse, dans les océans et en couches géologiques. Le stockage biologique représente le plus simple et le moins coûteux, car il demande uniquement des infrastructures en surface et la plupart du temps il se réduit à une gestion intelligente des sols cultivés et forêts (Robert & Saugier, 2003). Cependant, ce puits de carbone est limité en volume et en temps (moins de 90 GtC sur 50 ans). Le stockage au fond des océans a été longuement étudié par les japonais (Nakashiki et al., 1996 ; Oshumi, 1995) qui n'ont que peu de possibilités de stockage géologique du fait notamment de la sismicité élevée du pays. Divers procédés ont été imaginés (création de lac de dioxyde de carbone dans les fosses océaniques, largage dispersé de CO_2 sous forme liquide / solide en profondeur,…). Cependant, ce stockage n'est plus retenu pour cause d'incertitudes trop grandes sur la stabilité du stockage (une variation de température de quelques degrés de l'océan en profondeur pourrait induire un dégagement inopiné de tout le CO_2 stocké) et de risques non négligeables sur les écosystèmes profonds mal connus (Jean-Baptiste & Ducroux, 2003). Le stockage géologique reste donc l'option la plus envisageable car la plus stable et présentant un potentiel élevé (1000 à 10000 GtC – Herzog & Golomg, 2004). De plus, on connaît de nombreux gisements de CO_2 naturels qui n'ont causé aucun accident recensé au cours de l'histoire de l'humanité hors environnement volcanique.

Les émissions de dioxyde de carbone peuvent également être réduites par une réutilisation dans des procédés industriels ou agricoles. Le recyclage industriel consiste à récupérer le CO_2 pour le réintégrer dans des chaînes de production où il est couramment utilisé (chimie, procédés, etc …). On parlera dans ce cas de valorisation. L'injection du CO_2 pour la récupération assistée de pétrole est un exemple de réutilisation sans transformation. Le CO_2 est valorisé sans ou après transformation par voie chimique (bouteilles de boisson gazeuse, gaz réfrigérants, médicaux, nettoyage, aérosols). Il est donc stocké pour un temps donné ou définitivement. Le recyclage agricole consiste à produire de la matière organique ou du gaz (méthane) à partir du CO_2 par des microorganismes (microalgues). Ce type de valorisation peut être utilisé dans la production de matières premières combustibles ou alimentaires (Azar et al., 2006).

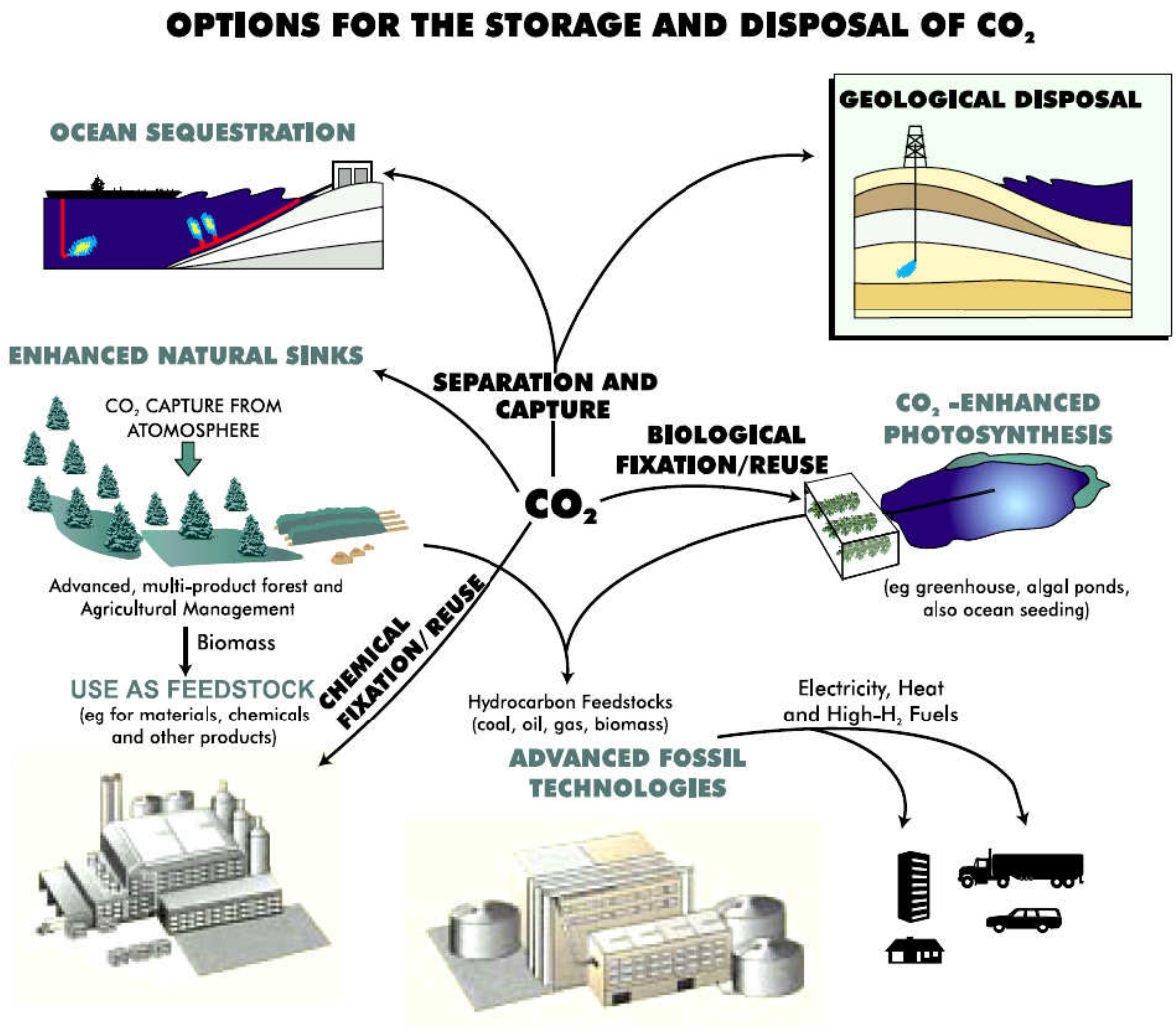


Figure 7 : les différents types de stockage du dioxyde de carbone : réutilisation industrielle et stockage (océanique, géologique et biologique – Cook et al., 2000)

I.3.3. Le stockage géologique

I.3.3.a. Généralités

Le stockage du CO_2 est aujourd'hui admis comme une des principales options pour limiter les émissions de dioxyde de carbone. La méthode consiste à piéger le gaz auprès de divers émetteurs, puis de le stocker dans des formations géologiques profondes. Les conditions minimales pour un stockage optimal correspondent aux conditions critiques du gaz (31°C et 73,4 bar). Le CO_2 acquiert un comportement spécifique, ayant une forte densité (200 à 1000 kg/m^3) et une viscosité équivalente à un gaz (Nordbotten et al., 2005 ; Shafeen et al., 2004). Ces conditions correspondent à une profondeur minimale de 800 m en considérant un gradient

géothermique classique (Holloway, 1997 – Bachu, 2000). La formation géologique d'accueil doit répondre à certains critères (Tanaka et al., 1995) : 1) Posséder une épaisseur et une surface conséquentes, 2) posséder une porosité et perméabilité non négligeables afin de stocker le maximum de gaz, 3) posséder une structure ou couche sus-jacente imperméable, empêchant le dioxyde de carbone de remonter jusqu'à la surface, 4) être assez proche des zones émettrices (quelques centaines de kilomètres au plus).

Les formations géologiques potentielles pour le stockage sont relativement bien réparties sur la surface de la planète, et de nombreux aspects technologiques nécessaires ont déjà été testés, notamment par l'industrie pétrolière et gazière. En outre, de nombreux gisements naturels ont été étudiés et prouvent que le dioxyde de carbone peut être piégé sous la surface de la Terre de façon pérenne sur plusieurs milliers d'années (Stevens et al., 2001 ; Lu et al., 2009).

I.3.3.b. Les différents types de piégeage

Une fois injecté, le CO_2 se stabilise via différents processus physico-chimiques, plus ou moins stables dans la durée du stockage (ils sont présentés dans un diagramme en Figure 9) :

- Piégeage immiscible ou structural : le CO_2 reste sous sa forme initiale. Il est uniquement piégé par la structure présente au toit du réservoir, ou par piégeage résiduel dans la porosité. Ce dernier piégeage correspond à l'emprisonnement de bulles de CO_2 déconnectées de la bulle principale par le retour de l'eau dans les pores à la fin de l'injection ou après le passage de la bulle de gaz. L'eau ayant une plus grande mouillabilité dans certaines roches, le CO_2 ne peut plus s'écouler (Figure 8 - Suekane et al., 2008).

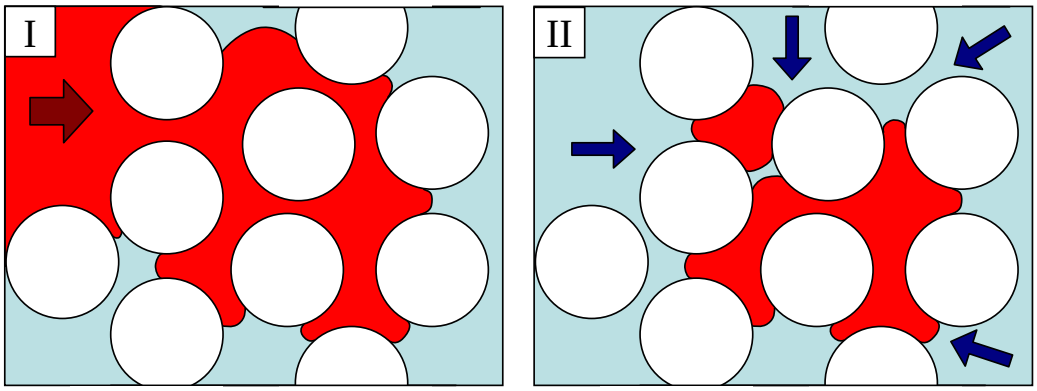


Figure 8 : Schéma simplifié présentant le concept de piégeage résiduel. (I) arrivée du gaz (rouge) lors de l'injection, (II) retour de l'eau de formation (bleu), bloquant le gaz dans les pores.

- Piégeage par solubilisation : une partie du CO_2 injecté passe sous forme dissoute dans l'eau de formation ou l'aquifère présent dans le réservoir. Ce phénomène lent est fonction des mouvements du fluide (convection, advection) et de l'accès du CO_2 à de l'eau encore non saturée. Une sécurité supplémentaire est ajoutée lorsque le CO_2 se dissout dans des eaux basiques, et qu'une partie se transforme en ions hydrogénocarbonates. Cette forme de stockage concerne 10 à 25 % du CO_2 injecté après 25 ans de stockage en cas de présence d'un aquifère (Gale, 2004).
- Piégeage par minéralisation : le CO_2 étant un gaz acide, il peut induire des réactions avec les minéraux de la roche et précipiter sous forme de carbonates lorsque de l'eau est présente dans la roche (Bachu et al., 1994 ; Rochelle et al., 1999). Les capacités de ce type de piégeage dépendent principalement des conditions thermodynamiques du réservoir, du type et de la proportion des minéraux réactifs présents dans la roche. Ce piégeage est considéré comme pérenne géologiquement.

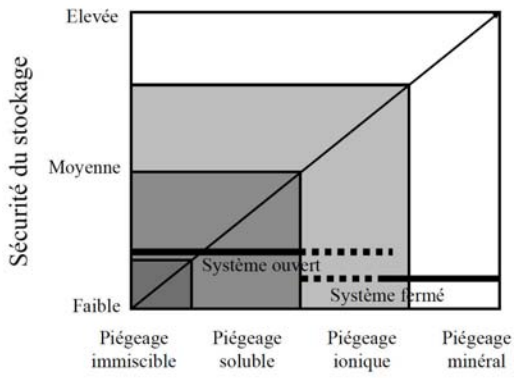


Figure 9 : Présentation conceptuelle des différents types de piégeage du dioxyde de carbone en formation géologique et leur stabilité respective (Hitchon, 1996).

I.3.3.c. Les différents types de stockage (Bachu, 2000)

Plusieurs types de formations géologiques sont concernés par le stockage géologique du CO_2 (Figure 10 –GIEC, 2007) : les gisements de pétrole et gaz épuisés, les aquifères salins profonds, les veines de charbon et les roches basiques.

Les gisements de gaz et pétrole sont de bons candidats car ils sont connus pour être étanches (Kovscek et Cakici, 2005) : ils ont conservé de l'huile ou du gaz durant des âges géologiques avant d'être exploités de nos jours. En outre, le modèle géologique est généralement bien connu. La technique est au point car l'injection de CO_2 est classiquement utilisée pour la récupération assistée. Dans ce cadre, le CO_2 est injecté dans les gisements en

fin de vie pour dissoudre l'huile et/ou baisser sa viscosité et ainsi facilitant son extraction (méthode de la récupération assistée). En plus du bénéfice de la limitation des émissions du dioxyde de carbone, cette méthode présente l'avantage de réduire les coûts de stockage par la récupération d'une partie supplémentaire de l'huile enfouie. Ces gisements présentent néanmoins des volumes limités et ne pourront suffire au stockage que les premières années.

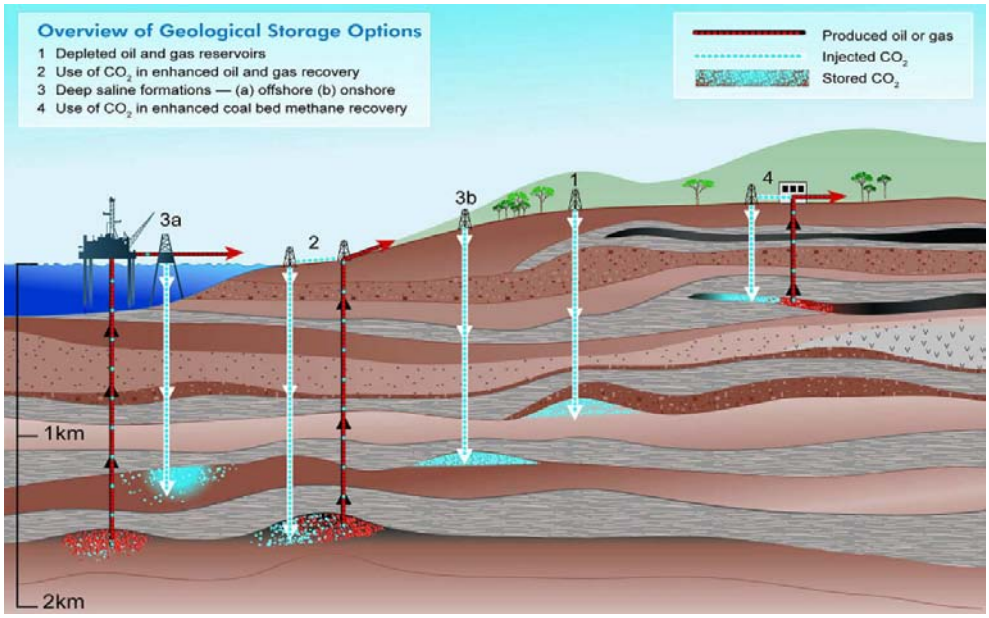


Figure 10 : Schéma représentant les différentes options de stockage géologique du CO_2 en gisements de gaz et pétrole épuisés (1) ou en cours d'exploitation (2 – récupération assistée de gaz et pétrole), aquifères salin profonds (3), veines de charbons profondes (4 – récupération assistée de méthane) (GIEC, 2007)

Les aquifères salins profonds correspondent à la majeure partie du volume disponible sur Terre pour le stockage du CO_2 et sont les mieux répartis à la surface du globe (Figure 11). Ils représentent un volume de stockage jusqu'à dix fois plus grand que les réservoirs de gaz et pétrole (GIEC, 2005).

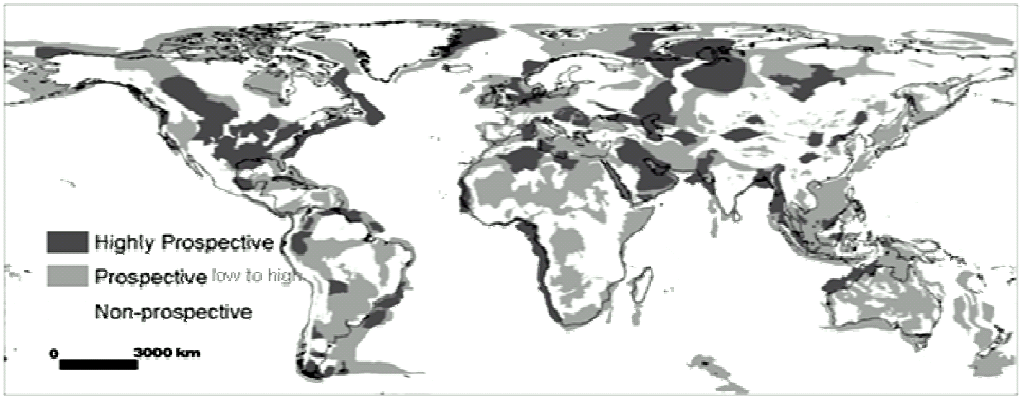


Figure 11 : Zones potentielles pour le stockage géologique du CO_2 en bassins sédimentaires (GIEC, 2005). Les zones les plus sûres sont en gris foncé, à l'inverse des zones où il sera impossible de stocker (gris clair). Ces zones correspondent en majorité à des aquifères salins profonds.

La principale difficulté de ce type de stockage est que les structures sont inconnues et leur étanchéité face à une pression plus élevée que la pression initiale de leur réseau poreux n'a pas été testée durant des milliers d'années à la différence des réservoirs de gaz et pétrole.

Les veines de charbon représentent le dernier type de stockage géologique (Gentzis, 2000), plutôt anecdotique à côté des deux autres en termes de volumes disponibles. Ce type de stockage est surtout utilisé pour récupérer le méthane adsorbé dans les veines de charbon inexploitables par remplacement du méthane par le CO_2.

I.3.3.d. Les sites pilotes

Avant toute injection de taille industrielle, des projets pilotes ont vu le jour en divers lieux durant les 15 dernières années. Le premier projet est celui de Sleipner, qui regroupe le plus grand nombre d'études à l'heure actuelle (Baklid et al., 1996 ; Johnson et al., 2002 ; Torp et Gale, 2004 ; Hermanrud et al., 2009). Le CO_2 issus de la production d'un réservoir de gaz naturel est réinjecté dans un aquifère salin situé à 1000 m sous le fond de la mer du Nord. D'autres projets sont en cours ou ont eu lieu comme le pilote K12B dirigé par Gaz de France en offshore au Pays Bas et le pilote de Ketzin en Allemagne. D'un point de vue international, le projet de Weyburn représente le plus gros pilote d'EOR (Enhanced Oil Recovery) connu

aujourd'hui. Plusieurs millions de tonnes de CO_2 ont été injectés dans le champ de Weyburn depuis sa création (Moberg, 2001). En 2007, plus de 10 projets pilotes étaient recensés à travers le monde (GIEC, 2007) montrant l'intense activité internationale en ce domaine.

D'un point de vue français, le premier pilote vient d'être lancé par TOTAL près de Lacq. Il consiste à injecter 120 000 tonnes de CO_2 issus d'une chaudière à oxycombustion en deux ans dans un ancien réservoir de gaz carbonaté profond (Gapillou et al., 2009).

I.4. Le captage du dioxyde de carbone (White et al., 2005 ; GIEC report, 2005)

La chaîne de stockage du dioxyde de carbone débute par le captage au niveau des gros émetteurs fixes (centrales, usines). Des procédés similaires de séparation du CO_2 sont d'ores-et-déjà utilisés dans le traitement du gaz naturel, la fabrication d'engrais, l'industrie agroalimentaire ainsi que le secteur de l'énergie (séparation du CO_2 des gaz pétroliers). Le CO_2 est généralement peu concentré dans les fumées de sortie (entre 1 et 20 %). Cependant sa purification avant stockage est essentielle pour limiter la consommation d'énergie lors de sa compression et limiter les risques de réactivité des matériaux (pipeline et équipements de puits) et des roches.

I.4.1. Les différents types de captage

Cette séparation peut être réalisée via trois concepts différents présentés Figure 12 et définis pour le captage en centrale thermique :

- **Le captage en post-combustion à partir des fumées grâce à un solvant (ou procédés industriels)**

Cette méthode est la plus simple à mettre en œuvre sur des installations existantes et est valable pour tous types d'émetteurs fixes (centrales thermiques, usines, etc …). Elle consiste en l'installation de deux colonnes : une colonne d'absorption du CO_2 par le solvant, permettant de le séparer des autres constituants du gaz, et une colonne de régénération du solvant et libération du CO_2 sous forme gazeuse. La concentration en CO_2 dans les fumées s'étend de 3% pour les centrales à gaz à 15% pour les centrales à charbon (ce dernier contenant plus de carbone qu'un gaz simple).

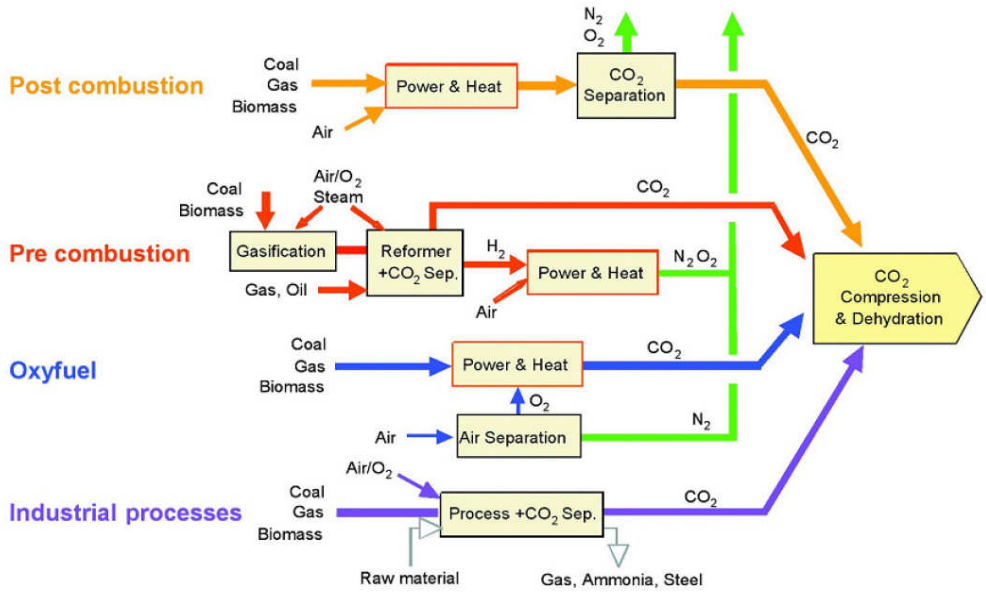


Figure 12 : schéma de principe des différents procédés de captage du dioxyde de carbone mis en œuvre dans les centrales thermiques : pré-combustion, oxy-combustion et post-combustion.

Les solvants utilisés pour la séparation peuvent être des solvants physiques (utilisés pour de fortes pressions partielles de CO_2 – Jensen et al., 2005) ou le plus souvent des solvants chimiques. Ces derniers présentent les avantages de capter le CO_2 à de très faibles pressions partielles, comme en sortie de fumée (pression inférieure à 1 bar) et d'être sélectifs vis-à-vis du composant. Ces solvants sont le plus souvent des composés aminés plus ou moins réactifs (du plus au moins réactif : amines primaires, secondaires ou tertiaires – Amann, 2007). Cependant, ce type de solvant finit par se dégrader et faire des réactions irréversibles avec le CO_2, créant de nouveaux composés corrosifs emportés avec le gaz en sortie (surtout dans le cas des amines primaires, utilisées pour de très faibles pressions partielles de CO_2).

- **Le captage du CO_2 par oxycombustion.**

Ce procédé est utilisé pour la production d'énergie à partir de gaz ou charbon pulvérisé. Le fluide est brûlé directement avec l'oxygène de l'air préalablement séparé des autres composants par cryogénie. Cela permet d'obtenir un mélange principalement constitué d'eau et de CO_2. Le gaz est ensuite déshydraté puis condensé entre 223 K et 300 K à plusieurs kilobars (Wilkinson et al., 2000 ; Wilkinson et al., 2001) afin de séparer les gaz non condensables tels que O_2, Ar et N_2. En outre, il est possible de rajouter des unités de séparation des oxydes d'azote et de soufre dans le cas d'une utilisation d'un charbon riche en composés azotés et soufrés. Cependant, ce procédé est coûteux en énergie puisqu'il implique

une baisse de rendement d'environ 10 % par rapport à une centrale possédant une unité de captage sans compter les unités de séparation des SOx et NOx (Bolland et Undrum, 2003 ; Dillon et al., 2004 ; Davison, 2007 ; Allam et Spilsbury, 1992). En outre, il ne permet pas la séparation complète du CO_2. Celui-ci contient des impuretés d'oxygène, azote, argon et oxydes d'azote comprises entre 1 et 5% chacun (les oxydes d'azote gardent les mêmes proportions que sans unité de captage du CO_2 – Amann, 2007). L'unité de séparation du SO_2 semble ne pas être nécessaire pour certains auteurs si le fluide est complètement déshydraté (Anderson et al., 2002, 2003). Ce composé risque donc d'être présent dans le gaz injecté en profondeur.

- **Le captage pré-combustion, ou décarbonisation du fluide combustible entrant.**

Le fluide est converti en gaz de synthèse (H_2 + CO). Le CO est oxydé en CO_2 et est récupéré, tandis que l'hydrogène est utilisé comme combustible pour la production énergétique. Ce processus est uniquement voué à la production d'énergie via des centrales de Cycle Combiné à Gazéification Intégrée (IGCC). La transformation pré-combustion s'opère dans des gazéificateurs pour le charbon (Descamps et al., 2007) ou dans des fours à réformage pour les gaz (Christensen et Primdahl, 1994), procédés classiquement utilisés pour la production d'ammoniaque ou dihydrogène. La pré-combustion s'effectue en présence d'eau (donnant 3 à 4 moles d'hydrogène pour une mole de méthane), d'oxygène (seulement 2 moles d'hydrogène pour une mole de méthane, mais réaction facilitée), ou d'un mélange des deux (Mazaud, 1996). La pression du gaz de synthèse est comprise entre 20 et 60 bar permettant ainsi la récupération du CO_2 par des solvants tant physiques que chimiques à des taux de pureté pouvant atteindre 98%.

D'une manière générale, ces trois voies de captage imposent une pénalité énergétique de l'ordre de huit à douze points de rendement.

I.4.2. Fluides issus des procédés de captage

La nature du combustible ou matériau et les procédés de captage en post- pré- ou oxycombustion génèrent des compositions gazeuses spécifiques en sortie (Figure 13). Ainsi, les procédés de captage pré-combustion vont avoir tendance à émettre des gaz contenant environ 1 mole % de CO, H_2S, N_2, Ar, O_2 et H_2, 0,01 mole % de CH_4 tandis que l'oxycombustion émettra environ 1 mole % de SO_2, N_2, Ar et O_2 et 0,01 mole % de NO. Le captage post-combustion semble quant-à lui donner les compositions les plus pures puisque ce

type de procédé émettra en moyenne 0,01 mole % de SO_2, NO, N_2, Ar et O_2. Ainsi, les gaz capturés ne sont pas constitués de CO_2 pur contrairement au postulat de départ de la quasi-totalité des études menées à ce jour sur l'impact géologique d'une séquestration en formations profondes (décrites plus en détail dans le chapitre suivant). Les gaz annexes capturés avec le CO_2 sont essentiellement SO_2, N_2, O_2, NOx pour les procédés oxycombustion et post-combustion ainsi que H_2S, CO et H_2 pour les procédés en précombustion (IEA report 2005). Ces composés sont issus des différents processus de combustion, des dérivés d'amines utilisés pour la séparation par solvant chimique et de gaz résiduels de l'air (N_2, NOx). En outre, le mélange gazeux injecté dans le réservoir va se combiner aux gaz déjà présents dans la formation géologique, surtout dans le cas de stockage dans des réservoirs de gaz et pétrole (méthane, hydrocarbures légers, H_2S, CO_2, N_2 …). Ces gaz annexes vont avoir une influence forte i) sur les conditions physico-chimiques du milieu ii) sur les conditions d'écoulement des fluides et iii) sur l'environnement par le risque de contamination des aquifères voisins du stockage.

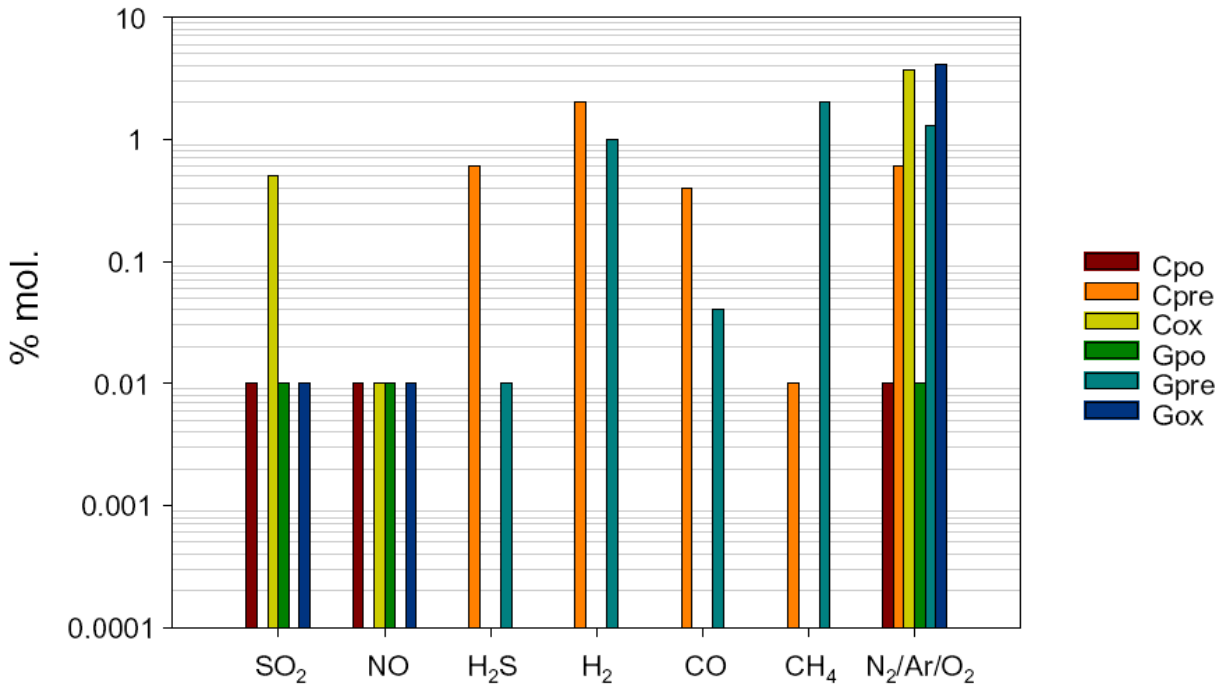


Figure 13 : impuretés incluses dans le gaz en sortie de fumée par type de captage pour les centrales à charbon et gaz (IEA GHG reports 2003, 2004, 2005). (po) post-combustion, (pre) précombustion, (ox) oxycombustion, (C) charbon, (G) gaz.

I.5. Objectifs de la thèse

Cette thèse s'intègre dans les objectifs du groupe Images (Innovation pour la Maîtrise des Gaz à Effet de Serre) de l'INPL visant à développer des activités de recherche novatrices sur le captage et le stockage du CO_2. Cette étude crée le lien entre les communautés du captage et du stockage car ce sont les procédés de captage qui conditionnent la présence des gaz annexes associés au CO_2.

I.5.1. But de l'étude

De nombreuses études ont déjà porté sur l'injection de CO_2 pur dans des formations rocheuses. Mais qu'en est-il des gaz co-injectés pouvant atteindre 5% du gaz stocké ? Sous quelle forme ces gaz se retrouveront-ils en conditions de stockage profond? Quels taux d'impuretés un stockage géologique peut-il admettre ? Ces questions sont au centre de la thèse présentée ici. Le travail a été mené en parallèle du pilote de Lacq sur des roches carbonatées naturelles ou synthétiques. Bien que tous les gaz annexes testés ne soient pas présents dans le pilote de Lacq, leur impact sur la phase fluide et la phase solide a été quantifié à l'aide de simulations expérimentales et numériques. L'objectif scientifique s'organise suivant trois axes :

1) Analyser le comportement thermodynamique des gaz annexes en milieu aqueux (nombre de phases, solubilité, réactivité). Ces propriétés sont peu ou pas connues dans les conditions de stockage en milieu géologique.
2) Déterminer l'impact géochimique sur des roches carbonatées : dissolution, précipitation, corrosion, colmatage. Cette partie est focalisée sur les roches carbonatées du pilote de Total et les conditions PT de gisement déplété de Rousse (150°C et 100 bar).
3) déterminer le taux d'impuretés admissible pour un stockage de géologie similaire au stockage de Rousse.

I.5.2. Partenaires

Cette thèse a été co-financée par l'ADEME et TOTAL et a été réalisée au laboratoire G2R (UMR 7566) de Nancy avec un soutien scientifique de l'ANR Gaz Annexes n°*ANR*-06-CO2-005 relatif à l'appel à projet CO_2 2007.

II. Etat des connaissances

Dans la plupart des cas d'injection, le mélange sera complexe, constitué d'une forte proportion de CO_2 (>80%), et de gaz annexes dont la réactivité avec l'encaissant est variable (N_2, CO, CH_4, H_2O, O_2, H_2S, SO_2, NOx). La première étape du travail est de comprendre le comportement thermodynamique du gaz injecté dans les conditions de stockage, afin d'en déduire les propriétés des fluides au sein du réservoir d'accueil. Dans ce chapitre, les principales propriétés des corps purs (pression et température critiques, densités) sont d'abord traitées et répertoriées afin d'analyser de comportement thermodynamique de chacun des gaz potentiellement associés au CO_2. En outre, le milieu le plus réactif étant le milieu aqueux, l'analyse bibliographique s'est axée sur les solubilités de chaque gaz annexe dans l'eau. Ainsi il sera possible d'en déduire les propriétés initiales (pH, potentiel rédox, …) de la phase aqueuse en conditions de réservoir avant réactivité avec la roche. Ces données pourront en outre être réutilisées afin de caler les modèles numériques de simulation de la réactivité des roches.

II.1. Propriétés des corps purs

Les espèces gazeuses se divisent en deux groupes (Figure 14) :

1) Les gaz à molécules non polaires (O_2, N_2, CO et CH_4) présentant tous un état supercritique induisant une forte densité dans les conditions de stockage du CO_2 (i.e. température et pression supérieures au point critique du CO_2).
2) Les gaz à molécules polaires (CO_2, SO_2, NO_2, H_2S, H_2O) possédant des points critiques situés à des pressions et températures respectivement supérieures à 70 bars et 100°C. Ils présentent donc des équilibres liquide-vapeur dans des conditions de stockage. Cependant, pour des stockages profonds (T > 200°C et P > 100 bar), toutes les espèces gazeuses sont dans des conditions supercritiques.

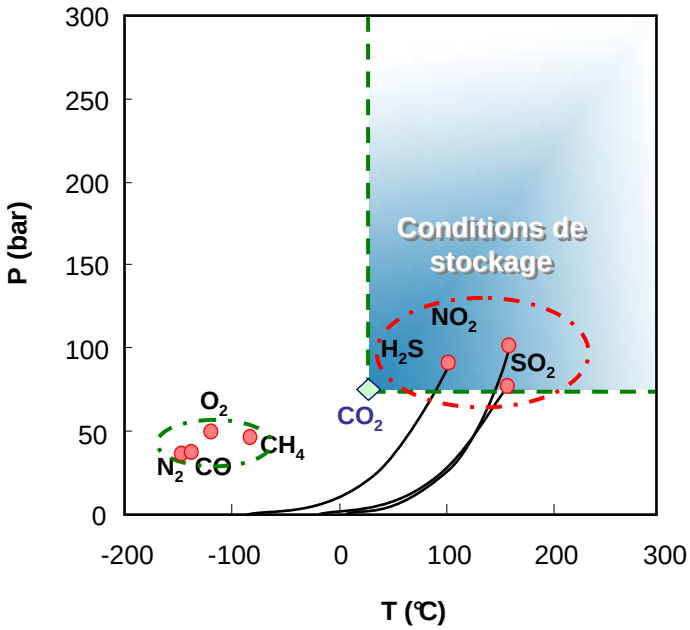


Figure 14 : Diagramme pression-température présentant les équilibres liquide-vapeur des principaux gaz annexes, ainsi que l'emplacement de leur point critique (données NIST 2005). Les conditions de stockage représentées sur le diagramme correspondent à une pression et température supérieures au point critique du CO_2.

En fonction de leurs proportions dans le gaz injecté, des équilibres multiphasiques complexes pourront ainsi se créer dans le réservoir, avec une phase vapeur - supercritique et une ou plusieurs phases liquides.

II.2. Propriétés des systèmes binaires des composants CH, C, CO_2, N_2, H_2S

Les systèmes binaires sont à la base du comportement multicomposant. Ils définissent les interactions intermoléculaires entre chaque type de composant. L'intégration des systèmes permet de définir le comportement global d'un mélange via des équations d'état. Les systèmes potentiellement rencontrés lors d'un stockage sont actuellement étudiés afin de définir leur enveloppe de phase et l'évolution des points critiques en fonction de la composition du fluide, de la température et de la pression totale. Actuellement un modèle a été développé pour les mélanges binaires des composants CH (alcanes, molécules aromatiques, … Jaubert et Mutelet, 2004 ; Jaubert et al., 2005), CO_2 (Vitu et al., 2007 ; 2008) N_2 (Privat et al., 2008a) et H_2S (Privat et al., 2008b) à partir du modèle dit PPR78 (predictive 1978, Peng-Robinson EOS). Ce modèle se base sur l'optimisation des coefficients

d’interaction binaire kij en fonction de la température à partir de données expérimentales utilisés ensuite dans l’équation d’état de Peng et Robinson (Peng et Robinson, 1976).

Le modèle prédit assez bien les positions des points expérimentaux à températures et pressions modérées pour des compositions de mélanges binaires typiques d’un stockage de CO_2 (CO_2 > 80%) (Figure 15). Il est facile d’observer que chaque système binaire est unique, possédant sa propre forme d’enveloppe de point critique correspondant à des pressions et températures très différentes d’un système à un autre. En outre chaque système présente des variations d’enveloppe de phase conséquentes avec des faibles variations de pressions et températures.

Le modèle est encours de développement et d’autres composants non organiques doivent être ajoutés prochainement.

II.3. Solubilités des gaz dans l’eau

Après l’étude du comportement de la phase gaz, l’analyse doit se focaliser sur son comportement vis-à-vis d’une phase aqueuse liquide la plupart du temps présente dans les réservoirs retenus pour le stockage géologique des gaz acides. Ce paragraphe détaille les solubilités des gaz dans l’eau pure et en fonction de la salinité de l’eau.

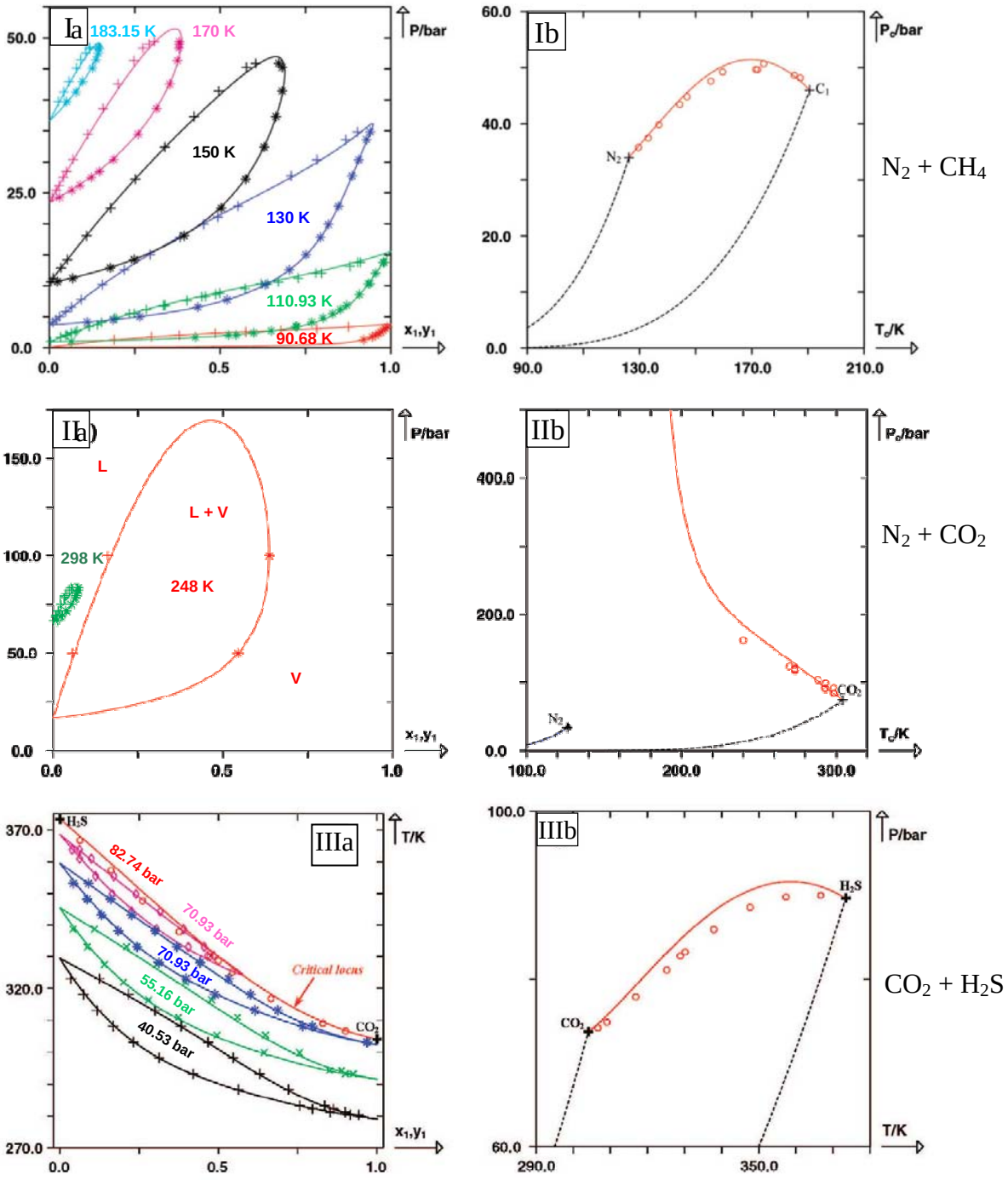


Figure 15 : Prédiction des courbes de point de rosée et de point de bulle selon des isothermes et isobares pour trois différents systèmes binaires en utilisant le modèle PPR78 et prédiction de la position du point critique pour chacun des trois systèmes binaires : (lignes continues) courbes prédites par le modèle, (lignes pointillés) courbes de vapeur saturante des corps purs, (points mesures expérimentales. (I) système N_2 (x_1, y_1) + CH_4 (x_2, y_2). (II) système N_2 (x_1, y_1) + CO_2 (x_2, y_2). (III) système CO_2 (x_1, y_1) + H_2S (x_2, y_2). (a) courbes de point de bulle et de point de rosée des systèmes, (b) enveloppe des points critiques des systèmes binaires. D'après Privat et al., 2008a et b.

II.3.1.a. Solubilités dans l'eau pure

II.3.1.a.i. Solubilité comparée des gaz à température et pression standard

Les gaz se découpent de la même façon que pour les propriétés des corps purs. Les gaz non polaires ont une solubilité située dans la même gamme, à savoir comprise entre 0,02 vol_{gaz} / vol_{eau} et 0.05 vol_{gaz} / vol_{eau} (Figure 16). Les gaz polaires quant à eux présentent des solubilités très disparates et 20 à 2000 fois plus grandes que les gaz non polaires.

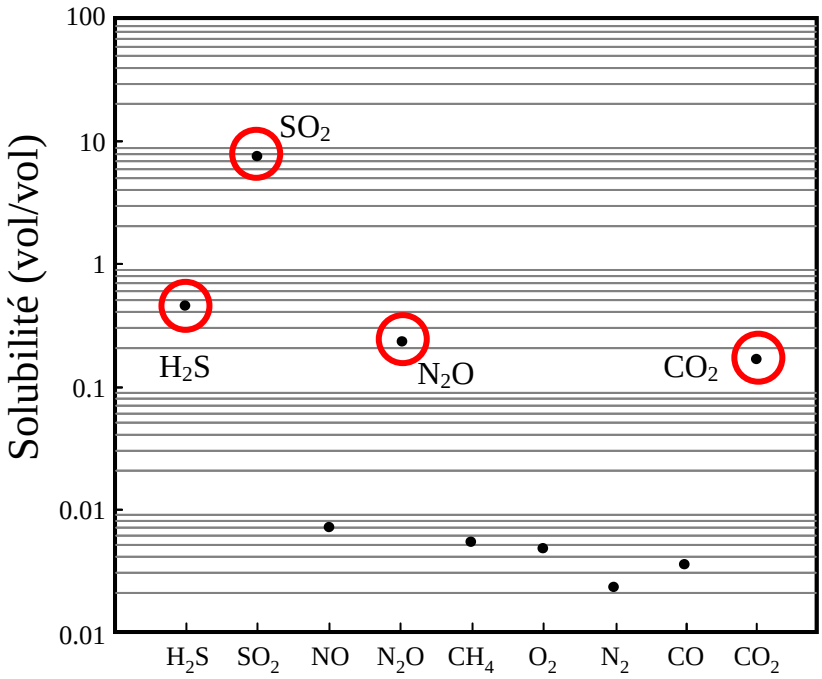


Figure 16 : Solubilité des principaux gaz annexes dans l'eau pure à 25°C et 1 atm. Les valeurs sont exprimées en vol_{gaz} / vol_{eau} (Web-encyclopédie Air Liquide).

Le CO_2 est le moins soluble des quatre principaux gaz polaires (H_2S, SO_2, N_2O, CO_2). A l'opposé, le SO_2 est très fortement soluble, puisque sa solubilité est mesurée à 90 vol_{gaz} / vol_{eau}.

II.3.1.a.ii. Solubilité des gaz à températures et pressions variables

A pression et température plus élevées, on observe des résultats similaires : les gaz polaires sont toujours beaucoup plus solubles que les non polaires (entre 10 et 1000 fois plus élevées) pour des températures inférieures à 300°C (Figure 17), surtout le SO_2 qui présente des proportions molaires 100 fois supérieures aux autres gaz pour de faibles pressions et températures.

En outre, les solubilités des gaz et du CO_2 dans l'eau pure possèdent la même particularité: il existe un minimum de solubilité pour chacun, fonction de la température et de la pression du système binaire. Ce minimum est plus marqué à de fortes pressions (supérieures à 100 bar) et sa température reste stable ou diminue pour des pressions croissantes (Figure 17). Néanmoins, il est spécifique à chacun des gaz et à la polarité de la molécule : les gaz non polaires présentent ce minimum dès les faibles pressions (aux alentours de 10 bars), pour des températures inférieures ou égales à 100°C. Il est toujours bien marqué pour des pressions supérieures à 100 bar. Les gaz polaires présentent toujours ce minimum à des températures supérieures à 100°C. Néanmoins, il n'est présent qu'à partir de pressions supérieures à 50 bars.

Ces disparités vont donner des comportements propres à chaque mélange, avec la possibilité d'équilibres multiphasiques et de co-solubilités complexes en cas de variation de température et pression, notamment dans la zone d'injection. Certaines données sont limitées, comme pour le SO_2 par exemple. Ceci provient du fait que les domaines d'intérêt pour le stockage géologique n'ont pas encore été investigués.

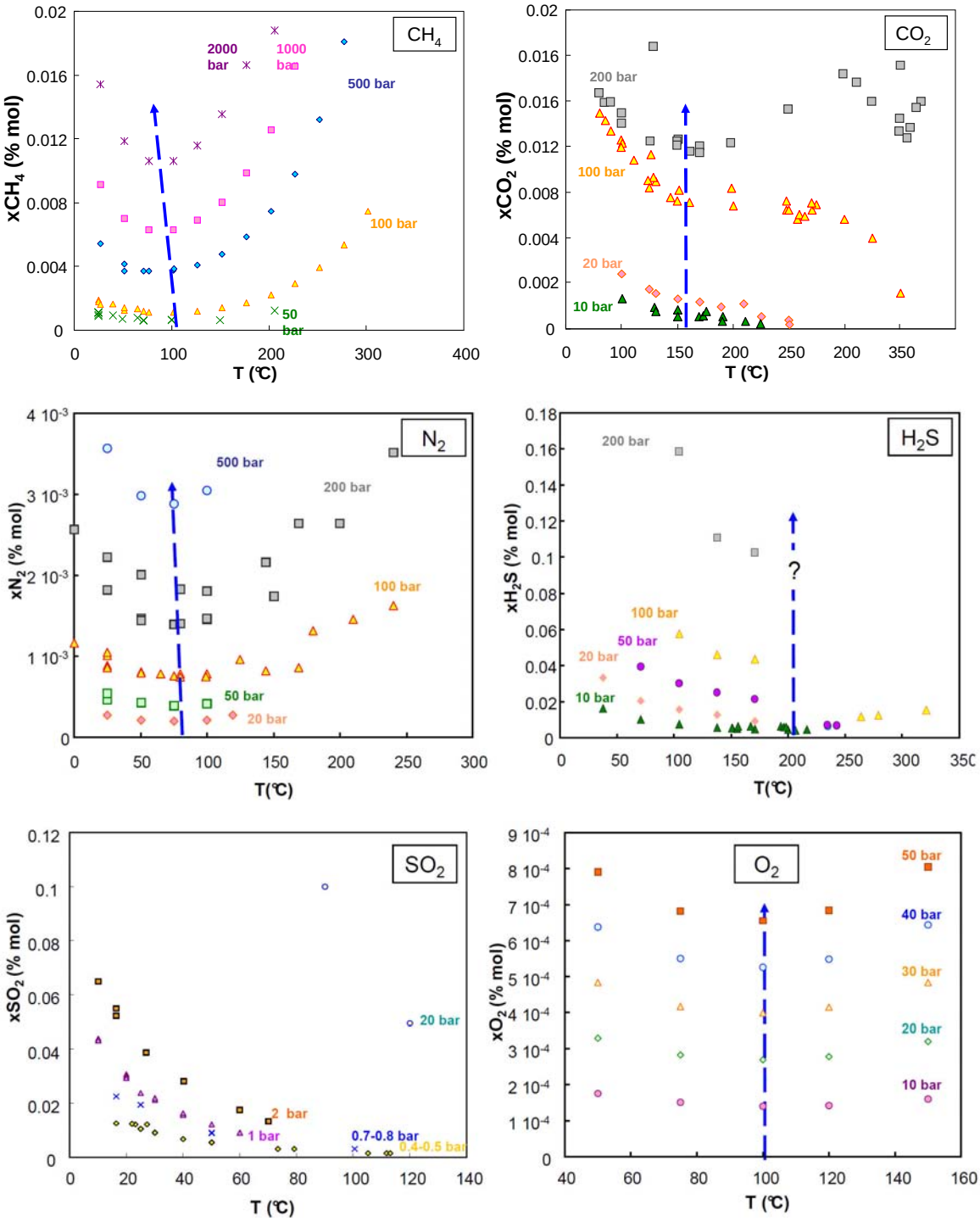


Figure 17 : Solubilités de CH_4, CO_2, N_2, H_2S, SO_2 et O_2 dans l'eau pure pour des températures et pressions variables. Les valeurs sont exprimées en mole % (en comparaison avec l'eau) et proviennent de la base de données établie par une étude bibliographique (voir Figure 23). Entre 100 et 200 bars, un point d'inflexion apparaît sur la courbe du CO_2 aux alentours de 130°C. Le point d'inflexion des gaz non polaires, comme l'oxygène, est présent dès les faibles pressions (exemple 10 bars pour l'oxygène), pour des températures inférieures ou égales à 100°C.

II.3.1.b. Solubilités des corps dans un fluide aqueux salé

II.3.1.b.i. Action du sel sur le type de gaz

Les propriétés de ces mélanges sont sujettes aux variations de salinité de la phase aqueuse présente dans le milieu : Ce phénomène est appelé le "salting effect". Il peut jouer en favorisant la solubilité (salting in effect), mais le plus souvent, il la réduit (salting out effect). Ainsi on peut l'observer ici pour les gaz CO_2, H_2S et SO_2 à 30°C et pression atmosphérique. Alors que le SO_2 n'est pas du tout influencé par la salinité, H_2S et CO_2 ont des solubilités qui baissent plus ou moins pour des molalités de NaCl croissantes (Figure 18). On remarque néanmoins que jusqu'à 25 g/ kgH_2O, les solubilités ne changent que peu (baisse maximale de 10% pour le CO_2).

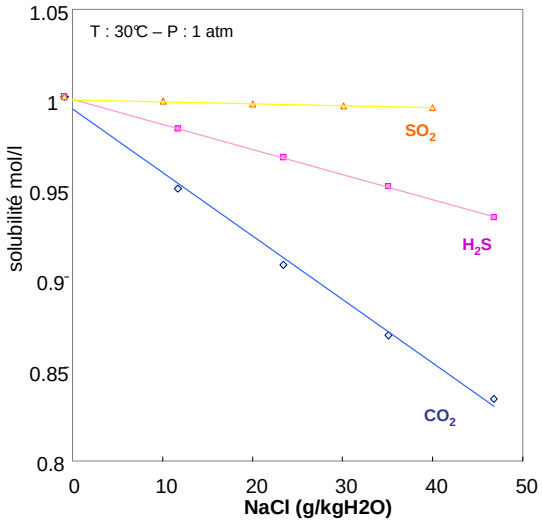


Figure 18 : influence de la salinité (en chlorure de sodium) sur la solubilité du SO_2, CO_2 et H_2S. Les points représentent le rapport de la solubilité du gaz dans l'eau salée sur sa solubilité dans l'eau pure. Les valeurs de SO_2 sont données par Douabul et Riley, 1974. Les valeurs de H_2S et CO_2 ont été calculées à partir de Dubessy et al., 2005.

Ainsi, l'effet n'est pas identique pour chaque gaz, et varie selon l'ion en solution. Il dépend de la forme de la solvatation des molécules gazeuses. Les ions solvatés forment une première gaine de molécules d'eau autour d'eux. Celles-ci sont alors piégées et ne peuvent plus servir à la solvatation de molécules non ioniques, comme les gaz. Une seconde région est présente autour de l'ion, où les molécules d'eau sont partiellement orientées mais libres (Bokris & Reddy, 1970 - Figure 19).

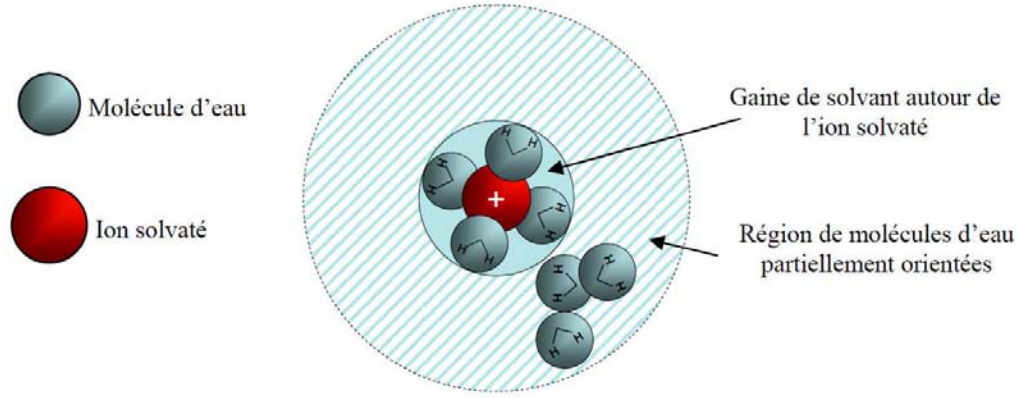


Figure 19 : Organisation des molécules d'eau autour d'un ion solvaté. (d'après Bokris & Reddy, 1970).

Tous les gaz ne nécessitent pas le même nombre de molécules d'eau, ni le même type d'organisation de ces molécules autour d'eux. Ainsi, il va y avoir des comportements différents de chaque gaz en fonction de la salinité. Les molécules polaires ayant une sphère d'hydratation plus grande, sont plus affectées que les autres molécules dissoutes (excepté le SO_2). Ceci complexifie les équilibres de spéciations des espèces aqueuses.

II.3.1.b.ii. Dépendance du "salting out effect" au type d'ions

La solubilité des gaz évolue de même en fonction du type d'ion. En effet les ions vont former des liaisons hydrogène plus ou moins fortes avec les molécules d'eau, limitant ainsi le nombre de molécules d'eau disponibles pour la création de la sphère d'hydratation.

L'exemple du monoxyde d'azote dans les conditions standard de température et pression (0°C et 1 atm) illustre très bien le phénomène : le salting out effect est croissant depuis le KNO_3 jusqu'au MgSO4, en passant successivement par le KCl, NaCl, et $Mg(NO_3)_2$. Ainsi, on constate que les ions Na^+, Mg^{2+} et SO_4^{2-} sont plus actifs que les ions NO_3^-, K^+ et Cl^-. Les sulfates ont une plus forte action que les autres ions due à leur forte affinité pour l'eau.

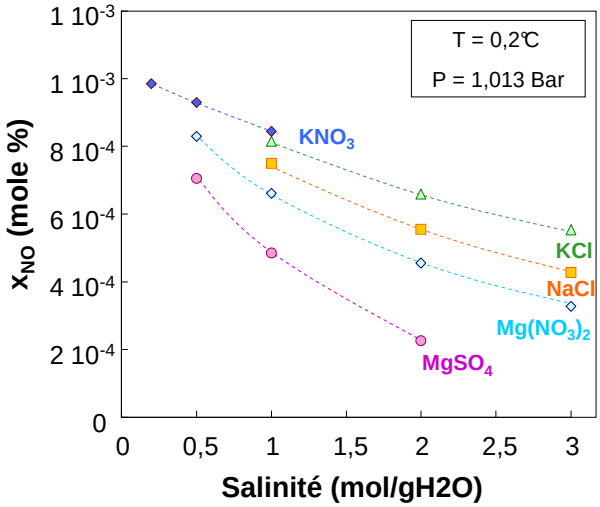


Figure 20 : Solubilité du monoxyde d'azote dans l'eau pour différentes salinités de KNO_3, KCl, NaCl, $Mg(NO_3)_2$ et $MgSO_4$. Les données expérimentales ont été mesurées à 0°C et 1 atm. Markham & Kobe, 1941.

II.3.1.c. Cas particulier du système SO_2-H_2O

Dans chaque cas étudié précédemment, on remarque que le SO_2 a la particularité d'être très soluble d'une part et non affecté par la salinité d'autre part. En outre, les espèces sulfatées associées présentent une forte affinité pour l'eau. Ceci peut s'expliquer par ses propriétés thermodynamiques. Le dioxyde de soufre pur présente une très basse pression de vapeur saturante (Figure 21) : elle est inférieure à 100 bar pour une température inférieure à 90°C. Ainsi ce gaz est forcément dans un état liquide ou supercritique dans les conditions de stockage. En ajoutant l'eau on obtient donc un équilibre liquide-liquide et non un équilibre liquide-gaz.

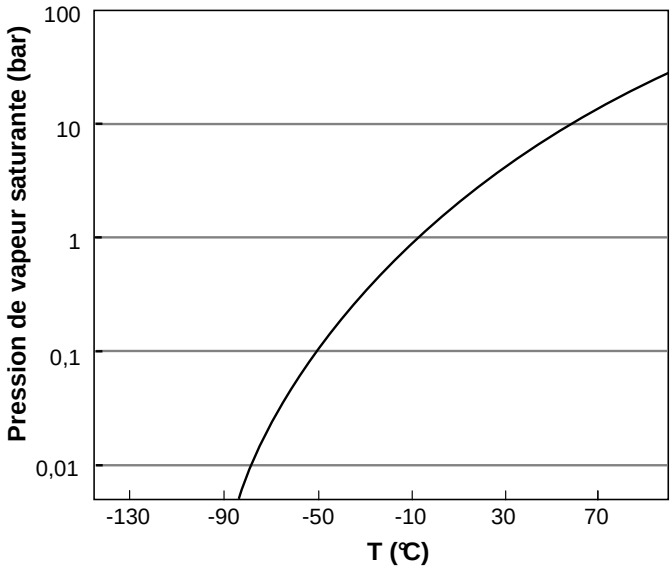


Figure 21 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur du SO_2 pur. Données Air Liquide

Le SO_2 étant une molécule polaire, il est ainsi nettement plus soluble dans la phase aqueuse. C'est ce qu'ont confirmé Van Berkum et al., 1979 en traçant expérimentalement le diagramme d'équilibre SO_2-H_2O (Figure 22). Pour des proportions de SO_2 croissantes (tracées de 10 mole % à 40 mole %), le mélange évolue d'un système monophasique liquide à un système diphasique liquide-liquide. Néanmoins, dans les conditions de stockage, la proportion de SO_2 nécessaire pour atteindre la démixtion est de 10 mole %, soit 1,1 molal.

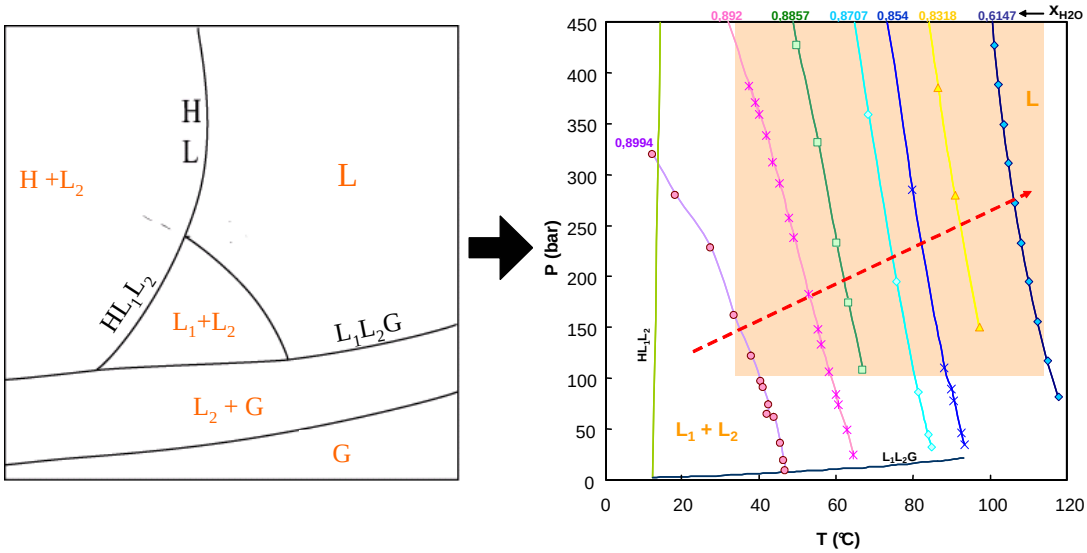


Figure 22 : Diagramme de phase du système H_2O-SO_2 (Van Berkum et al., 1979). (G) SO_2 gaz, (H) hydrate de SO_2, (L_1) liquide à dominante SO_2, (L_2) liquide à dominante H_2O. Le carré rose correspond aux conditions globales de stockage géologique du CO_2. (noir) limites de domaines, (orange) phases stables dans chaque domaine. On voit que pour des proportions croissantes de SO_2, le mélange évolue d'un système monophasique à un système diphasique.

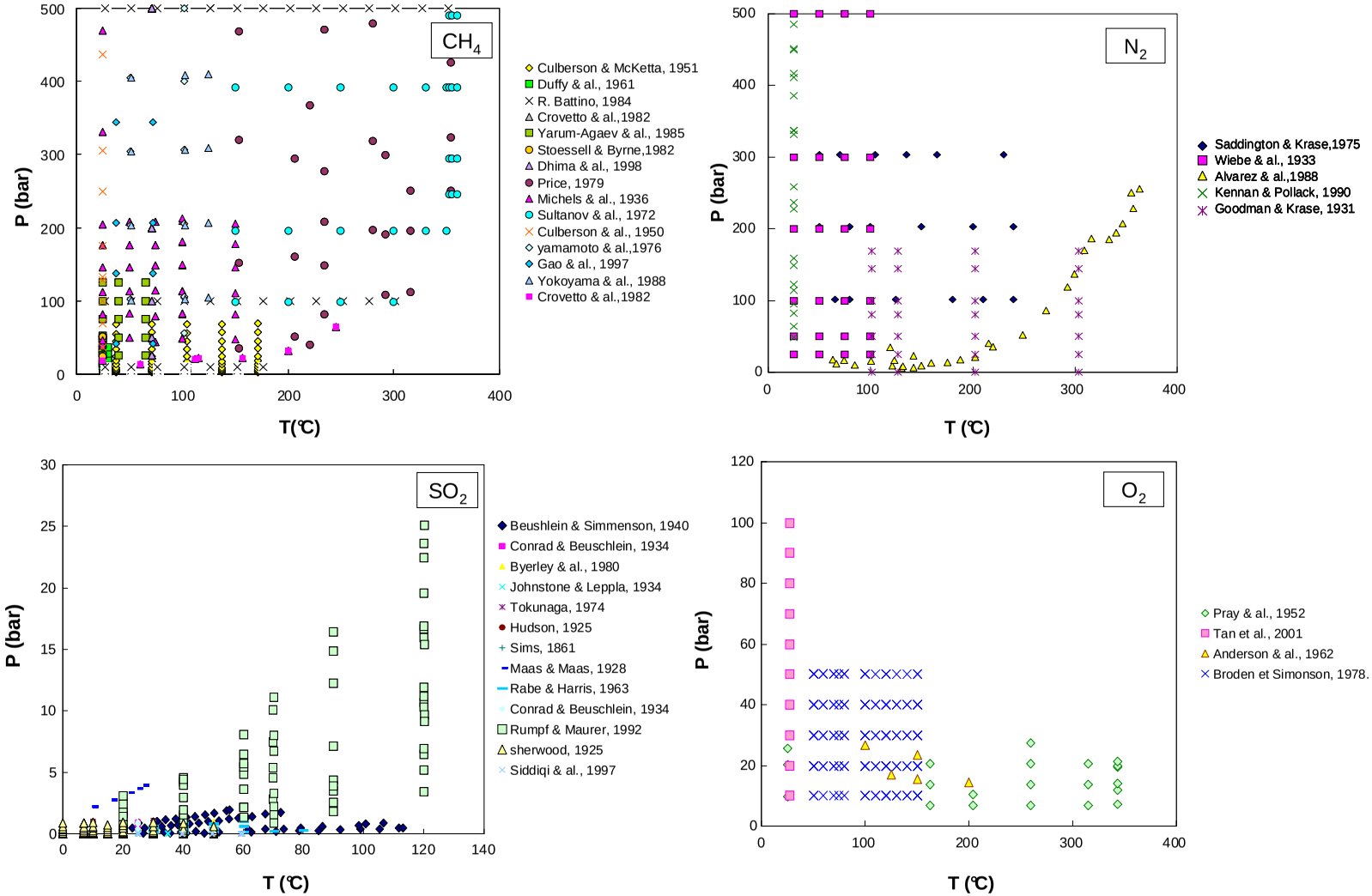
II.3.2. Solubilités des gaz : systèmes et plages de valeurs expérimentales connues

La base de données des systèmes H_2O-gaz a été construite selon trois catégories :

- la solubilité dans l'eau pure
- la solubilité du gaz dans l'eau salée
- la co-solubilité de l'eau dans le gaz

Les plages de valeurs pour la solubilité dans l'eau pure sont représentées sur la Figure 23. Il en résulte de grandes disparités entre les constituants des gaz annexes et le CO_2. Ainsi, les systèmes les mieux connus correspondent aux systèmes retrouvés dans les milieux pétroliers, à savoir : H_2O-CH_4, H_2O-CO_2, H_2O-H_2S, et H_2O-N_2. Les autres gaz comme SO_2, O_2, CO et NO ont été peu étudiés pour des pressions supérieures à 100 bars.

Afin de développer les modèles de solubilités de ces gaz, les bases de données doivent être complétées ; à commencer par les molécules peu connues dans les conditions de stockage : SO_2, NO, CO et O_2 : Les solubilités et co-solubilités du SO_2 doivent être investiguées dans une plage comprise entre 50 et 500 bars, 30 et 300°C, dans des systèmes contenant tant de l'eau pure que salée. NO et le CO possèdent très peu de données. Il faut donc compléter les solubilités dans toutes les catégories (eau pure, eau salée, gaz) dans toutes les gammes de pression utiles pour le stockage, i.e. de 1 bar jusqu'à 500 bars et de 25°C jusqu'à 300°C. L'O_2 doit être investigué pour les solubilités dans l'eau pure à des pressions supérieures à 100 bar. Pour l'eau salée, toute la gamme peut être complétée car les données restent limitées (seulement 70 points). Les co-solubilités de l'eau dans le gaz sont inconnues. Elles restent donc à analyser pour toute la gamme du stockage. Ensuite viennent H_2S et N_2. Ces deux gaz manquent de données pour les solubilités dans l'eau salée et pour les co-solubilités. Les solubilités dans l'eau pure possèdent pour le moment un nombre suffisant de données dans les gammes de température et pression du stockage pour développer les premiers modèles thermodynamiques.


CH4
P (bar)
T(℃)
Culberson & McKetta, 1951
Duffy & al., 1961
R. Battino, 1984
Crovetto & al.,1982
Yarum-Agaev & al., 1985
Stoessell & Byrne,1982
Dhima & al., 1998
Price, 1979
Michels & al., 1936
Sultanov & al., 1972
Culberson & al., 1950
yamamoto & al.,1976
Gao & al., 1997
Yokoyama & al., 1988
Crovetto & al.,1982
N2
P (bar)
T (℃)
Saddington & Krase,1975
Wiebe & al., 1933
Alvarez & al.,1988
Kennan & Pollack, 1990
Goodman & Krase, 1931
SO2
P (bar)
T (℃)
Beushlein & Simmenson, 1940
Conrad & Beuschlein, 1934
Byerley & al., 1980
Johnstone & Leppla, 1934
Tokunaga, 1974
Hudson, 1925
Sims, 1861
Maas & Maas, 1928
Rabe & Harris, 1963
Conrad & Beuschlein, 1934
Rumpf & Maurer, 1992
sherwood, 1925
Siddiqi & al., 1997
O2
P (bar)
T (℃)
Pray & al., 1952
Tan et al., 2001
Anderson & al., 1962
Broden et Simonson, 1978.

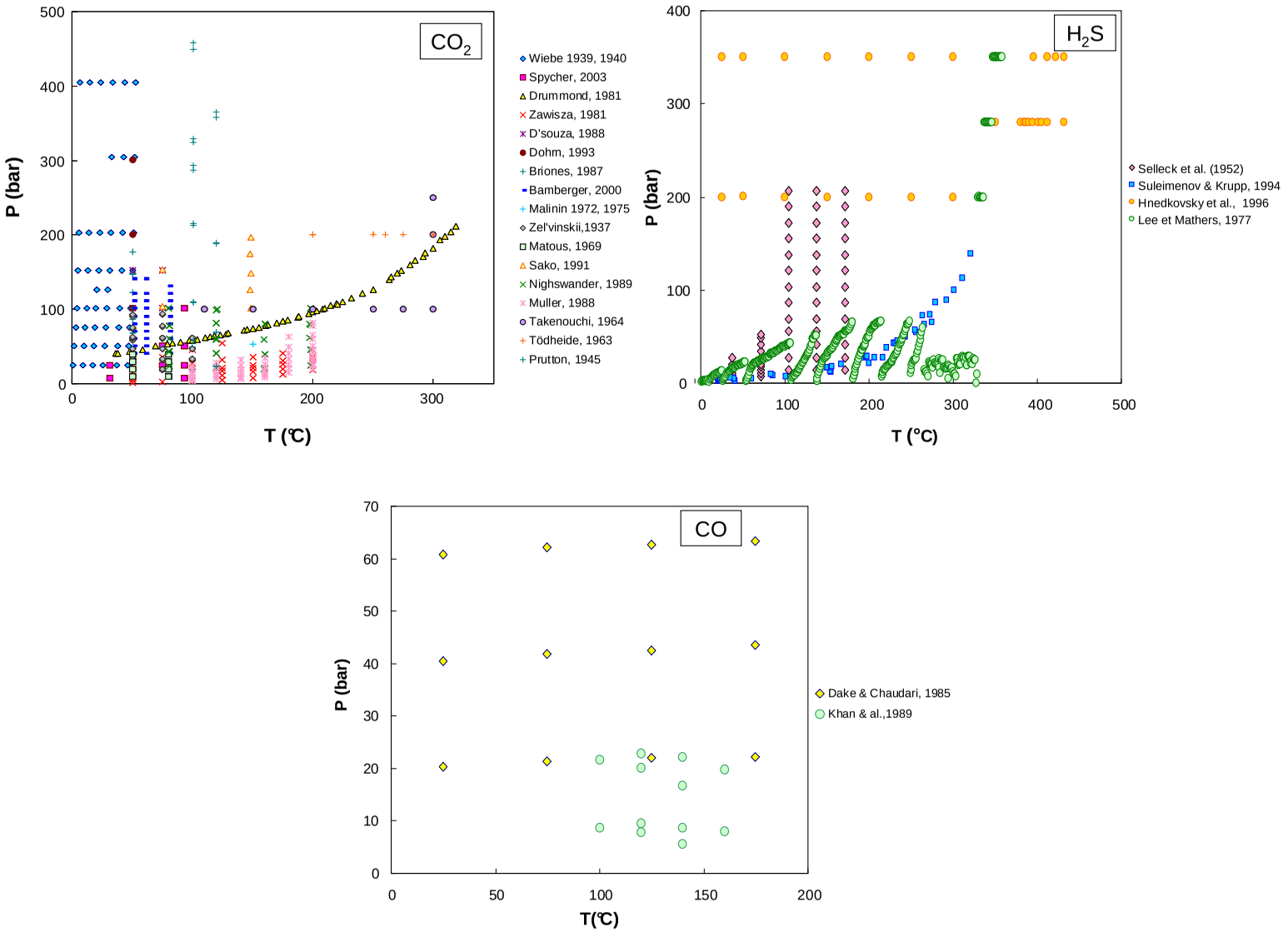


Figure 23 : Plages de valeurs de solubilités connues pour les gaz annexes (CH_4, N_2, SO_2, O_2, CO_2, H_2S, CO) dans l'eau pure.

II.4. Spéciation des éléments en phase aqueuse

Une fois dissous, certains gaz vont se transformer en fonction des conditions du milieu (pH, potentiel rédox) sur lequel ils vont influer : H_2S, SO_X, NO_X, et CO_2.

II.4.1. Spéciation du CO_2 dans la phase aqueuse

Dans les conditions de stockage, le CO_2 est potentiellement présent sous trois formes : une forme dissoute simple et deux formes ioniques dépendantes du pH :

$$CO_{2,aq} + H_2O = HCO_3^- + H^+ = CO_3^{2-} + 2\ H^+$$

Ces formes ne coexistent pas en de mêmes concentrations, comme le montre la Figure 24. Ainsi il est possible de connaître l'espèce prépondérante à partir du pH.

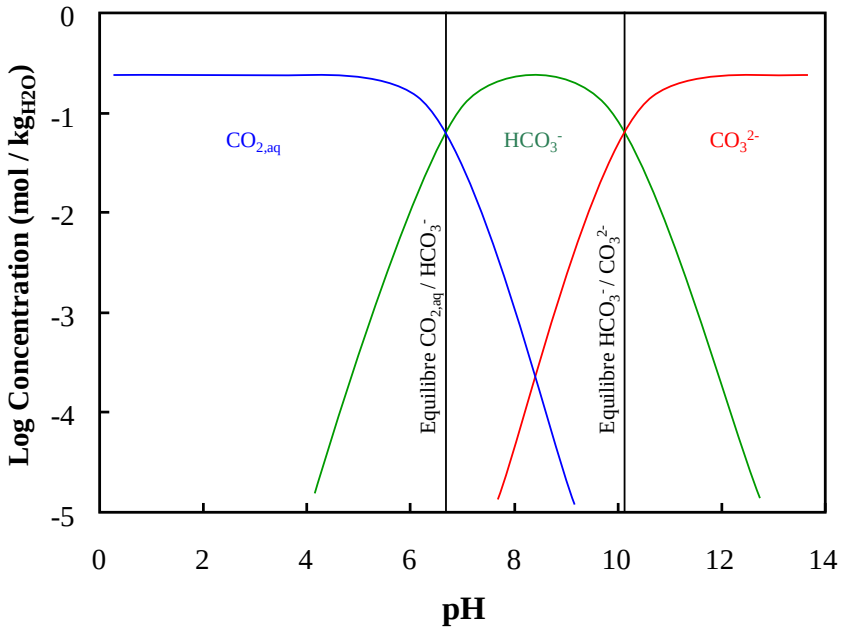


Figure 24 : diagramme de Bjerrum du CO_2 en phase aqueuse tracé à 150°C et 100 bar. Les équilibres pH des espèces du CO_2 sont calculées via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) pour une molarité de CO_2 correspondant à sa solubilité totale dans une eau pure dans les mêmes conditions.

Ces équilibres sont dépendants de la température et accessoirement de la pression (Tableau 1). La prépondérance de l'une ou l'autre de ces espèces peut donc être estimée en fonction des conditions du milieu.

T (°C)	P (bar)	pH	
		CO_2 / HCO_3^-	HCO_3^- / CO_3^{2-}
25	1	6,3441	10,328
25	100	6,2989	10,2767
150	8	6,7221	10,1986
150	100	6,6834	10,15

Tableau 1 : pH des équilibres des espèces aqueuses du CO_2 calculés sous SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) pour des couples de température correspondant aux conditions de vapeur saturante (1 et 8 bar), et à une pression typique d'un stockage en profondeur (100 bar).

II.4.2. Spéciation des espèces soufrées en phase aqueuse

Les espèces soufrées présentent une organisation plus complexe, dépendante à la fois du pH et de l'état d'oxydation et sont nombreuses (sulfates, sulfites, thiosulfates, thiosulfites, sulfures …). Néanmoins, dans les systèmes géologiques les espèces les plus présentes sont les sulfures et les sulfates avec une prédominance des espèces réduites pour les systèmes naturels (plage de valeur située entre les équilibres hématite-magnétite et pyrite-pyrrhotite-magnétite - Figure 25), les autres n'étant pas stables. Ils sont souvent associés aux formes minérales correspondantes (par exemple pyrite, anhydrite). L'addition de gaz comme les SOx risque de perturber ces équilibres et de faire évoluer le système vers les sulfates.

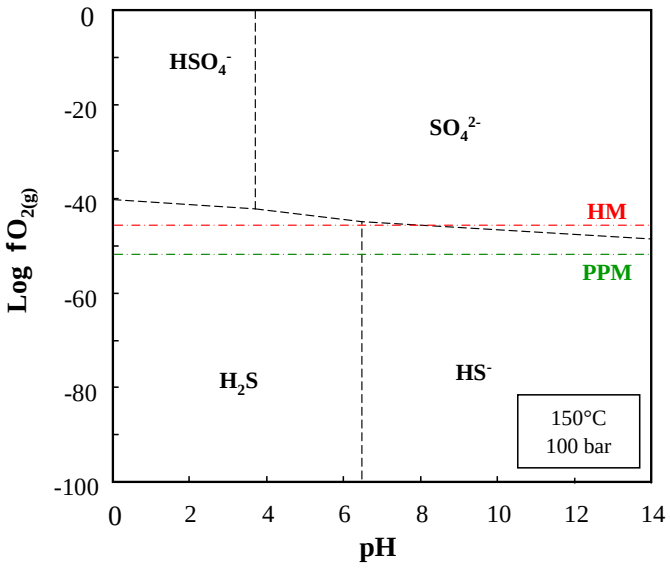


Figure 25 : Diagramme de phase du système sulfates/sulfures en phase aqueuse en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène (équivalent au degré d'oxydation du système). Il est tracé pour 150°C et 100 bar via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Les équilibres pyrite-pyrrhotite-magnétite et hématite-magnétite représentant la plupart des systèmes géologiques naturels profonds ont été ajoutés sur le diagramme.

II.4.3. Spéciation des espèces azotée en phase aqueuse

Les espèces azotées sont limitées à quelques espèces dans les systèmes géologiques naturels, dépendantes du pH et de l'état d'oxydation du système dans lequel elles se trouvent : nitrates, azote dissous, ammoniaque et ions ammonium. Ces espèces sont plus sensibles à la fugacité d'oxygène du système et sont dépendantes de la quantité totale de composés azotés dissous en phase aqueuse. Ce paramètre supplémentaire risque d'être très variable en fonction de la zone du réservoir d'accueil lors d'une injection, induisant des déséquilibres géographiques de rédox et de pH.

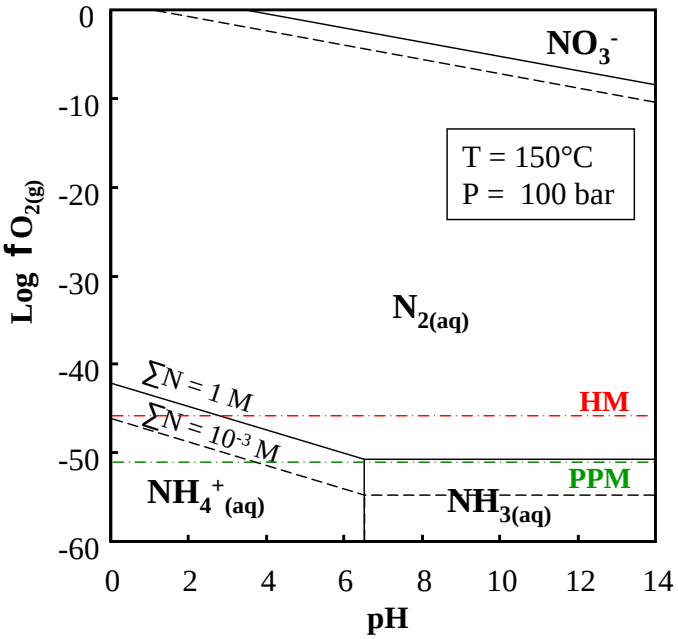


Figure 26 : Diagramme de phase de l'azote en phase aqueuse en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène (équivalent au degré d'oxydation du système) pour deux molalités totales en soufre (1 10^{-3} molal et 1 molal). Il est tracé pour 150°C et 100 bar via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Les équilibres pyrite-pyrrhotite-magnétite et hématite-magnétite représentant la plupart des systèmes géologiques naturels profonds ont été ajoutés sur le diagramme.

Dans les systèmes naturels, la quantité totale d'azote dissous en phase aqueuse ne dépasse pas les 1 molal. Les espèces aqueuses prépondérantes correspondent aux ions ammonium et au diazote. L'ajout d'oxydes d'azote va dans ce cas apporter un déséquilibre rédox, pouvant conduire à l'apparition de nitrates.

II.5. Etudes concernant la réactivité des roches face à l'injection de CO_2

L'implication des gaz injectés sur les roches du réservoir est l'étape finale de l'analyse de l'évolution géochimique d'un site de stockage.

L'influence du CO_2 sur des systèmes géologiques a déjà été étudiée antérieurement. Certaines équipes de recherche ont analysé les analogues naturels : Baines et Worden, 2004 ont défini les principaux mécanismes réactionnels induits par l'injection du CO_2 dans des roches silicoclastiques par l'étude de différents réservoirs naturels à travers les Etats-Unis. Moore et al., 2005 ont analysé l'état d'équilibre des minéraux au sein du réservoir naturel Springerville–St. Johns dans l'est de l'Arizona et l'ouest du Nouveau-Mexique et ont constaté la dissolution des ciments carbonatés et des feldspaths détritiques associées à la formation de dawsonite et kaolinite. D'autres se sont intéressés à l'évolution de sites pilotes : Korbol et Kaddour, 1995 par exemple se sont focalisé sur l'évolution du site de Sleipner, ou encore TOTAL qui a lancé le premier site pilote français dans le sud de la France près de Pau.

Les études ne se sont pas limitées aux sites grandeur nature. Plusieurs analyses se sont focalisées sur la réactivité d'échantillons solides en laboratoire. Ainsi, Giammar et al., 2005, Golubev et al., 2005 ont regardé la réactivité des minéraux des roches volcaniques basiques et ont montré que la dissolution de ces minéraux est activée par la baisse de pH induite par la dissolution du CO_2 dans la phase aqueuse, principale action de ce gaz. Shiraki et Dunn, 2000, Kaszuba et al., 2003, Carrol et Knauss, 2005, Rosenbauer et al., 2005 ont démontré que les feldspaths sont les minéraux les plus fragiles face au CO_2 dans les grès se destabilisant en kaolinite, malgré une cinétique lente (de l'ordre de 10^{-12} ou 10^{-13} $mol.cm^{-2}.s^{-1}$). Kaszuba et al., 2005 sont allés plus loin que la simple réactivité des feldspaths, en montrant que les minéraux les plus réactifs après les feldspaths sont les minéraux argileux Fe-Mg, débouchant sur la précipitation d'analcime, magnésite, sidérite et smectites. La plupart de ces études montrent que ces réactions permettent la minéralisation d'une partie du CO_2 mais ont tendance à boucher la porosité de la roche. Les roches carbonatées ont de même été étudiées expérimentalement en conditions de stockage géologique de CO_2. Pokrovsky et Schott, 2001, Pokrovsky et al., 2005 ont montré que la cinétique de dissolution de la dolomite, calcite et sidérite sont activées en conditions acides (pH inférieur à 5) et que leur cinétique est inversement proportionnelle à la valeur du pH. En outre, la cinétique de dissolution de la dolomite est plus lente que celle de la calcite : de 10^{-3} à 10^{-5} $mol.cm^{-2}.s^{-1}$ pour calcite et 10^{-8}

mol.cm^{-2}.s^{-1} pour dolomite. Sterpenich et al., 2009 ont analysé la réactivité d'une roche calcitique naturelle provenant de l'Est du bassin parisien. Ils ont montré que celle-ci une dissolution très limitée (moins de 1 mole %) due au fait que la calcite s'équilibre en fonction du pH mais aussi de la fugacité de CO_2. Bertier et al., 2006 ont regardé la réactivité d'un grès carbonaté en provenance d'un aquifère du NE de la Belgique, intégrant minéraux silicatés et carbonatés au sein d'un même roche. Ils ont observé la dissolution partielle des carbonates et des silicates alumineux accompagnés d'une précipitation d'autres types de carbonates (sidérite, magnésite), et la précipitation d'argiles riches en K (type illites/ smectites). Enfin, les roches ne sont pas les seuls systèmes solides présents dans le réservoir. Onan, 1984 et Shen, 1989 se sont focalisés sur la réactivité expérimentale des ciments de puits face au CO_2, montrant une forte carbonatation des phases calciques initialement présentes.

Ces études expérimentales sont accompagnées de simulations numériques reprenant les principaux résultats expérimentaux et des analogues naturels et modélisant l'évolution de sites de stockages sur plusieurs milliers d'années (Gunter et al., 2000; Xu et al, 2004-2005-2006; Gaus et al., 2005, Knauss et al., 2005; Lagneau et al., 2005; Zerai et al., 2006).

Toutes ces études prennent en compte le CO_2 pur comme gaz injecté. Toutefois, une séparation complète de ce gaz des fumées de sortie d'usine ne seraient pas énergétiquement et économiquement viable. Certains autres gaz tels que N_2, Ar, O_2 et H_2S ou encore les SOx et NOx (dans le cas ou les processus de désulfuration et de dénitrogénation seraient évités afin de limiter la consommation de l'énergie - IEA GHG report, 2005) pourraient être injectés dans des proportions représentant une fraction de 5 à 10 mol% du gaz (IEA GHG report, 2005). Les études consacrées à l'effet de ces gaz en profondeur, essentielles pour la pérennité d'un stockage, sont encore peu nombreuses. Elles concernent essentiellement le SO_2 et H_2S : 1) L'étude de la réduction du SO_2 par des calcaires à haute température en chaudières dans le cadre du captage du soufre dans les fumées en sortie d'usines et centrales (Lyngfelt et Leckner, 1989; Hansen, 1991; Mattisson et Lyngfelt, 1998), 2) l'étude du comportement de l'hématite en milieu aqueux à 150°C et 300 bar en présence d'un mélange CO_2-SO_2, montrant une réduction du minéral par l'oxydation complète du SO_2 en sulfates (Palandri et al., 2005 ; Palandri et Kharaka, 2005), 3) l'analyse numérique géochimique de l'action du CO_2 associé au SO_2 et H_2S sur une formation de grès montrant la dissolution des feldspaths et micas, conduisant à la l'apparition d'anhydrite et de soufre natif (Xu et al., 2007), 4) l'étude du comportement des matériaux du puits soumis à la co-injection d' H_2S et CO_2 dans des conditions de réservoir présentant une dissolution des phases silicatées et ferrifère induisant l'apparition de sulfures et de carbonates (Jacquemet et al., 2005).

Il est donc essentiel de collecter des données sur la réactivité de ces gaz au travers d'études expérimentales en laboratoire. Ces données devront tout d'abord se porter sur la réactivité en phase gaz, afin de définir les espèces stables dans le gaz en conditions de stockage, puis sur la réactivité des systèmes eau-gaz pour répertorier les espèces aqueuses. Enfin, la réactivité des roches pourra être étudiée expérimentalement dans les meilleures conditions. Comme pour le CO_2, ces études expérimentales devront être accompagnées de simulations numériques afin de pouvoir prédire l'évolution des stockages géologiques sur plusieurs centaines voire milliers d'années.

III. Le site de Rousse

III.1. Contexte de l'étude

Le projet pilote de TOTAL installé dans la région de Pau en France, représente toute la chaîne de captage, transport, injection et stockage du CO_2 (Figure 27). Le CO_2 capté est issu d'une chaudière à oxycombustion de 30 MW thermiques de la centrale de production de vapeur de l'usine de Lacq ; ancienne chaudière à air modifiée pour fonctionner à l'oxygène. Jusqu'à 120 000 tonnes de CO_2 pourront être produites pendant les 2 années du pilote. Le site de stockage, quant à lui, est le gisement de gaz déplété de Rousse, situé sur la commune de Jurançon au sud de Pau. Il a été choisi par TOTAL pour ses nombreux avantages. C'est en particulier un réservoir de gaz en fin de vie présentant un unique puits de production (Rousse 1) et relié au site pétrochimique de Lacq par un réseau de gazoducs. Les installations ayant déjà connu le CO_2, contenu initialement à 5% dans le gaz de Rousse, elles sont reconverties pour le transit du gaz d'injection. Le projet pilote est l'occasion de définir et de mettre en œuvre une méthodologie générale de qualification de site de stockage, des techniques de surveillance et de vérification applicable aux futurs projets de stockage à long terme et à plus grande échelle. En outre, le réservoir présente des atouts d'un point de vue sécurité du pilote : initialement à 450 bars, la pression du réservoir déplété est aujourd'hui de 30 bar seulement à proximité du puits. L'injection du CO_2 pendant deux ans fera remonter la pression à environ 80 bars, ce qui reste faible par rapport à la pression initiale. La composition du gaz de Rousse différente de celle du gisement voisin de Meillon – Saint Faust, en particulier en ce qui concerne le CO_2 et l'H_2S, montre l'isolement du gisement. Son étanchéité est prouvée par le fait que les hydrocarbures y sont piégés depuis sans doute plusieurs millions d'années.

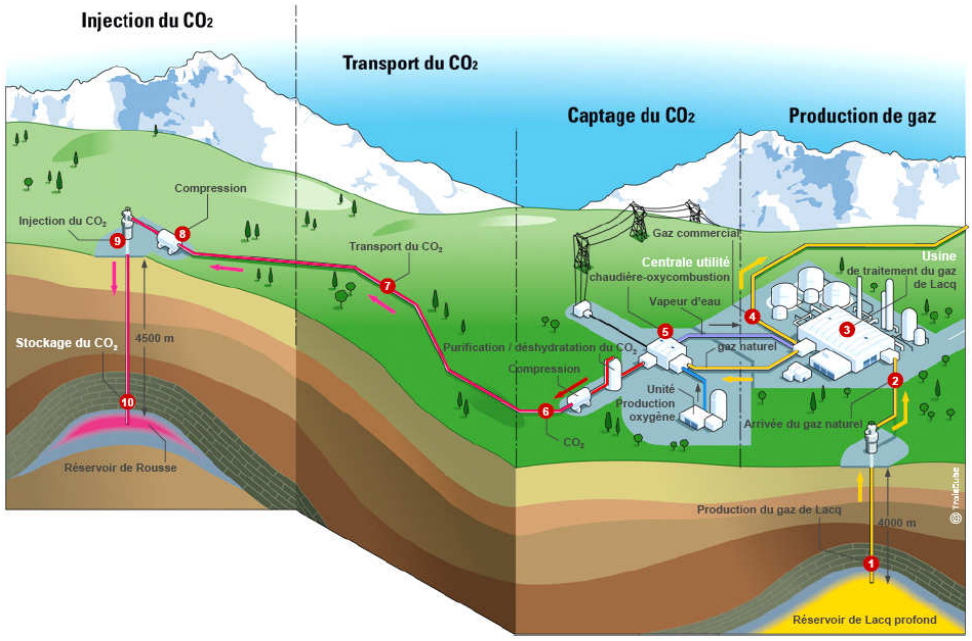


Figure 27 : Schéma d'organisation du pilote de stockage de CO_2 de TOTAL dans la région de Pau.

Le CO_2 sera injecté sur deux ans à 4500 m de profondeur. Différents systèmes de surveillance seront installés autour de la zone : détecteurs de CO_2 en surface, dispositif d'écoute microsismique. L'ensemble des projets de recherche associés au site de stockage sont réalisés en partenariat avec différents organismes publiques ou privés (IFP, ARMINES, BRGM, UPPA, Université de Montpellier, CREGU, IMAGES, INERIS, APESA, …).

Le site pilote de Lacq concerne une injection de dioxyde de carbone ne contenant aucune trace d'oxydes de soufre et d'azote. Le site de Rousse n'est utilisé dans ce travail de thèse que comme un exemple de site de stockage pour étudier l'implication de l'éventuelle co-injection de gaz annexes. Ceux-ci n'étant pas présent dans le cadre du pilote, les résultats n'ont pas et n'auront pas de lien avec celui-ci mais présentent un l'intérêt pour la technologie du CSC au-delà du cas de Rousse.

III.2. Article 1 : Geological storage of CO_2 in the Rousse reservoir (France). Part 1: Reconstruction of geochemical history from mineralogy and fluid analysis in reservoir and caprock.

Reconstruction of geochemical history of the Rousse field (France) from mineralogy and fluid analysis in reservoir and caprock.

Stéphane Renard[1], Jacques Pironon[1], Jérôme Sterpenich[1], Marc Lescanne[2]

[1] Nancy-Université, CNRS, CREGU, G2R laboratory, B.P. 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

[2] TOTAL SA, 64018 Pau Cedex, France

Abstract

The first French pilot of CO_2 storage will be held in the Rousse field Near Pau in the south-west of France. This paper is devoted to describe the mineralogy and petrography of the Rousse reservoir as well as the reconstruction of its thermal and pressure history. The rocks composing the field were sampled on cores from the wells Rousse 1 and 2 and were analyzed through ICP-MS, XRD, SEM, EPMA, TEM, cathodoluminescence and microthermometry coupled to a Raman microprobe. The resulting mineralogy showed a predominance of carbonates associated to quartz, clays and pyrite. The PT conditions were derived from the fluid inclusions trapped in the fracture minerals of the Upper Jurassic "Dolomie de Mano" and the Upper Cretaceous breccia corresponding respectively to the reservoir rock and the base of the caprock of the field. The results show a double-time fluid circulation with a first stage during the Late Jurassic to Early Cretaceous for the reservoir rock corresponding to the rifting period of the Aquitaine basin and a second stage during Paleocene in breccias corresponding to the Pyrenean compression period. The field has already known CO_2-rich fluids, at the origin of the carbonates in the fractures in the "Dolomie de Mano". Two main episodes of gas demixion are detected with gas compositions different from the present day composition. Limited reactions have been detected between fluids and diagenetic minerals and are essentially marked by late oxidation of Fe-dolomite in contact with pore space or late calcite in reservoir fracture network. Re-injection of CO_2 in the depleted gas field will equilibrate rapidly with the carbonates and should have a limited reactivity with the clays.

1.Introduction

The injection of the CO_2 into deep geological formation could be a good way to limit the greenhouse gas emissions from anthropogenic sources. However, carbon dioxide and some of the co-injected gases are chemically active (oxidizing, reducing or acidic) and could react with the reservoir rocks and the caprock (Kaszuba et al., 2003, Oelkers et Schott, 2005, Xu & al., 2007). This could lead to the petrophysical modifications of the rocks and finally to the leakage of the stored gases. Thus, before any operation of storage, the long-term stability of the field submitted to CO_2 and co-injected gases has to be demonstrated.

In this context TOTAL wants to demonstrate the feasibility of an integrated CO_2 capture, transportation, injection and storage scheme from a boiler at a 1/10th reduced scale. This industrial project conducted at Lacq in the south-west of France is the first French CCS (Carbon Capture and Storage) pilot project. The CO_2 is injected into the Rousse depleted gas field at 4500 m into the Upper Jurassic reservoir of the “Dolomie de Mano” Formation. Initial reservoir pressure was 485 bar at 4500 m depth. Discovered in 1967, producing since 1972, the field was largely depleted with, for the “Dolomie de Mano” reservoir, an average downhole pressure of 35 bars in 2008. Pressure should reach 80 bars at the end of the two years injection of CO_2 which has just started at the beginning of 2010. This pressure far from the initial pressure of the field should prevent from any CO_2 flow out of the reservoir rock.

The first step to predict the reactivity of the host rock is to study the geology and the mineralogy of the target. Moreover, the understanding of the history of the gas field in terms of pressure and temperature, as deduced from the study of fluid inclusions (Roedder, 1984) coupled to geology, can give information about the pressure regimes undergone by the reservoir and about ancient fluid-rock interactions. This paper is devoted to the description of the mineralogy and petrography of the Rousse reservoir as well as to the reconstruction of its thermal and pressure history. Implications on the long-term stability of the storage will finally be discussed.

1.1. Geological setting.

The geological history of the Aquitaine Basin was described by De Chevilly et al., 1969, Biteau et al., 2006 and Serrano et al., 2006. The Aquitaine basin of 35 000 km² is located in the southwest of France between the Poitou threshold to the north and the Pyrenean Mountain chain to the south. It is divided in three units from north to south: the Parentis basin, the North Aquitaine Platform and the North Pyrenean Foreland (figure 1).

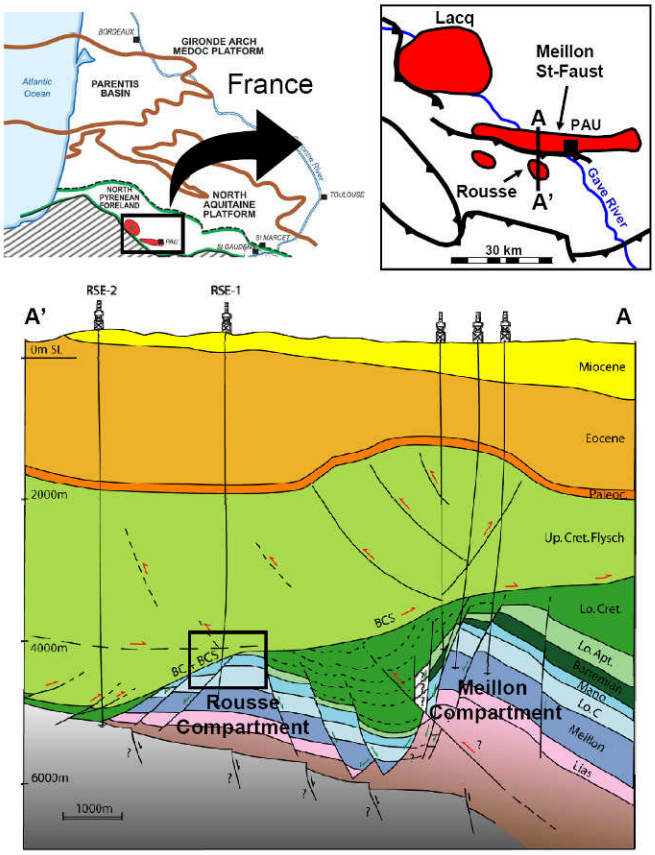


Figure 1: Regional location and cross section of the Rousse Field. Red zones represent the main gas fields of the area. The cross section corresponds to the AA' line on the location scheme and presents the Meillon and Rousse carbonates compartments. The Rousse field is located at the top of the Rousse compartment. From Biteau et al., 2006 ; Gapillou et al., 2008

The structure developed on the Palaeozoic basement, starting with a carbonate reef created in a shallow sea during late Malm. In Early Cretaceous an extensional context led to the creation of a rifting phase fracturing and structuring the carbonate platform. But the beginning of the subduction of the Iberian plate under the European plate stopped the extension at the end of Albian, prior to the development of an oceanic crust. During Late Cretaceous, the

continued subduction led to the formation and migration of northward flexural basins. The paroxysmal phase of the compression operated during the Eocene leading to the Uplift of the Pyrenean Mountain chain and the deformation of the foreland basins.

The gas reservoirs developed mainly in fractured and diagenetically modified carbonates in the Parentis Basin, the middle of the North Pyrenean and the eastern part of the North Aquitain Platform (Figure 1).

1.2. The Rousse reservoir.

The Rousse gas field is situated to the south-east of the acid gas field of Lacq and 5 km to the South of Meillon (De Chevilly & al., 1969 – figure 1). The reservoir is constituted by the Jurassic platform faulted by the Early Cretaceous extensional episode. As shown on the cross section in figure 1, the Meillon block was uplifted during the first compressive phase from Late Albian to Senonian, isolating itself from the Rousse compartment (De Chevilly & al., 1969 and Biteau & al., 2006). An unconformity defines the transition between the Upper Jurassic reservoir rocks and the thick Upper Cretaceous flysch underlying the syn-compressive Tertiary sediments. The opposite evolution of the sediment thickness from the south to the north between the flysch and the tertiary sediments is due to the high migration of the foreland basins during the Tertiary. The flower shape structure overlying the traps, known as the Pau anticline, is interpreted as a transpressive structure induced by a slight thrust movement initiated by the North Pyrenean Frontal overthrust, some ten to fifteen kilometers to the south (Biteau et al., 2006). The deformation was propagated toward the north due to thin evaporitic bedding-planes (BC and BCS on figure 1) within the base of the Upper Cretaceous playing the role of a decollement level.

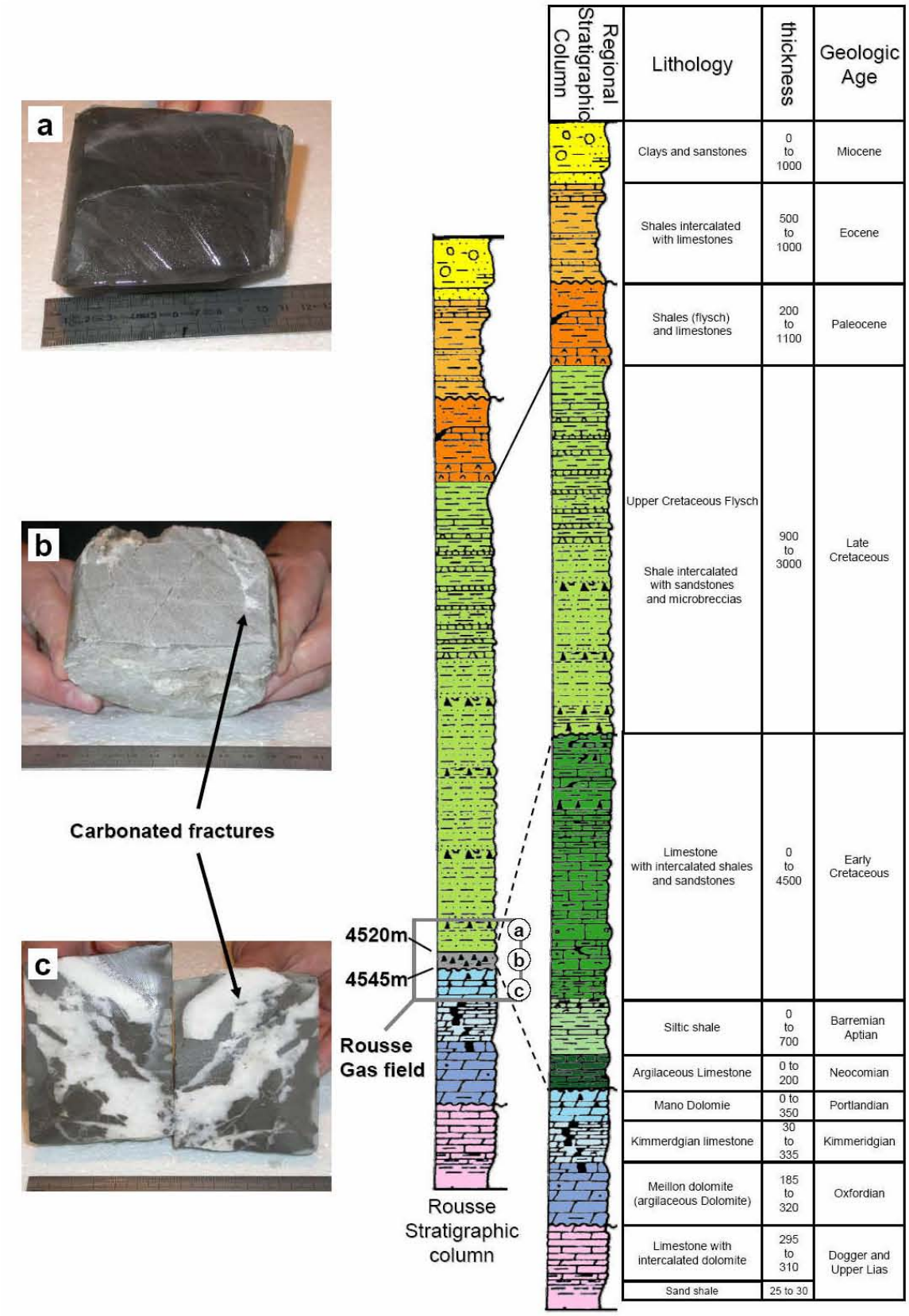


Figure 2 : <u>Stratigraphic log and lithology of the Aquitaine basin and the Rousse gas field with pictures of the main rock facies of the field.</u> (a) Campanian Flysch, (b) Campanian Breccia, (c) "Dolomie de Mano". Adapted from De Chevilly et al., 1969 and Bourrouilh et al., 1995.

The Jurassic palaeoplatform is constituted by a succession of partially dolomitized limestones and dolomites overlapped by Lower Cretaceous shales as shown on the stratigraphic sequence in figure 2 (De Chevilly et al., 1969 and Bourrouilh et al., 1995) deposited in a peritidal context during Portlandian. It has been formed by a succession of three stages of dolomitization. The first stage occurred during the deposition of the sediments, followed by the second stage at the start of the burial. They conducted to the high cementation of the rock by recrystallization of crypto to microcrystalline dolomite. The third stage led to deposition of the fractures carbonates (figure 2c) in association with the tectonic fracturing during late Jurassic to Early Cretaceous. Considered as a late dolomitization it conferred to the rock its reservoir quality (Grimaldi M.H., 1988). Over the Mano dolostone, the Barremian to Lower Cretaceous sediments at 4545 m have been eroded during Early Upper Cretaceous. A sedimentary Upper cretaceous breccia makes the transition between the “Dolomie de Mano” formation and the overlying Campanian flysch (figure 2b). It probably acted as a bedding plane in the Upper Cretaceous flysch displacement during the compression phase of the Pyrenees Mountains (figure 1). With a thickness of around 2 000 m, the flysch acts as the caprock of the field (figure 2a), mainly made of silico-calcareous shales. The 2 500 m of sediments above are composed by successions of shales and limestones, interlayered by sandstone formations. The end-member of Miocene molassic deposit is made of clays and sandstones corresponding to the filling of foreland basin by the beginning of the erosion of the Pyrenean Mountains (De Chevilly et al., 1969).

The Rousse reservoir, such as the Meillon compartment has a very low porosity and permability. The matrix porosity is estimated to be between 3 and 4 % and the permeability near 0.1 mD. The reservoir quality lays in the intense fracture network, upgrading the average permeability of the whole rock to 20 mD (De Chevilly & al., 1969). No active aquifer is present (no water was produced during the exploitation), and the water saturation (Sw) is supposed to be between 20% and 40%. The Rousse gas field was charged by an in situ system involving the Upper Kimmeridgian source rock. The charge is considered to occur during the Miocene. The gas initially present at a quantity of 150.10^9 SCF (Standard Cubic Feet) (Biteau et al., 2006) presents some differences on the CO_2 and H_2S content towards other gas fields in the area (Table 1).

	Lacq	Meillon	Rousse
N_2	-	0.44	0.75
H_2S	15.23	5.84	0.77
CO_2	10.00	8.52	4.58
CH_4	69.23	77.81	76.52
C_2H_6	3.30	3.57	4.57
C_3H_8	1.11	1.19	2.04
C_4H_{10}	0.51	0.89	1.62
C_5H_{12}	0.31	0.50	0.80
C_6^+	0.31	1.24	8.26

Table 1 : Composition of the downhole gas for the Meillon, Rousse and Lacq reservoirs in mol%. From De Chevilly et al., 1969.

The low content of non hydrocarbon gases could be explained by local absence of the Barremian source rock, eroded during Late Cretaceous. Two wells were drilled in Rousse (figure 1). The well RSE 1 opened the field and was directly drilled in the structure. The well RSE 2 was drilled several years after and never produced gas.

The hydrostatic and lithostatic gradients for the Mano Dolomite and the Campanian Breccia were modeled on Petromod 1D with geological data from the bibliography presented herein. In regard with the rock sampling for these formations, the evolution of the "Dolomie de Mano" and the Upper Cretaceous breccia were respectively calculated on the profile of the RSE 1 and RSE 2 wells. For each well, the evolution of the temperature was calculated from surface heat flows. As the data are missing, we have chosen to take mean values from observed present values in similar geological contexts (Lucazeau and Vasseur, 1989 revised by the BRGM, 2006). The heat flow was respectively fixed at 130 mW/m², 80 mW/m² and 60 mW/m² for the rifting phase, the start of the Pyrenean compression and the present time. The resulting gradients are displayed in the figure 10 with the corresponding geological times. Whatever the formation is, the gradients are not linear. This is due to the variation of heat flow with time but also to the sedimentation and compaction rates, which vary from a layer to an other. The loops are due to erosion stages, especially the erosion of the Lower Cretaceous around -100 Ma. This preliminary basin modeling should be improved in the future, taking into account 2D and 3D approaches.

2. Materials and methods

Studied samples are representative of the three main facies of the sedimentary pile (fractured “Dolomie de Mano”, breccia and flysch). The Campanian flysch and the “Dolomie de Mano” were sampled on the core issued from RSE 1 at respectively 4500 m and 4580 m deep. The Upper Cretaceous breccia is not present on the RSE 1 core. It has been sampled on core from RSE 2 at 5293 m, assuming a lateral continuity of the facies.

The samples were first analyzed by ICP-MS (bulk analysis) and XRD as powders. The rocks were porphyrized before any study. The fracture and matrix facies of the Mano Dolomite were previously separated under microscope after a rough grinding stage (size of the clasts around 1 mm). The bulk analyses were carried out at the SARM-CRPG (Nancy, France). The powders were fused at 1080°C with $LiBO_2$, and then dissolved in a solution of HNO_3. The resulting solution was analyzed by ICP-AES on a type II Jobin-Yvon JY 70 for major and minor elements and ICP-MS on a Perkin-Elmer Elan 5000 for minor elements. Carbon dioxide and sulphur were analyzed by impulsion coulometry after calcination. All analytical details (detection limits and procedures) are described in Carignan et al., 2001. The XRD were performed at the Institut Jean Lamour (Nancy, France) with a diffractometer X'Pert Pro MPD from Panalytical with a vertical axis. It contains a copper anticathode and a X'Celerator detector. The diffractograms were registered on a range of 2θ from 5° to 75° with a measure step of 0.017° and a timestep of 34.92 s for 12.12°.

Cathodoluminescence (CL) petrography was performed on a CITL type cold cathode equipment on thin-sections polished on one side at G2R laboratory, Nancy Université. Thin sections of the rocks were also analyzed by SEM and EPMA at the SCMEM (Nancy-Université, France) for the mineralogical determination. The SEM micrographs and EDS analyses were performed on a Philips XL30 coupled with an EDS probe using a Si(Li) semi-conductor detector. The accelerating tension was fixed at 20 kV and the counting time was fixed at 60 s for EDS analysis. The electron microprobe analyses (EPMA) were carried out for elements (Al, Mg, Si, K, Ca, Mn, Ni, Fe Sr, S and Pb) on a CAMECA SX100 equipped with a wavelength dispersive spectrometer and calibrated using natural and synthetic oxides (albite, olivine, orthose, wollastonite, $MnTiO_3$, NiO, hematite, $SrSO_4$). The analyses were performed under the following conditions: current of 10 nA, accelerating voltage of 15 kV, defocalized electron ray on a surface with a diameter of 5 µm and counting time of 15 s per element except for Sr and Ni for which it was of 30 s. The total Fe was analyzed as FeO. Thus, the EPMA was used to perform elemental mapping of selected areas on thin sections.

The analytical conditions for each point were: current of 100 nA, accelerating voltage of 15 kV, focalized electron ray corresponding to an analyzed volume of 0.42 μm^3, and counting time of 3 µs per element. The resulting maps were treated on Photoshop©. All the micrographs were superimposed. The corresponding zones of the elements were colored in accordance with the elements composing the minerals, set by previous XRD, SEM and EPMA (see figure 3-E for example).

A special treatment was used for the clay analysis, including a decarbonation of the rock by acid attack and then a study by XRD and TEM. The rocks were partly ground in millimetric fragments and added to a solution of pure water. The decarbonation was performed by adding droplets one by one of chlorhydric acid to the solution controlling the pH so that it did not fall under 3. After decarbonation, the solution was washed with pure water 5 times. During this operation, the temperature was set to ambient temperature for calcitic rocks and 80°C for dolomitic rocks. TEM microphotographies, electron dispersive spectra and electron diffraction patterns were obtained on the resulting powder samples dispersed in ethanol and deposited on a micro grid (Formvar/Carbon 300 Mesh Ni, Agar Scientific). They were carried out at the SCMEM (Nancy-Université, France) on an electron microscope Philips CM20 equipped with a Si-Li detector and Li super ultra-thin windows at 200 kV.

During the geological history of the Rousse gas field, fluids have been trapped in minerals. They are witnesses of the past events which occured in the rocks (Roedder, 1984). The fluid inclusions contained in the diagenic minerals or minerals in fractures of the “Dolomie de Mano” and the Upper Cretaceous Breccia were analyzed in thin sections of 200 µm. The samples were studied at the G2R laboratory (Nancy-Université, France) by microthermometry using a Linkam MDS600 heating-cooling stage adapted to an Olympus optical microscope. According to the calibration curves, temperatures of phase changes (homogenization temperature, Th) are given with an accuracy of ± 1°C. Horiba Dilor-Labram Raman microspectrometer was used for the measurement of the composition of the gas phase in the fluid inclusions (Dubessy et al., 1989), and for the dissolved gas in the liquid aqueous phase according to the procedure described by Guillaume et al. 2003. The chlorinity (expressed in mole NaCl per kg of H_2O) of the aqueous phase was also determined by Raman by a method based on the modification of the Raman band of stretching vibrations of water produced by the chloride ion (Dubessy et al., 2002). The isopleths (bubble point curve) of the two-phase liquid-vapor inclusions are calculated using the Duan equation of state (Duan, 2000) in case of H_2O-NaCl-CH_4 system. Then, the isochores (isodensity curves) are

calculated from the Zhang and Franz equation (Zhang and Frantz, 1987) considering dissolved methane has no effect on the isochore. Isochores of the vapor inclusions are calculated using two softwares developed by Bakker (Bakker, 1999, 2001 and 2003). First, the soft Loner 8.exe calculates the density of the fluid and its pressure at Th from the gas composition and the Th using the Bakker equation of state (Bakker, 1999). Second, the soft ISOC.exe establishes the P-T relation of the isochores.

3. Results

The study has been split according to the three geological formations composing the field. The selected samples are representative of the main units even if they cannot be considered as an exhaustive sampling. By consequence, some secondary minerals can be over or under estimated.

3.1. Dolomie de Mano (RSE 1, 4580 m)

The “Dolomie de Mano” is composed of a matrix of dolomicrosparite (mineral diameter around 5 µm) crosscut by fractures, partly filled by carbonates (figure 3A and 3B), with apertures from 200 µm to several millimeters. They randomly cut the matrix stratigraphy underlined by thin beds of quartz. The fractures are dispatched in two types depending on their size: the microfractures and the macrofractures, which have an aperture respectively lower and higher than to 1 mm. The microfractures often crosscut the macrofractures.

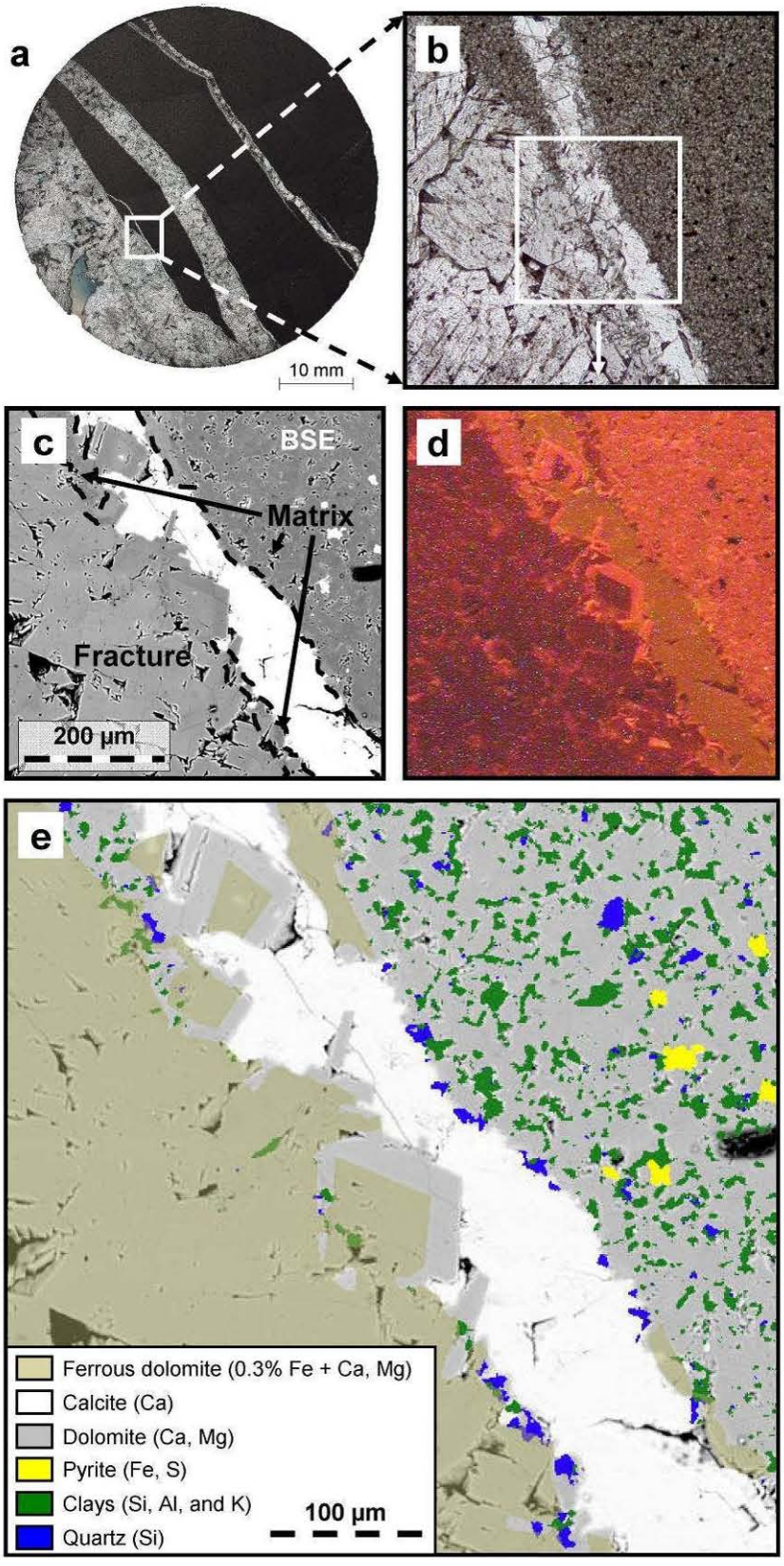


Figure 3 : <u>Mineralogical assemblage of the "Dolomie de Mano" facies.</u> (a) and (b) : pictures from optical microscopy showing the matrix and fractures of the rock. (c) backscattered scanning electron picture of the zone defined on (b). (d) Cathodoluminescent picture of the zone (c). (e) false color picture edited from X-ray mapping on zone (c).

3.1.1. Matrix mineralogy:

The chemical analysis of the matrix of the “Dolomie de Mano” is mainly composed of Mg, Ca and CO_2 (table 2), showing that the carbonates are the major minerals.

Oxide	"Dolomie de Mano"		Campanian Flysch
	Matrix	Fracture	
SiO_2	5,84	< L.D.	23,14
Al_2O_3	1,67	0,07	5,72
Fe_2O_3	0,49	0,51	3,90
MnO	0,01	0,01	0,08
MgO	18,77	18,64	1,07
CaO	28,42	33,14	33,90
Na_2O	< L.D.	< L.D.	0,22
K_2O	0,42	< L.D.	1,04
TiO_2	0,07	< L.D.	0,24
P_2O_5	0,55	< L.D.	0,10
CO_2 total	42,44	46,26	29,12
S total	0,22	< L.D.	0,13
LI[1]	42,74	47,09	29,12
Total	99,20	99,47	98,65
Ba (ppm)	45	4	132
Sr (ppm)	98	202	799
V (ppm)	15	3	49
Cu (ppm)	6	< L.D.	10
Cr (ppm)	14	< L.D.	36

Table 2: Bulk composition of matrix and fractures of the “Dolomie de Mano” and the Campanian Flysch expressed in wt%. [1] Includes the CO_2.

The secondary elements are silicon representing almost 6 wt% followed by aluminium, phosphorus, iron, potassium, sulfur, titanium and manganese. The high presence of carbonates is confirmed by XRD analyses showing mainly dolomite. However, we can recognize also quartz, pyrite and clays mainly represented by illite. The dolomite shows on EPMA analyses a constant Ca/Mg ratio of 1.06 (Table 3).

	Mineral	Nb of Analyses		Mg	Al	Si	K	Ca	O	Fe	Minor elts[1]	Total
Dolomie de Mano	Matricial Dolomite	5	Mean	24,0	0,2	0,2	0,1	25,3	50,0	0,0	0,1	100,0
			Std Dev.	0,3	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,1	
	Fracture Calcite	5	Mean	0,7	0,0	0,0	0,0	49,3	49,9	0,0	0,1	100,0
			Std Dev.	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	
	Fracture Non-ferrous	5	Mean	23,6	0,0	0,0	0,0	26,3	50,0	0,0	0,2	100,0
			Std Dev.	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	
	Fracture Ferrous	11	Mean	23,5	0,0	0,0	0,0	26,2	50,0	0,2	0,1	100,0
			Std Dev.	0,3	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	
Camp. Flysch	Calcite	3	Mean	0,3	0,0	0,0	0,0	48,1	50,6	1,0	0,1	100,0
			Std Dev.	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,9	0,8	0,1	
	Siderite	2	Mean	6,1	0,2	0,3	0,0	6,6	50,1	35,8	1,0	100,0
			Std Dev.	0,3	0,2	0,2	0,0	0,1	0,2	0,8	0,3	
	Dolomite	2	Mean	24,3	0,0	0,0	0,0	25,2	50,0	0,4	0,1	100,0
			Std Dev.	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0	
Camp. Breccia	Calcite	3	Mean	0,2	0,0	0,0	0,0	49,7	49,9	0,1	0,1	100,0
			Std Dev.	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	

		Nb of Analyses		S	Fe	Cu	Pb	Total
Dolomie de Mano	Pyrite	3	Mean	66,5	33,5	0,0	0,0	100,0
			Std Dev.	0,0	0,0	0,0	0,0	
Camp. Flysch	Pyrite	3	Mean	65,9	34,1	0,0	0,0	100,0
			Std Dev.	1,1	1,1	0,0	0,0	
Camp. Breccia	Pyrite	3	Mean	66,4	33,6	0,0	0,0	100,0
			Std Dev.	0,1	0,1	0,0	0,0	
	Galena		4	49,5	0,7	0,0	49,8	100,0

Table 3 : Composition of the carbonates and pyrites present in the "Dolomie de Mano", Upper Cretaceous Breccia and the Campanian Flysch in atom%. Results obtained from WDS analysis in EPMA. [1] Concerns the sum of K, Cl, Mn, Ni and Sr

It presents a regular ratio Fe / S of 0.5. Most of them present constant composition measured by TEM on individual particles (table 4). Its Al content is due to neighboring clays. They are mainly made of silicon and aluminum, but contain non negligible fractions of potassium, iron and magnesium. Their composition is very variable as showed by the table 4. Their formulae were calculated by the Harvey's method (Harvey, 1943) based on 11 oxygens and Fe^{3+} from TEM analyses and were placed in the diagram showing tetrahedral silicon versus interlayer charge (figure 4) in order to understand their organisation.

Sample	Nb of analyses		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
Camp. Flysch: Illites and Smectites	17	Mean	18,39	13,23	1,58	0,73	2,93	0,20	0,12	62,82
		Median	17,93	12,81	1,16	0,71	2,72	0,00	0,11	63,61
		std dev.	1,58	1,57	1,15	0,49	1,70	0,46	0,10	2,53
Camp. Flysch : Chlorites	8	Mean	14,04	11,31	9,02	3,68	0,68	0,00	0,16	61,12
		Median	14,30	11,29	8,34	3,96	0,67	0,00	0,18	61,91
		std dev.	2,13	0,80	3,10	0,78	0,53	0,00	0,07	3,96
Dolomie de Mano	27	Mean	19,53	12,90	0,34	1,84	3,60	0,29	0,16	61,35
		Median	19,80	12,84	0,29	1,61	3,85	0,07	0,16	61,29
		std dev.	1,88	1,14	0,24	1,08	1,21	0,79	0,09	2,56

Table 4 : Composition of the clay minerals from the Campanian flysch and the "Dolomie de Mano" in atom% obtained from TEM analyses.

The position of the points confirmed the XRD analysis showing a concentration of most of the points in the illite area. A mean illite formula was calculated. It corresponds to a high-charged illite: $(Si_{3,53}Al_{0,47})^{IV}(Al_{1,67}Fe_{0,04}Mg_{0,27})^{VI}K_{0,69}(Na_{0,02}Ca_{0,04})O_{10}(OH)_2$. However, some dispersed points reveal the presence of rare interstratified illite/smectite and smectite/chlorite and the probable presence of muscovite. No individual chlorite particles are detected, but acid attack could cause some chlorite dissolution and by consequence chlorite underestimate. Pyrite is the single type of sulfides detected in the matrix.

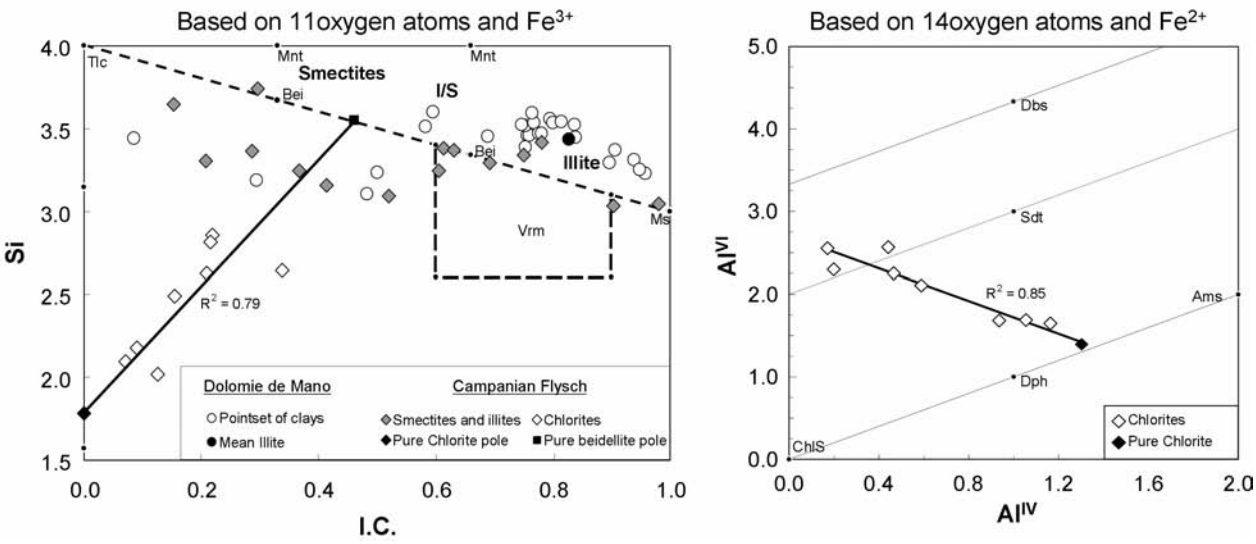


Figure 4 : Diagram Si vs interlayer charge for the Campanian Flysch and the "Dolomie de Mano", and AlVI vs 4-Si for the Campanian Flysch. Data were calculated from TEM analysis by the Harvey's method (Harvey, 1943). Whereas the clays of Mano Dolmite are mainly illites, the clays of the Campanian Flysch are more spread and present a constant evolution from chlorites to smectites. Diagrams are adapted from Guillaume, 2002. Ams: amesite, Bei: Beidellite, Dbs: Donbassite, Dph: daphnite, I.C.: interfolial charge, I/S: interstratified Illite/Smectite, Mnt: montmorillonite, Ms: muscovite, Sdt: sudoïte, Tlc: Talc, Vrm: Vermiculite.

The spatial organization of the minerals has been studied by elemental X-ray mapping and is shown on figure 3E. It confirms that Dolomite is the main mineral phase of the matrix. Clays are scattered around the dolomite grains of matrix where quartz is present in grains of around 20 µm. Quartz proportion can vary from 3 volume % to 15 volume % in zones where it is organized in thin stratified beds. The pyrite is spread in massive anhedral crystals of 10 µm in very low concentrations (from 0.1 to 1 volume %). Its distribution is not controlled by stratigraphy.

3.1.2. Fracture mineralogy:

The bulk chemical composition (table 2) shows that the fractures are mainly composed of calcium, magnesium and carbon under CO_2-form. They contain neither silica nor sulfur or phosphorus. The aluminum fraction can be attributed to the clay contamination due to the separation process between the fractures and the matrix. We can notice the presence of iron. In the trace elements, strontium is highly represented with 200 ppm whereas barium concentration is low (4 ppm). The XRD shows two main sorts of carbonates in fractures: calcite and dolomite. The composition of the dolomite, determined by SEM analysis, shows a higher Ca / Mg ratio (1.13 ± 0.02) in comparison with the matrix dolomite (table 3). Fe-content permits to discriminate two types: a "pure" dolomite and a ferrous saddle dolomite with a maximal content of 0.3 at% of Fe (table 3). These two types are clearly evidenced in backscattered electron micrography (figure 3C) and X ray mappings (figure 3E). Mineralogy in fractures is also correlated to cathodoluminescence (figure 3D): calcite, ferrous dolomite and dolomite respectively correspond to yellow, brown, and light red luminescence. The main part of the fractures is filled by the ferrous dolomite. The non-ferrous dolomite is always located between the ferrous dolomite and the calcite or next to the porosity. CL observation on ferrous saddle dolomites in contact with pores shows a continuous gradient of colors from light red to brown, from rim to core (figure 5). Analyses in SEM-WDS confirmed that it is correlated to a sigmoidic evolution of the Fe-content from 0 in the vicinity of the pore to 0.3 at% in the mineral core (figure 5), whereas Ca/Mg ratio is quite constant.

The calcite developed in the microfractures or on wallrocks of the macrofractures, crosscutting the dolomites as can be seen on figure 3.

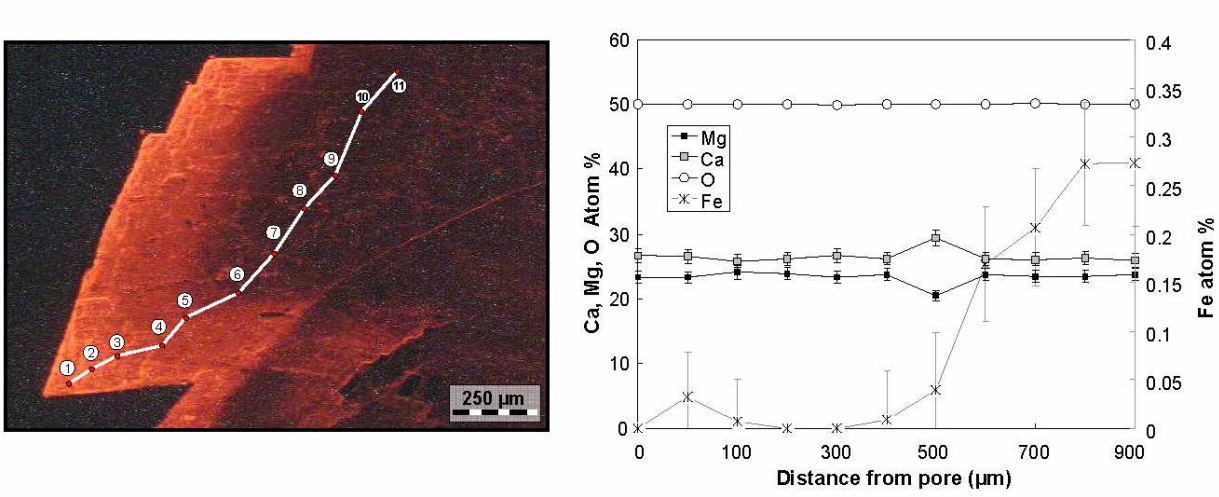


Figure 5 : left: CL image of saddle dolomite in contact with pore in fracture from "Dolomie de Mano", with locations of WDS analyses on EPMA. Right: Ca, Mg and Fe concentration evolution with distance from pore. The evolution of the Fe-content follows a sigmoïdal increase when we move far from porosity.

Some massive pyrite is observed in several microfractures. However, this mineral remains anecdotic.

The fluid inclusions are organized in several types, depending on the host mineral (figure 6), which is here calcite (inclusions c) or dolomite (inclusions d), the number and types of phases, and their spatial organization (isolated: inclusions *i* or in planes: inclusions *p*). They are vapor single-phase (inclusions V) or liquid-vapor two-phase (inclusions LV). The vapor inclusions are only present in the calcite and do not exceed 10 µm in size, whereas the LV inclusions are displayed in the two types of minerals and are sized from 3 µm to 20 µm. Most of inclusions V and LV have a negative crystal shape. None of them contain any oil droplet because they show no fluorescence under UV light.

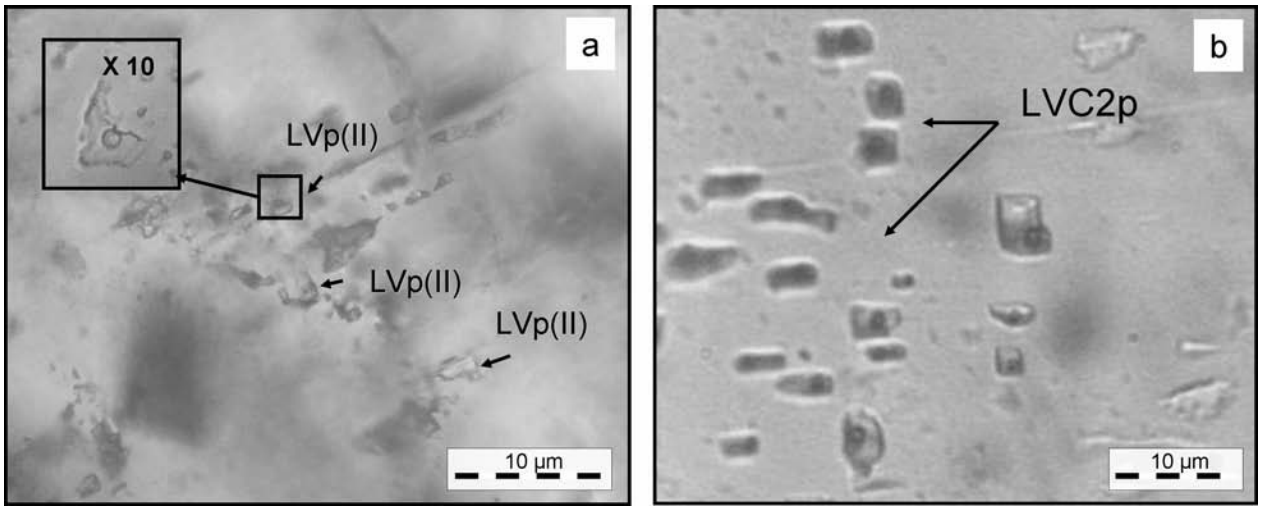


Figure 6 : Photomicrographs of fluid inclusions contained in the fractures of the "Dolomie de Mano" (a) and the Upper Cretaceous breccia (b). (LV) Two-phase liquid-vapor inclusions, in planes (p), in dolomite (II) and in the second type of calcite (2).

The homogenization temperatures of the LV inclusions are spread in two populations: 145 - 152°C and 160 - 166°C (figure 7). The first population includes the whole calcite inclusions and a part of the dolomite inclusions. The second population corresponds to the main part of the dolomite inclusions. The homogenization temperatures in the V inclusions of the calcite were difficult to obtain because of the size of the inclusions and the darkness of the crystals. They were measured by optical microthermometry on rare inclusions and confirmed by Raman microscopy. The inclusions showed a transition with a growing non-wetting phase when the increasing temperature approached the homogenization temperature. The Raman

analyses confirmed that the growing phase corresponds to vapor by presenting a peak with a higher Raman shift than the wetting phase (respectively 2912.5 cm^{-1} for the growing non-wetting phase against 2911.3 cm^{-1} for the wetting phase). Only one optical measurement of Th at -56.4°C has been acquired. However, the other V fluid inclusions presented a similar behavior in similar temperature range (between -60°C and -40°C) under the Raman microprobe.

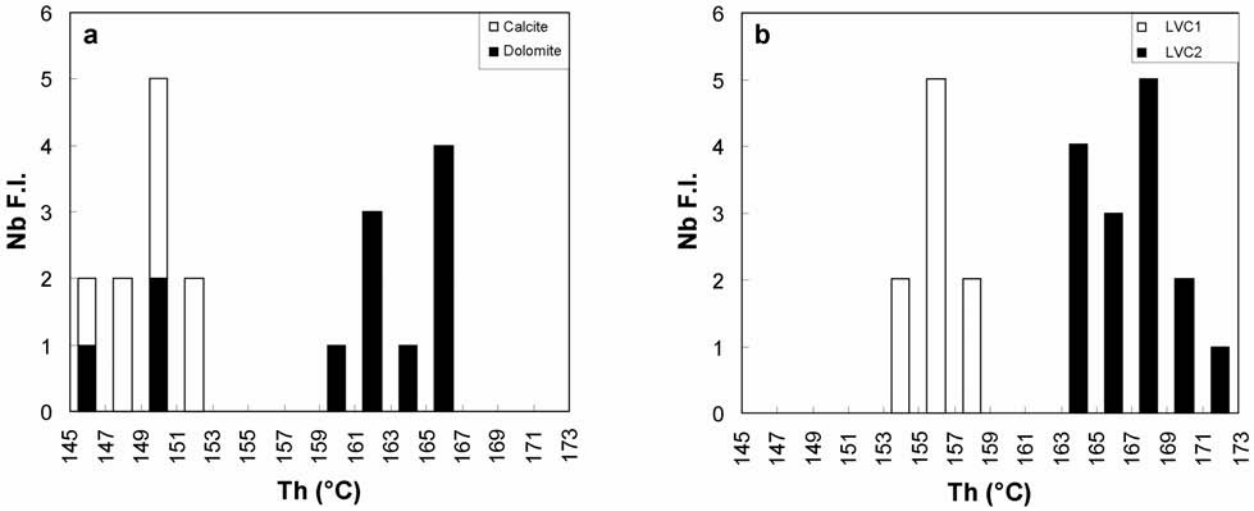


Figure 7 : Histograms of homogenization temperatures of the two-phase fluid inclusions (Lw) from the "Dolomie de Mano" (a) and the Upper Cretaceous Breccia (b). The two formations show dual ranges of temperatures.

Due to bad transparency and double refringence, melting temperature measurement of two-phase inclusions was not possible to acquire by microthermometry. By consequence, salinity expressed in the form of NaCl content was measured using Raman technique. Salinities are all included between 0.2 and 1 molal (table 5). The inclusions in calcite are included in the interval 0.2-0.8 molal whereas the dolomite inclusions have higher salinities between 0.5 and 1 molal.

Raman analyses of the gas phase of LV inclusions at room temperature show the presence of methane, carbon dioxide and ethane (table 6). While the methane represents the majority of the gas composition in each inclusion, the ethane concentration does not exceed 1.5 mol% whatever the inclusion type is. However, the proportions can vary in function of the type of inclusion. Calcite Lw inclusions are methane-rich and CO_2-poor with respective proportions over 96% and under 3.5%, and most of dolomite inclusions have a CO_2 proportion over 10% reaching 25% for one inclusion. Raman analysis at room conditions of V inclusion in calcite gives 97.3 mole % of CH_4, 2.2 mole % of C_2H_6 and 0.5 mole % of C_3H_8.

The analysis of dissolved gases in LV inclusions were performed with the Raman microprobe at homogenisation temperature. For each inclusion, the only detectable gas is methane. The CH_4 concentration varies with inclusion types: type LVI inclusions in calcite have methane molalities from 0.11 to 0.13, whereas type LVII inclusions in dolomite shows weaker molalities around 0.08 (table 5). No relation between molality, salinity and homogenization temperature have been evidenced for LV inclusions in the fractures of “Dolomie de Mano”.

3.3. Upper Cretaceous breccia (RSE 2, 5293 m)

In RSE 2, the Upper Cretaceous Breccia is buried between 5192 m and 5302 m in depth. It is constituted by polygenic elements from Lower Cretaceous to Triassic formations. Fracturing affects the base of the Breccia and is mainly filled by carbonate minerals (figure 8).

3.3.1. Petrography of the Matrix of the breccia

The size of the clasts are highly variable (from millimeter to centimeter as can be seen on figure 8). A trend in vertical succession of clasts starts by Lons limestone on the bottom to “Dolomie de Meillon” around 5260 m and “Dolomie de Mano” around 5280 m (Grimaldi, 1988). The mineral composition of these clasts is marked by a carbonate matrix (calcite or dolomite) including minor fractions of clays, quartz and pyrite in variable proportions. Clasts are affected by fracturing prior to deposition. A calcareous shale fills the spaces between the clasts. It is dolomitized in the base of the formation (between 5280 m and 5302 m). It shows lenses filled by euhedral diagenetic minerals.

3.3.2. Petrography of the lenses

The lenses have been filled after the rock deposition. Calcite is the dominant filling material in the form of two different facies: wall rock tiny calcites and large calcites in the center part of the lens presenting pseudomacles characteristic of a late diagenetic precipitation (figure 8B). The wall rock calcites form a 30 µm fringe at the contact of the breccia clasts. We can notice the presence of other types of minerals such as sulfides and clays. Sulfides are represented by euhedral crystals of pyrite sometimes in close association with galena. Clays

occur around euhedral calcite crystals as it can be seen on figure 8C. The black frame in this photomicrography was analyzed by X-ray mapping. The results are exposed on figure 8E.

A succession of three mineral assemblages is observed from the edge of the calcite crystals. First, an extensive layer of silicon corresponding to quartz precipitated perpendicular to the edges of the calcite. Second, a Mg-clay layer (Mg-smectite or chlorite) is marked by the presence of silicon, aluminum, iron and magnesium. Third, a clay-pyrite association marked by the presence of two element associations: silicon-aluminum-potassium-magnesium and iron-sulfur. The presence of high concentration of potassium is typical of illites or smectites. Pyrites are embedded in K-clays in the form of numerous euhedral cubic crystals. Pyrite can also be found inside the euhedral calcites (figure 8C).

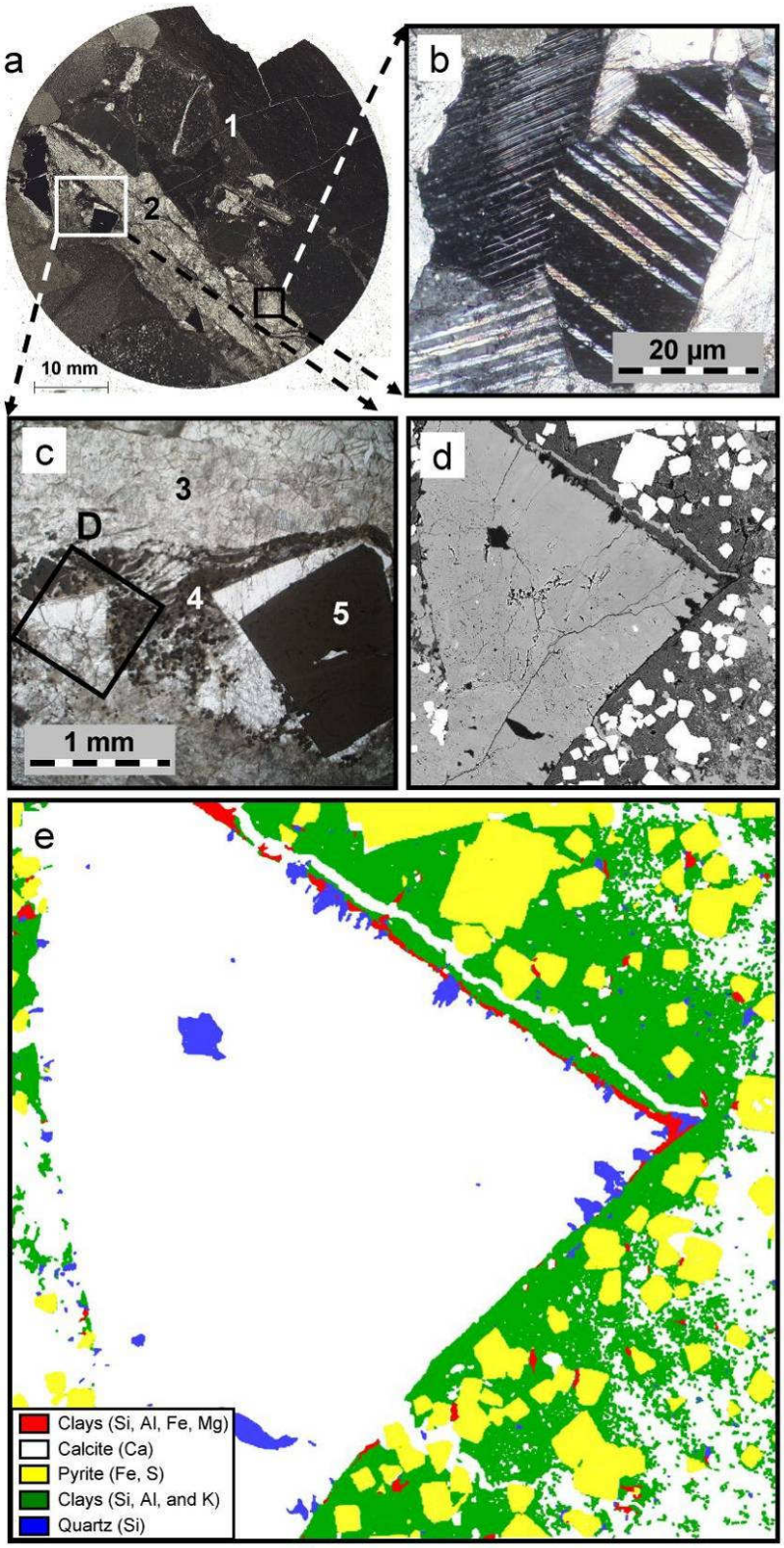


Figure 8 : Mineralogical assemblages of the Upper Cretaceous breccia. (a) optical picture of the thin section showing a lens and the different clasts, (b) fracture calcite seen in plane-polarized light showing pseudomacles, (c) zoom in lens showing calcite, clays and sulfides, (d) backscattered scanning electron micrograph in the fracture, (e) colored micrograph edited from a X-ray mapping on zone D. (1) clast of the breccia, (2) lens, (3) calcite, (4) clays, (5) pyrite.

Calcite minerals found in the lenses contain some fluid inclusions which were studied by microthermometry and Raman miscrospectrometry. They present specific organization dependant on the type of calcite. The inclusions in the wall rock calcite are all isolated whereas some inclusions in the large calcites are isolated and others are organized in planes. The majority of inclusions are two-phase liquid-vapor inclusions (inclusions LV). However, some one-phase inclusions (inclusions V) are observed in wall rock calcite at room conditions.

The homogenization temperatures of the LV inclusions are distributed in two populations: 153-157°C (inclusions LVC2) and 163-172°C (inclusions LVC1) with two modes respectively centered at 156°C and 166°C (figure 7). Most of inclusions in planes show T_h located in the high temperature interval. The L+V=>V phase transition in the V inclusion was observed at -82°C and is confirmed by Raman microthermometry using the same method as for the vapor inclusions of “Dolomie de Mano”.

The aqueous inclusions have salinities deduced from Raman varying from 1 to 3 molal. Inclusions with the lowest T_h have the highest salinities around 3 molal of equivalent NaCl. There is no clear evidence of correlation between T_h and salinity for inclusions with the highest T_h.

The composition of gases measured at room conditions by Raman into the gas phase is similar for inclusions V and LV with the highest T_h (table 5). These two types of fluid inclusions were considered as cogenetic and then called “inclusions C1”. The methane content exceeds 97 mole%, the rest corresponding to CO_2. The LV inclusions with the lowest T_h do not contain CO_2.

		inclusion type	Th (°C)	Salinity[1] (eq NaCl)	mCH_4[2] (molal)	Gas composition (mol%) CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
Mano dolomie	1	LV Calcite	146	0,7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0
	2	LV Calcite	148	0,2	0,116	0	100	0	0
	3	LV Calcite	149	n.m.	n.m.	2	96,5	1,5	0
	4	LV Calcite	150	0,5	0,125	3,5	96,5	0	0
	5	LV Calcite	150	0,8	0,132	0	100	0	0
	6	**V Calcite**	**-56,4**	**n.m.**	**n.m.**	**0**	**97,3**	**2,2**	**0,5**
	7	LV Dolomite	166	0,6	0,077	24	75	1	0
	8	LV Dolomite	150	0,5	0,073	0	100	0	0
	9	LV Dolomite	150	0,5	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0
	10	LV Dolomite	160	1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0
	11	LV Dolomite	161	0,5	0,086	15 ± 5	85 ± 5	0	0
	12	LV Dolomite	162	1	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0
	13	LV Dolomite	165	0,6	0,081	14,5	84	1,5	0
Camp. Flysch	1	LVC2	155	n.m.	0,27	0	100	0	0
	2	LVC2	155	2,9	0,27	0	100	0	0
	3	LVC2	156	2,8	0,32	0	100	0	0
	4	LVC2	156	2,6	0,31	n.m.	n.m.	n.m.	0
	5	LVC2	157	2,9	0,3	0	100	0	0
	6	LVC1	163	1,5	0,25	3	97	0	0
	7	LVC1	163	n.m.	0,33	n.m.	n.m.	n.m.	0
	8	LVC1	164	2,2	0,31	n.m.	n.m.	n.m.	0
	9	LVC1	164	2	0,34	0	100	0	0
	10	LVC1	167	2	0,3	0	100	0	0
	11	LVC1	167	2,1	0,36	0	100	0	0
	12	LVC1	167	2,5	0,21	0	100	0	0
	13	LVC1	168	1,7	0,24	2,3	97,7	0	0
	14	LVC1	168	2	0,34	2	98	0	0
	15	LVC1	169	1,9	0,16	3	97	0	0
	16	LVC1	205	2,5	0,27	0	100	0	0
	17	**VC1**	**-82**	**n.m.**	**n.m.**	**2,4**	**97,6**	**0**	**0**
	18	**VC1**	**-82**	**n.m.**	**n.m.**	**2,1**	**97,9**	**0**	**0**

Table 5 : Main parameters measured in the fluid inclusions of the "Dolomie de Mano" and the Upper Cretaceous breccia. (1) measured by Raman microprobe at room temperature, (2) molality of aqueous methane measured by Raman microprobe at homogenization temperature, n.m.: not measured.

Methane is the only measured dissolved gas at homogenization temperature for LV inclusions. The molalities are spread from 0.15 to 0.35 molal (Table 5). There are no clear relations between CH_4 content, T_h and salinities.

3.2. Campanian Flysch (RSE 1, -4580 m)

The Campanian flysch is a clayey carbonate with thin layers of quartz and pitches of organic matter (figure 9). No fractures or mineralized lenses have been observed on the drillcores from RSE-1 and RSE-2 wells.

According to the bulk chemical analysis (table 2), the rock is mainly composed of calcium, carbon as CO_2 and Silica. These three elements represent 85% of the weight of the rock. Aluminum, iron, magnesium and potassium take part for 11 wt% of the rock. Titanium, sodium, phosphorus and manganese are detected as trace elements. XRD patterns confirm that

the rock mainly contains carbonates, quartz and clays. Electron Microprobe analysis reveals different carbonate compositions (table 3): a Ca-Mg siderite of constant formula $Fe_{0.73}Ca_{0.13}Mg_{0.13}Mn_{0.01}CO_3$ often surrounding a dolomite core of formula $Ca_{1.04}Mg_{0.94}Fe_{0.01}(CO_3)_2$ (figure 9C) with a constant Ca/Mg ratio but an Fe-content varying from 0 to 0.6 mol%. Sulfides are always present in the form of framboïdal pyrites (figure 9), indicators of an early bacterial activity in the formation. Two main populations of clays have been recognized: an illite to smectite population covering a wide interlayer charge range, and a smectite-IS to chlorite trend with various Si content (figure 4). These results calculated from TEM analysis by the Harvey's method (Harvey, 1943) based on 11 oxygens and Fe^{3+} were confirmed by the XRD analyses. We can notice that chlorites and interstratified chlorites/smectite or chlorites/IS are linked by a constant Al-content fixed at 2.7 (for a calculation based on 14 oxygens and Fe^{2+} for the chlorites and on 11 oxygens and Fe^{3+} for the other clays). The trend can be explained by a mix between a chlorite and a smectite or an IS with various proportions of each pole, with a chlorite proportion varying from 85 to 40%.

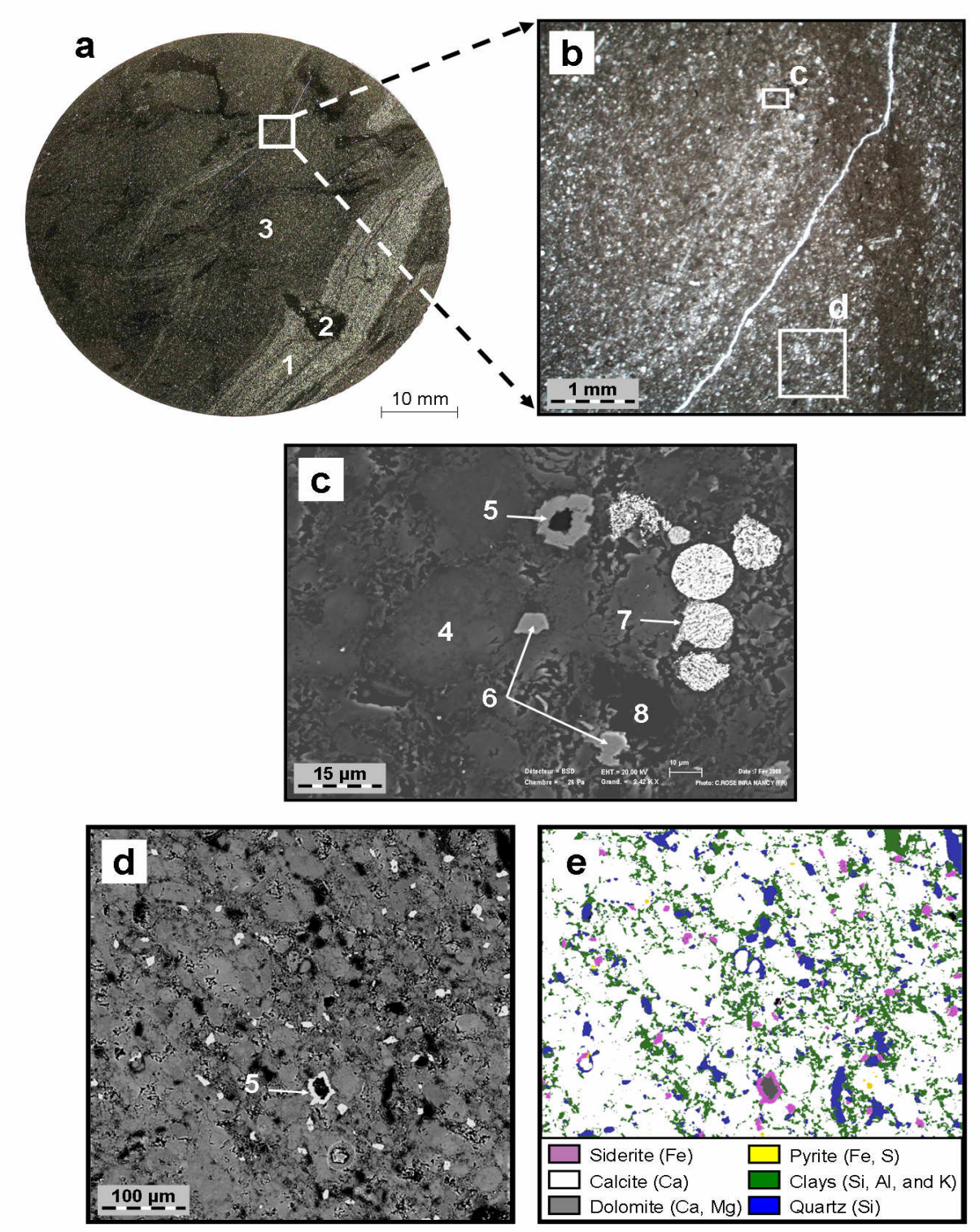


Figure 9 : Mineralogical assemblage of the Campanian Flysch. (a) and (b) pictures from optical microscopy showing the global organization of the rock, (c) and (d) backscattered scanning electron image of the rock, (e) colored image edited from a X-ray mapping on zone (d). (1) quartz zone, (2) clay zone, (3) calcite zone, (4) clayey calcite, (5) carbonate with dolomite in the center coated by a Ca-Mg-siderite rim, (6) Ca-Mg-siderite, (7) framboidal pyrite, (8) organic matter. Crack of figure b is due to thin section making.

The mineralogical formulae of the clay poles were calculated by extrapolating the best-fitting correlation line of the chlorite-smectite/IS points (see figure 4). We obtained the following formulae: $(Si_{2.56}\ Al_{1.3})^{IV}(Al_{1.4}\ Fe_{3.56}\ Mg_{1.27})^{VI}\ O_{12}(OH)_4$ for the chlorite and $(Si_{3.55}\ Al_{0.45})^{IV}(Al_{1.12}\ Fe_{0.69}\ Mg_{0.28})^{VI}(K_{0.4}Ca_{0.03})O_{10}(OH)_2$ for the smectite or the IS. The smectite pole should correspond to a low-charged beidellite. The mean formula for illite pole is $(Si_{3.42}\ Al_{0.58})^{IV}(Al_{1.6}Fe_{0.2}Mg_{0.2})^{VI}(K_{0.7}Ca_{0.05})O_{10}(OH)_2$.

Quartz, siderite and zoned dolomite-siderite carbonates are embedded in clays. Proportions of quartz and clays can vary in the rock as a function of the stratigraphy, which shows quartz-rich layers and more clayey levels (figure 9-A). However calcite remains the main mineral in these zones.

4. Discussion

The objective of this work is to characterize the nature of minerals and included fluids in Rousse reservoir and caprock. The discussion will be focused on the reconstruction of ancient fluid-rock interactions taking into account the geodynamical context of the Aquitaine basin.

The mean mineralogical composition of the rock is established from the bulk chemical analysis of the rock (table 2). The calculation is based on a matrix regression between the mean composition of each mineral type and the bulk chemical composition.

Concerning the “Dolomie de Mano”, two different facies (fractures and matrix) were considered. The matrix minerals taken into account are the following: dolomite $Ca_{1.02}Mg_{0.98}(CO_3)_2$, calcite ($CaCO_3$), quartz SiO_2, pyrite FeS_2, illite $Si_{3.43}Al_{2.26}Fe_{0.06}Mg_{0.24}K_{0.71}Na_{0.07}Ca_{0.02}$, and interstratified illite/smectite clays. The fracture minerals are the following: calcite $CaCO_3$, ferrous dolomite $Ca_{1.056}Mg_{0.934}Fe_{0.013}(CO_3)_2$ and non-Fe dolomite $Ca_{1.06}Mg_{0.94}(CO_3)_2$. The smectite pole was estimated to be near a high-charged beidellite. The results are displayed in the table 6. The dolomite represents more than 90 mol % of the rock (matrix and fractures). It corresponds to a late dolomitization of the formation during its burial (Grimaldi, 1988). Dolomite is mainly ferrous in the fracture (the non-Fe dolomite represents only 5 mol%) and non ferrous in the matrix. Clays (4 mol%) and quartz (3 mol%) are the secondary minerals of the matrix. Pyrite is absent in the fractures and very low concentrated in the matrix.

Concerning the Campanian Flysch, the theoretical minerals used for the calculation are the following: pyrite FeS_2, siderite $Fe_{0.73}Ca_{0.13}Mg_{0.13}Mn_{0.01}CO_3$, dolomite $Ca_{1.04}Mg_{0.94}Fe_{0.01}(CO_3)_2$, calcite $CaCO_3$, Quartz SiO_2, illite $Si_{3.42}Al_{2.18}Fe_{0.2}Mg_{0.2}K_{0.7}Ca_{0.05}$, chlorite $Si_{2.56}$ $Al2_{.7}Fe_{3.56}$ $Mg_{1.27}$ and smectite $Si_{3.55}$ $Al_{1.57}Fe_{0.69}Mg_{0.28}K_{0.4}Ca_{0.03}$. The chlorite/smectite mixed-layer formula is based on an equal mix between the chlorite and the smectite formulae. The results confirm the observations made previously (table 6) and allow to quantify a calcite proportion around 60 mol% of the rock. Siderite and dolomite represents 4 mol% and 1.5 mol% respectively. The clay minerals represent almost 20 mol% of the mineralogical phases. The majority corresponds to illite (8 mol%), but we also find chlorites (4 mol%) and some interstratified clays (6 mol%). The quartz content is around 10 mol%. The pyrite is rare as for the “Dolomie de Mano” and do not exceed 1 mol%. The organic matter is not included in the composition.

Mineral	Mano Dolomie Fracture	Mano Dolomie Matrix	Campanian Flysch
Pyrite	0.0	0.5	0.3
Ankerite	0.0	0.0	4.6
Fe Dolomite	93.1	0.0	0.0
Non-Fe Dolomite	2.0	92.2	2.1
Calcite	4.9	0.1	63.2
Quartz	0.0	3.0	10.5
Illite	0.0	3.4	8.3
Interstratified	0.0	0.8	6.5
Chlorites	0.0	0.0	4.5

Table 6 : Mean composition of the “Dolomie de Mano” and the Campanian Flysch. Results calculated from the bulk chemical analysis and the composition of each mineral. Fractions are expressed in %mol.

In the two formations, some uncertainties remain on the respective proportion of each type of clay, especially concerning the interstratified fraction and the presence of a possible chlorite fraction in the matrix of the reservoir. The frontier between illite and interstratified clays is however not a sharp limit because of the high variations of the clay compositions in the Campanian Flysch and the unknown smectite pole in the reservoir.

Diagenesis of the “Dolomie de Mano” is dominated by fluids with high Mg/Ca ratio responsible for late dolomitization and fracture filling. Then, chemical and/or PT changes led to calcite precipitation during late fracturing event. Cathodoluminescence observations

confirm the calcite was the last mineral to precipitate because it crosscuts the dolomite in fractures. This fluid circulation was probably responsible for iron weathering of ferrous dolomite, by high redox conditions. These high redox conditions have not affected the caprock (Campanian flysch), where Fe^{2+} is shared by siderite and pyrite. Siderite precipitated from dolomite cores, implying probably an iron enrichment during early diagenesis.

Only two available mineral associations have conducted to fluid inclusion analysis: dolomite and calcite in fractures of the "Dolomie de Mano" and the calcite in lenses of the Upper Cretaceous breccia. They represent two main events of fluid migration in the geological system of the Rousse gas field:

1) The fractures of "Dolomie de Mano" show two types of fluids with respect to the trapping mineral: i) the fluid inclusions LVC (figure 10a) are trapped in the wall rock calcite. It shows quite constant parameters with a Th between 145°C and 152°C, salinity varying between 0.2 and 0.8 molal of eq. NaCl, are CH_4-rich and CO_2-poor. Inclusions of type VC have a similar composition than the gas phase of LVC inclusions at room condition. The presence of butane in VC inclusions and its absence in LVC inclusions can be explained by a higher Raman detection limit in VC inclusions than in LVC where the gas phase is too small. The presence of VC inclusions demonstrate that a gas phase migrated in fracture at the time of calcite precipitation. This gas phase is probably equivalent in composition to the dissolved gases in LVC inclusions and the two inclusions types could be trapped together in same conditions. The calculated isochores for LVC and VC inclusions show an intersection on the isopleth at a pressure between 170 and 190 bar and a temperature of 145°C. Such conditions imply that the LVC inclusions are saturated with respect to CH_4 and probably are co-genetic to VC inclusions. ii) The fluid inclusions LVD (figure 10b) are trapped in dolomite. Their homogenization temperatures vary from 145 to 167°C, their salinities lie between 0.5 and 1 molal eq NaCl. At ambient temperature, the gas phase is CO_2-rich (10 to 25 mol%). At Th, the methane was the only gas detected into the water, at 0.08 M. All these data confirms that fluid inclusions in dolomite are different in nature than fluid inclusions in calcite. The reconstructed domain for the isopleths is located at lower pressure than the isopleth domain for LVC inclusions. The isochores start at higher temperature. As only one population of inclusions has been studied, no accurate PT conditions can be proposed. Trapping conditions of LVD inclusions are somewhere on the isochores.

Several hypotheses can be proposed from the PVTX reconstruction concerning fluid migration in fracture in the "Dolomie de Mano" at Rousse. Fluids are ancient fluids with

composition far from the composition of the present day gas field (no gas condensate, no H_2S). It can be proposed that at 105 Ma CH_4- and CO_2-rich fluids accompanied the fracturing episode of the Mano Dolostone, leading to the precipitation of dolomite and consuming CO_2 in the same time, at around 160°C in hydrostatic regime (200 bar). The pressure and temperature dropped down (145°C-180 bar), and the residual fluid led to the precipitation of the wall rock calcite in hydrostatic conditions, corresponding to a sedimentary stack of around 1,800 m. If the fluid is considered to be in thermal equilibrium with the host rocks, the temperature of 145°C at this depth gives a geothermal gradient around 75°C per km. Such a gradient is in agreement with gradients measured during extensional phase like a passive rifting with high geothermal activity. The corresponding stack of sediments agrees with the mean thickness of the Lower Cretaceous sediments in the Aquitaine basin before the Pyrenean uplift (Bourrouilh et al., 1995). Thus, previous observations (M.H. Grimaldi, 1988) on the regional rocks show that fragments of the Mano dolostone containing fractures are present in the Upper Cretaceous Breccia. The fracturing episode must have therefore been prior to the Upper Cretaceous. In respect with M.H. Grimaldi, 1988, fracturing should be the consequence of the beginning of the uplift due to the Pyrenean compression at the transition between Lower and Upper Cretaceous near -100 Ma. No other modifications were observed in the Mano Dolostone. It seems therefore that the rock underwent no other major transformation during the earlier geological ages.

2) The Upper Cretaceous breccia also contains two types of fluid inclusions in the calcite of lenses. They are discriminated by their homogenization temperatures: i) The LVC1 fluid inclusions have T_h in the range 163-173°C, and a salinity between 1.5 and 2.5 molal eq. NaCl. At room temperature gas phase is mainly composed by methane and it contains rarely CO_2 (less than 3%). At T_h, the molalities of methane are spread from 0.24 to 0.36 molal. Vapor inclusions contain CO_2 in same proportion than inclusions LVC1. It is a good argument to consider vapor inclusions (VC1) and LVC1 are co-genetic. ii) the second fluid inclusion population (LVC2) corresponds to the T_h range 153-159°C, with higher salinity between 2.5 and 3 molal eq. NaCl. At room temperature no other gases than methane are detected. At T_h the gas composition is similar than for type LVC1.

The PT reconstruction is proposed figure 10b. The two fluid populations show high-pressure isopleths. The LVC1 inclusions have isochores/isopleths intersections in the range 164°C/43 MPa and 172°C/38 MPa. The isochore of the vapor inclusions VC1 have an isochore crossing this domain of intersection. These data confirm that the LVC1 and VC1

fluid inclusions were trapped together in the P-T range of isochores/isopleths intersection. LVC1 inclusions are saturated with respect to CH_4. These conditions of trapping are near a hydrostatic gradient of 30°C/km and correspond to a burial of around 4100 m. The LVC2 inclusions have isochores/isopleths intersections in the range 154°C-80 MPa and 158°C-47 MPa. In absence of associated gas inclusions the trapping conditions cannot be accurately determined. They are located somewhere onto the isochores from the isochores/isopleths intersections to the isochores/lithostatic gradient intersections at 105 Mpa for a temperature range of 170-190°C. The trapping pressure of the LVC2 inclusions is higher than the trapping pressure of LVC1 inclusions. It corresponds to an overpressure regime. Trapping temperatures for LVC1 and LVC2 inclusions could be similar around 170/175°C.

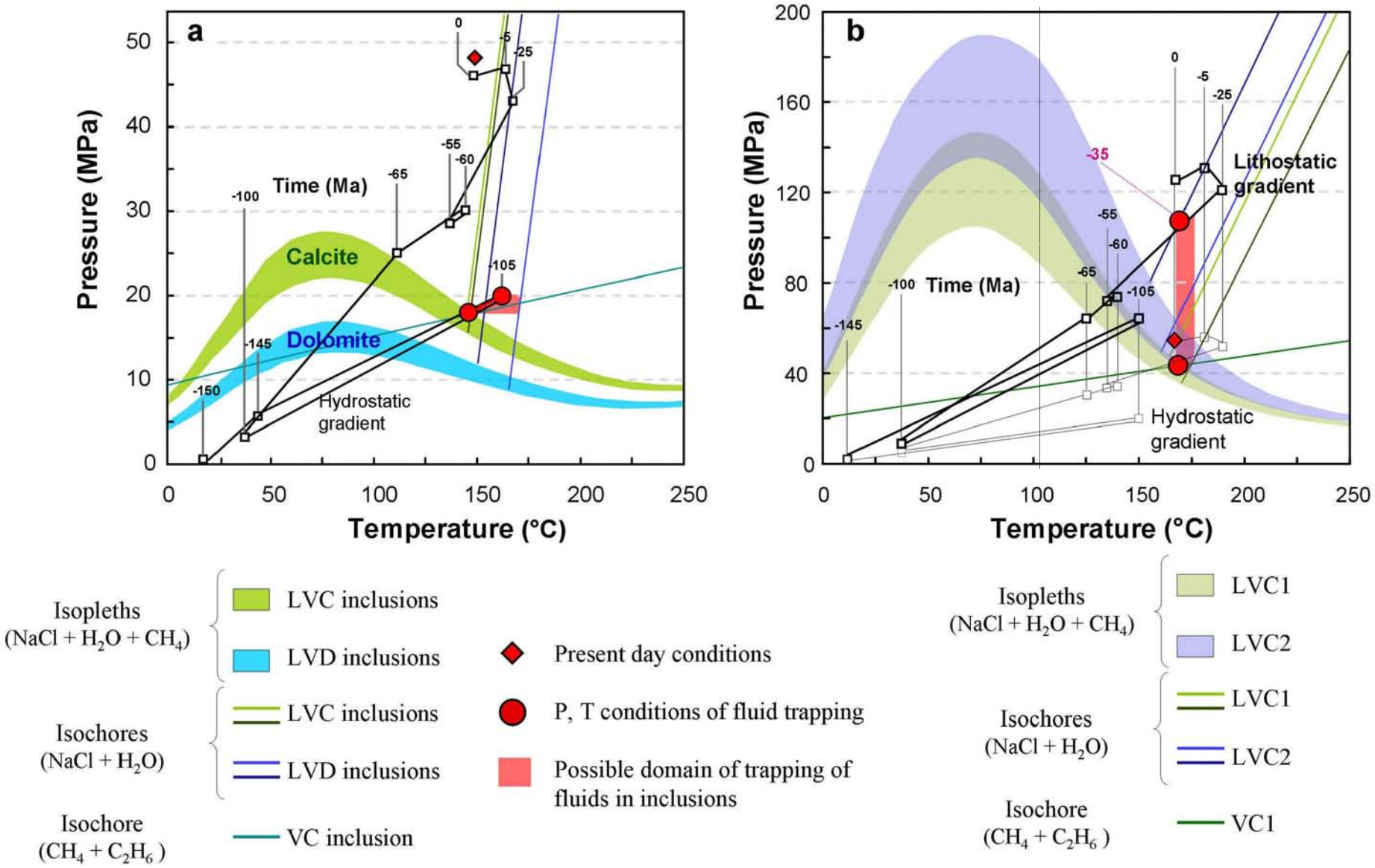


Figure 10 : P-T diagram for the "Dolomie de Mano" (a) and the Upper Cretaceous breccia (b) showing the evolution of the geothermic gradients with time and the isopleths and isochors for the studied fluid inclusions.

4.2.4. Elements of reconstruction for the ancient fluid-rock interactions in Rousse gas field.

The combined petrographic and inclusions studies can lead to the establishment of the following scenario:

The dolomitization of the carbonate rocks was previously described M.H. Grimaldi, 1988. The episodes are resumed on the figure 11 for the “Dolomie de Mano” and the Upper Cretaceous Breccia. Pyrite of the “Dolomie de Mano” is found in massive anhedral crystals dispersed in the matrix, between the microcrystals of dolomite. Its formation is therefore synchronous to the dolomitization of the rock and could have been induced by thermal sulfato-reduction by oxidation of the methane during the late stage of dolomitization or by extraction of the sulphur compounds in the local organic matter (Worden et al., 2003). Pyritization continued during the fracturing stage because some pyrite was observed in several microfractures in association with ferrous dolomite. After the consolidation of the “Dolomie de Mano” an important fracturing event has been detected. Its anteriority to Upper Cretaceous breccia and the fluid inclusion analysis led us to conclude to one episode of fracturing with fracture filling around -105 Ma at a depth of 2,000 m, with a thermal gradient of 75°C/km. Such high geothermal gradient is in good accordance with the rifting episode in the Aquitaine basin (Biteau et al., 2006, BRGM, 2006) lying from -150 to -100 Ma. Such fluid episode is of the same age than the HT/LP metamorphism paroxysm detected in Pyrenees near 100 Ma. Dolomite precipitates into the fracture from a gas-rich fluid with high content of CH_4 and CO_2 and no evidence of H_2S. An intense erosion episode starts and the pressure and temperature decrease, following the evolution of the hydrostatic gradient. The PT conditions become favorable for fluid demixion. Re-opening of the ancient fractures is observed. The wall rock calcite precipitates, trapping both two-phase fluid and vapor inclusions. Ferrous dolomite loses iron probably by ingress of oxidizing fluids. Fluid is always gas-rich, hydrocarbons are dominant with more than 97 mole% of CH_4. Gas generation should come from local source rocks at shallow depth, the organic matter having reached oil window thanks to the high thermal gradient. Fluids from this fracturing period show salinities similar to sea-water in good agreement with shallow depth deposits in rifting context. In the following geological ages, the “Dolomie de Mano” will never register other fracturing event.

The fluid inclusions trapped in euhedral minerals in lenses. of the Upper Cretaceous breccia gives an age deduced from fluid inclusion study around -35 Ma, much more later than for the “Dolomie de Mano”. This period corresponds to the paroxysmal phase of the Pyrenean compression and the play of the BC and BCS faults at the origin of the Pau anticline (figure 1). Breccia could act as a decollement developed under more than 4,000 m of sediments. The creation of the lenses network induces the precipitation of a complex paragenesis with calcite, pyrite, quartz and clays. Fluid inclusions recorded a pressure drop that cannot be quantified, leading to the fluid demixion at 40 MPa. The salinity reaches 150 g/l of NaCl that is in good accordance with the presence of brines from deep origin. Gas composition is CH4-dominated very different from the present day gas accumulation. This episode is the last visible diagenetic episode involving fluid migration in fractures.

The Campanian Flysch was only partially dolomitized during the same period as the Upper Cretaceous Breccia but remains mainly calcitic. It contains framboïdal pyrites witnessing a sulfato-reduction phenomenon by a bacterial activity (Machel et al., 1995). This type of pyrite is formed during the first or second stages of dolomitization, when the temperature do not excess 90°C, then during the early ages of the burial story of the rock. No trace of a deeper sulphates activity was observed. The pyrite remained stable in the rocks until present, which means that the mineral is in thermodynamical equilibrium in the formations. Reduced conditions were preserved. Some evidences of diagenesis are observed in the flysch sediments (siderite precipitation) but cannot be dated. The fracturing and diagenetic history of the sedimentary pile is summarized in the figure 11.

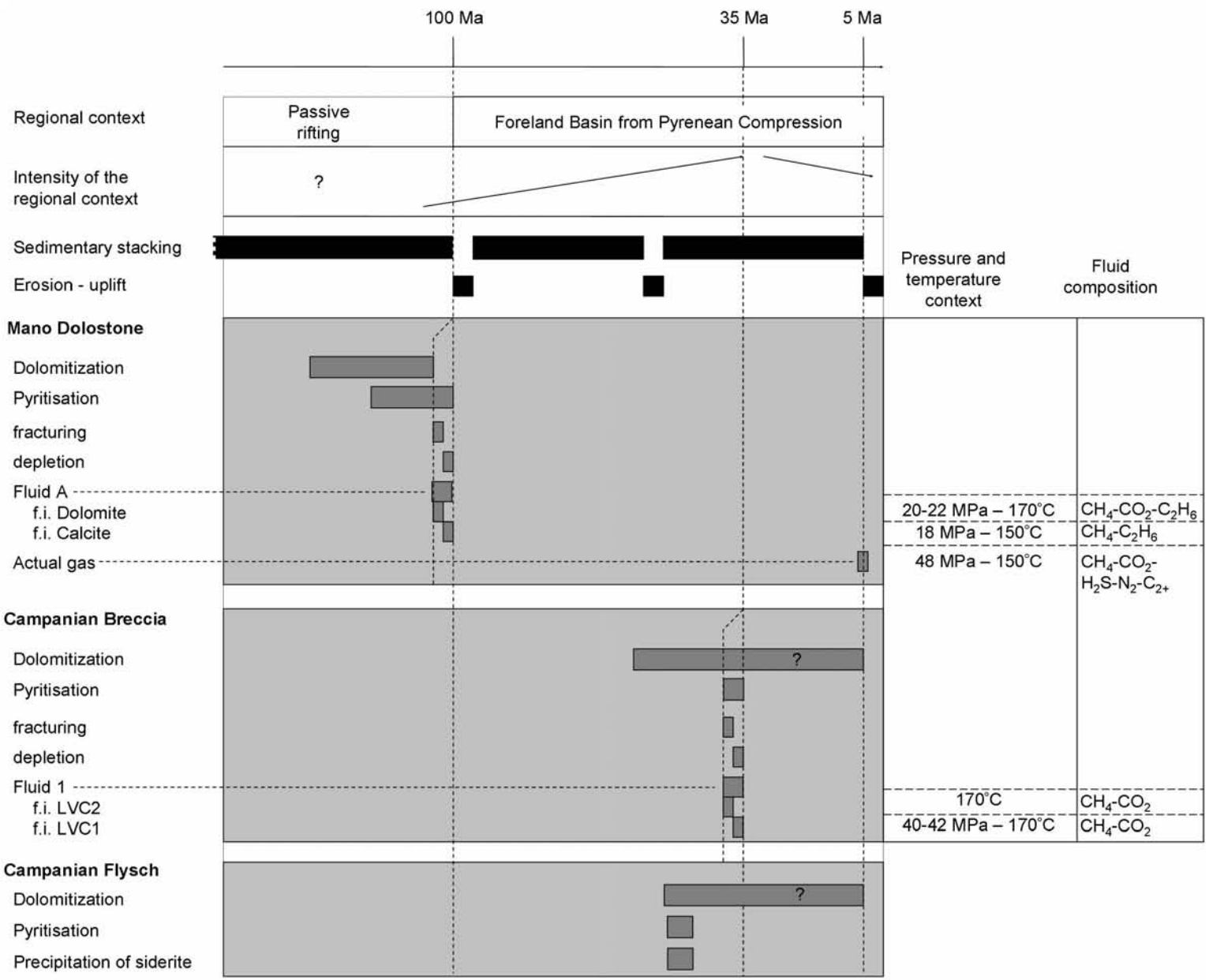


Figure 11 : Geological story of the formations composing the Rousse gas reservoir.

5.Conclusion

This work gives new arguments for the reconstruction of the geological history of the Rousse gas field. It permitted in a first step to precise the complete mineralogy of each formation composing the field and in a second step to characterize and date the fracturing and associated fluids that percolated through the rocks. The “Dolomie de Mano” corresponding to the reservoir rock is mainly composed of dolomite but also quartz, illite, interstratified clays illite/smectite and pyrite. It is crosscut by fractures created during the Jurassic rifting stage by at least two successive fluids responsible for dolomite then wall rock calcite precipitation. The Upper Cretaceous Breccia makes the transition between the reservoir rock and the caprock. It is constituted by rock fragments coming from several regional formations, especially the fractured “Dolomie de Mano”. Fluid circulations are dated of the Pyrenean compression stage and are responsible for calcite, quartz, clay minerals and sulfides precipitation. The Campanian Flysch representing the caprock consists mainly of calcite and quartz but also Ca-Mg-siderite and clays represented by illites, interstratified illite/smectite and Chlorite/smectite. Except for the caprock, the formations composing the field have ever known fluids with CO_2, leading to the formation of fracture carbonates. Three main episodes of gas invasion are detected, at around -105 Ma, -35 Ma and last episode responsible for the present day gas field composition. These results confirm that the gas field was invaded by gas during a long period of time limiting water presence to residual saturation. Water salinity in the fluid inclusions from fractures of “Dolomie de Mano” shows salinity near sea-water, whereas salinity of the fluid inclusions from Upper Cretaceous breccia is high.

These results help us to build a geological model of the Rousse gas field and gives arguments in favor to the limited geochemical risk of the injection of CO_2 in the “Dolomie de Mano” reservoir. On another hand this work contributes to the better understanding of the complex geodynamic history of the foreland basin in the Aquitaine basin.

Acknowledgments

This work has been supported by the ADEME and TOTAL.

Bibliography

Bakker, R. J. (1999). "Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the H2O-CO2-CH4-N2-NaCl system." Chemical Geology 154(1-4): 225-236.

Bakker RJ (2001) FLUIDS: new software package to handle microthermometric data and to calculate isochores. XVI ECROFI European Current Research on Fluid Inclusions, Porto 2001, Abstracts (eds. F. Noronha, A. Doria, A. Guedes) Faculdade de Ciencias do Porto, Departamiento de Geologia, Memoria 7, 23-25.

Bakker R.J., (2003). "Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties." Chemical Geology vol.194: pp 3-23.

BRGM, ELF-RAP, ESSO-REP & SNPA 1974. Géologie du bassin d'Aquitaine. Bureau de recherches géologiques et minières.

Biteau, J. J., A. Le Marrec, M. Le Vot and J. M. Masset (2006). "The Aquitaine Basin." Petroleum Geoscience 12(3): 247-273.

Bourrouilh, R., J. P. Richert and G. Zolnai (1995). "The north Pyrenean Aquitaine Basin, France: evolution and hydrocarbons." American Association of Petroleum Geologists Bulletin 79(6): 831-853.

Carignan, J. (2001). "Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH." Geostandards Newsletter 25(2-3): 187-198.

De Chevilly, F., G. Colo, G. Henry, A. Nicolai, J. Quoix and E. Winnock (1969). "Meillon-Rousse natural gas field and stratigraphic deep structure of Pau anticline, (le champ de gaz de Meillon-Rousse et la structure profonde de l'anticlinal de Pau) france sud-ouest." Inst Francais du Petrole et Annales des Combustibles Liquides-Rev **24**(5): 564-578.

Duan, Z., N. Møller and J. H. Weare (2000). "Accurate prediction of the thermodynamic properties of fluids in the system H2O-CO2-CH4-N2 up to 2000 K and 100 kbar from a corresponding states/one fluid equation of state." Geochimica et Cosmochimica Acta 64(6): 1069-1075.

Dubessy, J., B. Poty and C. Ramboz (1989). "Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions." European Journal of Mineralogy 1(4): 517-534.

Dubessy, J., T. Lhomme, M. C. Boiron and F. Rull (2002). "Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: Application to fluid inclusions." Applied Spectroscopy 56(1): 99-106.

Grimaldi, M. H. (1988). La dolomie tidale du Jurassique terminale des Pyrénées occidentales: sédimentogenèse, diagenèse polyphasée et contexte dynamique, Pau University: 2 vol., 471 p.

Gapillou, C., S. Thibeau, G. Mouronval and M. Lescanne (2009). "Building a geocellular model of the sedimentary column at Rousse CO2 geological storage site (Aquitaine, France) as a tool to evaluate a theorical maximum injection pressure." Energy Procedia 1(1): 2937-2944.

Guillaume, D., S. Teinturier, J. Dubessy and J. Pironon (2003). "Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H2O-NaCl-CH4 fluid inclusions." Chemical Geology 194(1-3): 41-49.

Harvey, C. O. (1943). "Some notes on the calculation of molecular formulae for glauconite." American Mineralogist 28: pp. 541–543.

Kaszuba, J. P., D. R. Janecky and M. G. Snow (2003). "Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200Â°C and 200 bars: Implications for geologic sequestration of carbon." Applied Geochemistry 18(7): 1065-1080.

Machel, H. G., H. R. Krouse and R. Sassen (1995). "Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction." Applied Geochemistry 10(4): 373-389.

Oelkers, E. H. and J. Schott (2005). "Geochemical aspects of CO2 sequestration." Chemical Geology 217(3-4): 183-186.

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

Roedder, E. (1984). Reviews in Mineralogy, Volume 12: Fluid Inclusions, (Mineralogical Society of America): 11-45.

Worden, R. H., P. C. Smalley and S. A. Barclay (2003). "H2S and diagenetic pyrite in North Sea sandstones: due toTSR or organic sulphur compound cracking?" Journal of Geochemical Exploration 78-79: 487-491.

Xu, T., J. A. Apps, K. Pruess and H. Yamamoto (2007). "Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO2 with H2S and SO2 in a sandstone formation." Chemical Geology 242(3-4): 319-346.

Zhang, Y. G. and J. D. Frantz (1987). "Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaClKClCaCl2H2O using synthetic fluid inclusions." Chemical Geology 64(3-4): 335-350.

IV. Protocoles expérimental, analytique et numérique

IV.1. Systèmes étudiés

Les systèmes expérimentaux choisis pour l'étude sont de trois types : 1) systèmes monophasiques gaz, 2) systèmes diphasiques eau + sel - gaz, 3) systèmes multiphasiques roche – eau + sel – gaz. Ces derniers contiennent initialement la phase solide sous forme de poudre ou d'échantillon monolithique.

IV.1.1. Les gaz étudiés

Cinq compositions de gaz ont été retenues pour tester l'effet des gaz annexes sur la tenue d'un site de stockage : quatre gaz purs (N_2, CO_2, NO et SO_2) et un mélange de gaz fourni par Air Liquide composé de 82 ± 0,18 mole % CO_2, 4 ± 0,2 mole % SO_2, 4 ± 0,2 mole % O_2, 4 ± 0,2 mole % N_2 and 6 ± 0,12 mole % Ar. L'azote sert de témoin considérant qu'il est chimiquement inerte et permet ainsi de distinguer la réactivité propre à chacun des gaz. Les autres gaz purs servent à analyser la réactivité des gaz annexes comparée à celle du CO_2 afin de mieux distinguer leur rôle respectif lors de l'injection d'un mélange. Le dioxyde de soufre et le monoxyde d'azote ont été choisis pour représenter ces gaz annexes car ils correspondent respectivement aux principales espèces SOx et NOx présentes en sortie de cheminée lors de combustion de charbon ou de pétrole sans traitement préalable. Le mélange de gaz quant-à lui est censé représenter un cas réel de mélange non désulfurisé riche en O_2. L'oxyde d'azote NO, pour des problèmes techniques et de sécurité, n'a pas été incorporé dans ce mélange fourni par Air Liquide.

IV.1.2. La phase aqueuse

Aucune donnée sur l'eau de la formation n'est disponible, car le champ de Rousse n'a produit aucune phase liquide aqueuse durant les années d'exploitation du gaz par TOTAL. Cependant des données existent sur le champ de Meillon quelques kilomètres à l'ouest de Rousse, révélant une charge en NaCl de 25 g/l. Cette salinité a été choisie pour

l'expérimentation. L'eau n'est pas préalablement équilibrée avec la roche. Les expériences témoin à l'azote permettront de juger de la réactivité uniquement due au rééquilibrage de l'eau et de la roche.

IV.1.3. Les échantillons solides

IV.1.3.a. Choix des échantillons

Quatre types d'échantillons solides ont été utilisés lors de l'expérimentation afin d'être représentatifs de la minéralogie du site de Rousse : des fragments de roche réservoir et roche couverture ainsi que deux échantillons "synthétiques" représentatifs du réservoir et de la couverture de Rousse. Dans chaque système étudié, un morceau de quartz contenant des inclusions fluides décrépitées est ajouté afin de piéger les fluides expérimentaux.

IV.1.3.b. Choix des roches

Les niveaux choisis pour l'expérimentation sont présentés dans le chapitre III. Ils correspondent au niveau 4500,93 m et 4580 m du forage Rousse 1 pour la couverture et le réservoir respectivement. La roche de transition entre la zone réservoir et la couverture n'a pas été retenue car elle est formée par un mélange très hétérogène d'intraclastes de composition proche du réservoir et de la couverture.

IV.1.3.b.i. Echantillons synthétiques : choix des minéraux

Afin de comprendre plus aisément les éventuels mécanismes de réaction de chacune des roches en présence des gaz, des échantillons synthétiques ont été utilisés. Ils ont été crées en se basant sur la minéralogie initiale de chaque type de roche naturelle formant le site de stockage, en prenant soin de garder uniquement les deux phases minérales semblant être les plus représentatives d'un point de vue réactivité de la roche : dolomite et pyrite pour le réservoir (respectivement 99 / 1 en rapport molaire), calcite et muscovite pour la couverture (respectivement 96 / 4 en rapport molaire) afin d'analyser de façon plus simplifiée les principaux mécanismes de réactivité des roches. Les minéraux choisis sont une calcite de Chine, une muscovite d'Ukraine, une pyrite du Mexique. La dolomite utilisée correspond à la dolomite de fracture issue du réservoir de Rousse après séparation du faciès de matrice.

La muscovite analysée par MET montre une composition homogène (Tableau 2). Le calcul de sa formule structurale moyenne par la méthode de Harvey (Harvey, 1943) basée sur 11 oxygènes et Fe^{3+} donne $(Si_3Al)^{IV}(Al_{1.85}Fe_{0.15})^{VI}K_{0.95}Na_{0.05}O_{10}(OH)_2$. Le calcium initial n'est pas présent dans la formule car il est à l'état de traces au sein de l'espace interfoliaire du minéral. Le sodium est de même présent dans l'espace interfoliaire et vient combler la légère lacune en potassium. L'aluminium octaédrique est partiellement substitué par du fer qui reste néanmoins très minoritaire. Sa composition reste très proche de la composition de la muscovite théorique $(Si_3Al)^{IV}(Al_2)^{VI}KO_{10}(OH)_2$.

Sample	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
Muscovite départ	**1**	17.78	16.99	1.2	0	5.67	0.06	0.1	58.2
	2	17.76	17.1	1.1	0	5.62	0.31	0.02	58.1
	3	17.83	16.99	1.07	0	5.59	0.21	0.02	58.3
	4	17.77	17.12	1.16	0	5.46	0.35	0.05	58.1
	5	17.75	16.86	1.09	0	5.56	0.41	0.02	58.31
	6	17.78	16.66	1.17	0	5.69	0.25	0.03	58.42
	7	17.76	16.66	1.14	0	5.86	0.1	0.1	58.39
	8	17.85	16.92	1.03	0	5.45	0.16	0.15	58.44
	9	17.83	17.06	1.01	0.01	5.4	0.39	0.03	58.27
	10	17.9	16.92	1.06	0	5.75	0.15	0.1	58.11
	Mean	**17.80**	**16.93**	**1.10**	**0.00**	**5.61**	**0.24**	**0.06**	**58.26**
	Median	**17.78**	**16.96**	**1.10**	**0.00**	**5.61**	**0.23**	**0.04**	**58.29**
	std dev.	**0.05**	**0.16**	**0.06**	**0.00**	**0.14**	**0.12**	**0.05**	**0.13**

Tableau 2 : analyses MET réalisées sur la muscovite d'Ukraine utilisée dans le mélange synthétique calcite + muscovite. La composition est homogène. Les valeurs sont exprimées en mole %.

IV.1.3.b.ii.Confection des échantillons solides

Les échantillons solides sont conditionnés sous différentes formes : Les roches naturelles sont taillées en monolithes millimétriques en formes de baguettes et les échantillons synthétiques sont broyés.

Les roches naturelles sont taillées sous forme de baguettes de 1 cm x 2 mm. La roche réservoir présentant deux faciès (matrice et fracture), les baguettes sont taillées de façon à ce que ces faciès coexistent (Figure 28).

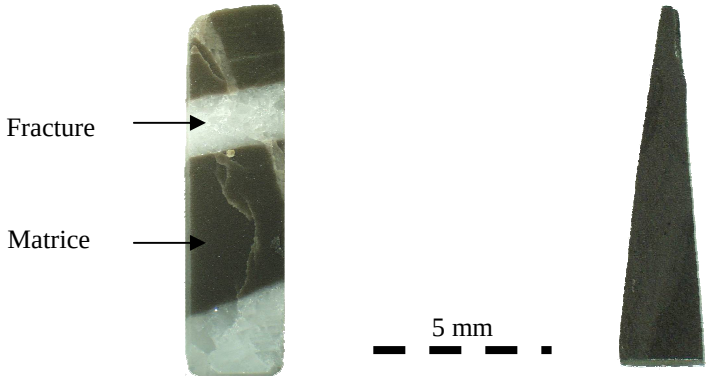


Figure 28 : fragments de roche réservoir et couverture de Rousse utilisés pour l'expérimentation

Après découpe, les échantillons sont polis sur une face afin de mieux repérer l'altération de la roche. Ils sont ensuite lavés à l'éthanol et aux ultrasons pendant 30 minutes.

Les roches synthétiques sont réalisées comme suit : les minéraux purs sont broyés puis tamisés afin d'utiliser la fraction granulométrique 5-50 µm. Ils sont pesés sur une balance Mettler AT201 (0-200g) et mélangés en respectant les proportions reportées ci-dessus.

IV.2. Conditions expérimentales

La température d'expérimentation correspond à la température du réservoir mesurée en fond de puits de production, soit 150°C. La pression a été choisie pour correspondre à une pression atteinte après injection des 120 000 tonnes de CO_2 soit 100 bar (voir chapitre II) en relation avec des pressions possibles de stockage de CO_2 et de façon à ce que les gaz soient tous en conditions supercritiques. La durée de l'expérimentation est d'un mois.

IV.3. Techniques et appareillages expérimentaux

IV.3.1. Réacteurs

IV.3.1.a. Présentation du matériel utilisé

Les expérimentations sont réalisées dans des micro-réacteurs fermés constitués par des capsules en or. L'or est inerte chimiquement, très malléable et bon conducteur de la chaleur et de la pression (Seyfried et al., 1987). Les capsules vont permettre une bonne transmission de la pression (par déformation de l'or) et de la température du fluide de confinement vers le milieu réactionnel. Ce système présente un avantage supplémentaire : le volume de chaque capsule est de l'ordre de 2 cm^3, ce qui limite les quantités de gaz manipulés et donc la dangerosité des expériences.

Les capsules sont placées dans des autoclaves de 100 cm^3 de la marque Autoclave Engineer™ contrôlés en pression par un système hydraulique (mélange eau-huile). La pression interne est vérifiée par un manomètre en entrée de l'autoclave. Le chauffage est assuré par un four cylindrique placé autour de l'autoclave. Le contrôle de la température se fait par un thermocouple placé à proximité des capsules en or. Le dispositif est présenté en détail dans Jacquemet et al., 2005 et résumé en Figure 29.

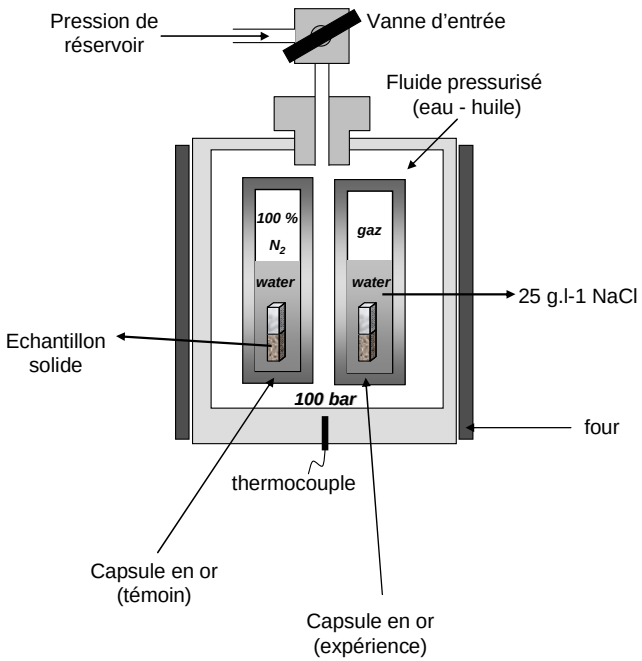


Figure 29: Schéma de l'autoclave. La pression interne est imposée par une pompe hydraulique et contrôlée par manomètre. Le système de chauffe entoure l'autoclave afin de fournir une chaleur homogène.

IV.3.1.b. Préparation des capsules en or

Les tubes d'or ont une longueur initiale de 50 cm. Le diamètre utilisé est de 5 mm, de façon à limiter le volume de gaz toxiques lors des expériences. Un coupe-tubes est utilisé pour découper les tubes en plusieurs tronçons de 10 centimètres. Les tubes sont ensuite recuits à 700°C pendant 15 minutes de façon à rendre le métal malléable. Ceci permet ainsi une meilleure déformation de la capsule lors de sa montée en pression et évite tout risque de déchirure du métal.

Les tubes peuvent contenir des impuretés sur leur paroi interne, susceptibles de polluer les expériences. Ils sont donc nettoyés dans différentes solutions : les tubes sont placés dans une solution d'HCl ou HNO_3 à 0,1 M en chauffant à 80°C pendant 1 heure. Après rinçage à l'eau du robinet, ils sont nettoyés dans du DDN à l'aide d'un écouvillon, puis sous l'eau et à l'éthanol. Une fois le lavage terminé, ils sont soumis aux ultrasons dans un bécher d'éthanol pendant 15 min, puis rincés une dernière fois à l'éthanol. Le séchage final s'opère dans une étuve à 70°C pendant 2 heures.

Avant chargement, l'une des extrémités de la capsule est soudée en croix. Puis la capsule est chargée et placée dans un étau relié électriquement au poste à soudure (Figure 30). Le deuxième fil est relié à une pointe de graphite. La deuxième extrémité de la capsule est pincée. La tension réglée sur 1 kV, l'extrémité pincée de la capsule est effleurée avec la pointe du crayon en graphite pour générer un arc électrique entraînant la fusion de l'or (la température de l'arc est supérieure à 1000°C). La pointe du crayon de graphite est déplacée jusqu'à soudure complète de l'embout de la capsule. Les soudures sont vérifiées à la loupe binoculaire afin d'y déceler les éventuelles zones de fuite.

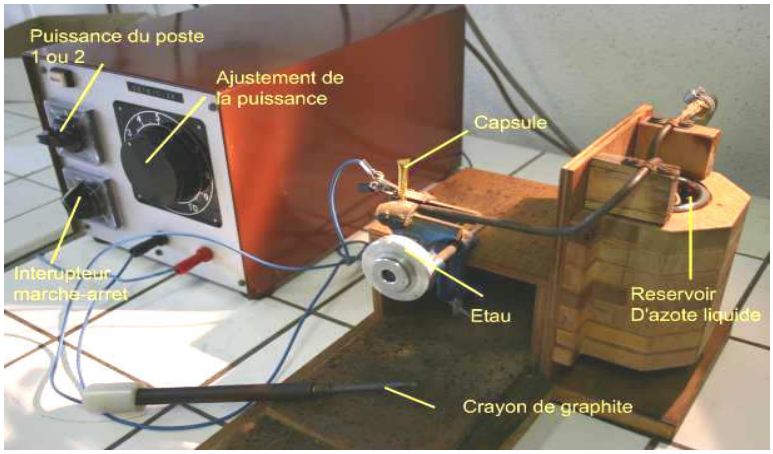


Figure 30 : Poste à souder utilisé pour la soudure des capsules en or.

IV.3.1.c. Chargement des capsules en or

IV.3.1.c.i. Solide et liquide

Le remplissage des capsules est réalisé en deux étapes : le chargement des phases solides et liquides d'une part et le chargement des phases gazeuses d'autre part. Les solides et liquides sont chargés en premier. Les capsules sont tout d'abord pesées à vide à l'aide d'une balance Mettler AT201. Entre chaque chargement, elles sont à nouveau pesées, afin de connaître la masse exacte de chaque phase ajoutée et sont protégées par un couvercle en papier aluminium afin d'éviter toute pollution extérieure.

Le rapport massique eau / roche est compris entre 3 et 5, pour un volume maximal de 0,6 ml. Ce choix a été effectué afin de mettre la phase aqueuse en large excès et pouvoir prélever assez de solution pour analyse lors de l'ouverture de la capsule. La limite de 0,6 ml correspond au remplissage de la moitié de la capsule par la phase aqueuse. Si cette quantité est dépassée, alors le volume restant est insuffisant pour piéger le gaz.

IV.3.1.c.ii.Gaz

Le chargement des gaz est effectué juste après celui de la solution. Certains gaz à charger étant nocifs (NO, SO_2), les soudures sont réalisées sous hotte aspirante dans laquelle est installée la ligne d'injection des gaz dangereux (Figure 31). Ce dispositif adapté de Jacquemet et al. , 2005 a été conçu afin de pouvoir piéger les gaz dans la capsule en or via un système de tuyaux et vannes étanches. Il comporte plusieurs entrées et sortie modulables en fonction du besoin, ainsi que deux capteurs de pression : un capteur 1-50 bars en entrée de ligne (mesure en sortie de bouteille) et un capteur 0-6 bars en sortie de ligne (mesure des gaz collectés après expérience à des pressions généralement inférieures à 5 bar). Les capsules sont insérées dans un dispositif étanche relié à la ligne de chargement, composé d'une collerette de serrage venant écraser les bords de la capsule contre un cône percé (Figure 32).

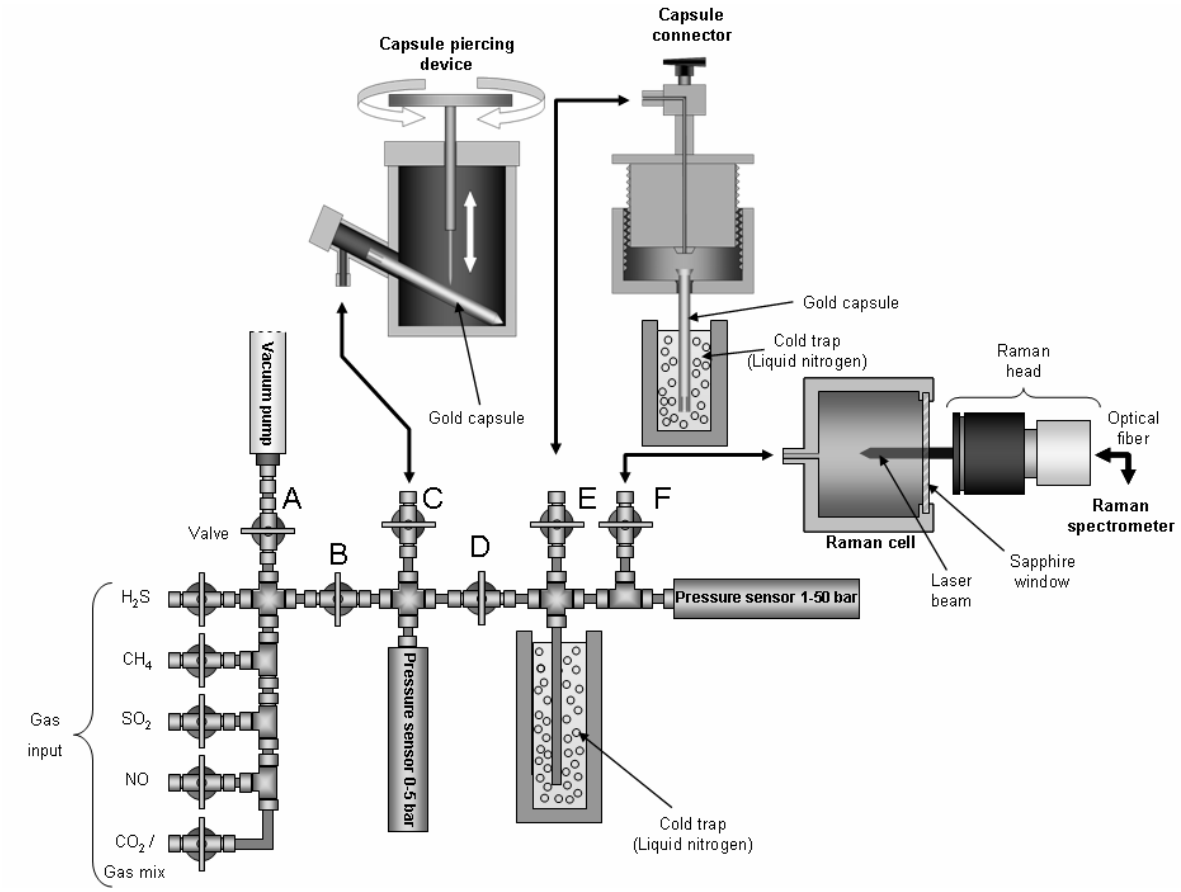


Figure 31: Ligne de chargement et déchargement des gaz utilisés durant la phase expérimentale, adaptée à partir de Jacquemet et al., 2005. (A-E) vanne. Différents dispositifs peuvent être connectés à la ligne : cellule de connexion des capsules lors du remplissage (capsule connector), cellule de perçage des capsules après expérience (capsule piercing device), cellule Raman d'analyse des gaz (Raman cell).

La capsule est sertie de façon étanche lors du vissage du dispositif. La capsule est plongée dans l'azote liquide afin de solidifier la phase aqueuse puis mise sous vide. La pression résiduelle est alors comprise entre 10 mbar et 30 mbar. La capsule en or est isolée du reste de la ligne par fermeture de la vanne E (Figure 31). Le gaz est injecté dans la ligne et piégé une première fois en plongeant un doigt de gant dans l'azote liquide. La vanne d'accès gaz est fermée à la fin du piégeage (vanne D). Le doigt de gant est ensuite progressivement réchauffé jusqu'à température ambiante. Le volume total de la ligne où le gaz est piégé étant connu (5,42 cm^3), il est possible de connaître la quantité de gaz présent par mesure de la pression interne. Si la pression est trop haute, la vanne de purge (il s'agit de la vanne F lors de la phase d'injection) est actionnée afin d'atteindre la pression désirée. Si au contraire elle est trop basse, le piège froid est de nouveau activé en ouvrant la vanne D. Une fois la pression désirée obtenue après réchauffement du doigt de gant, la vanne de connexion à la capsule est ouverte (vanne E), et la capsule est plongée dans l'azote liquide. La vanne de la capsule est fermée

lorsque la pression se stabilise autour de 200 mbar. Cette pression correspond à la pression résiduelle minimale.

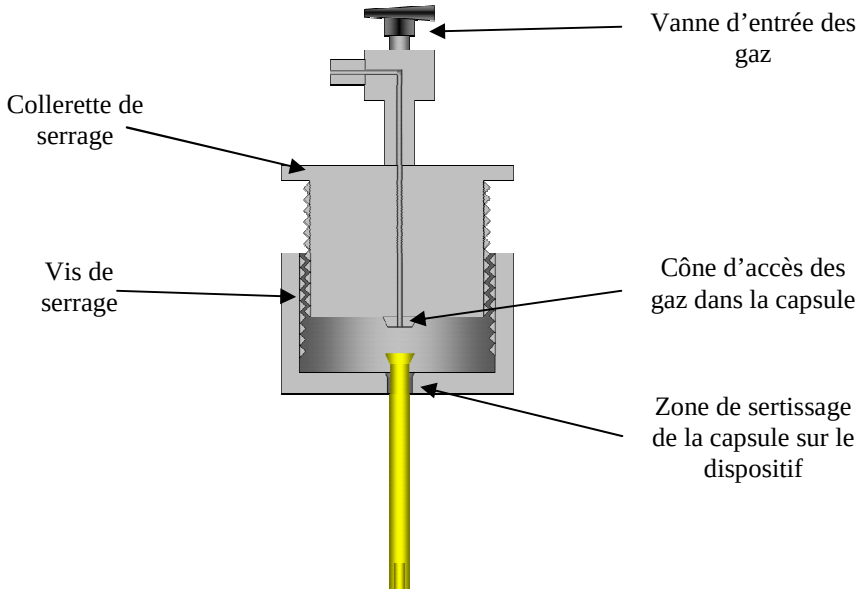


Figure 32 : schéma en coupe du système de connexion des capsules.

La capsule est alors sertie hermétiquement à l'aide d'une pince coupante adaptée afin de garder l'étanchéité et de pouvoir la désolidariser de la ligne de chargement. Toujours plongée dans l'azote liquide, elle est raccordée au poste de soudure via une pince crocodile reliée au connecteur électrique de l'appareil. La soudure est effectuée dans l'azote liquide afin d'éviter toute fuite de gaz. Après soudure, la capsule est placée à température ambiante sous la hotte dans un bécher rempli d'eau afin d'y détecter les éventuelles fuites par bullage. La capsule et le morceau d'or correspondant resté dans le dispositif de chargement sont ensuite pesés.

- **Mode d'estimation de la quantité de gaz chargée dans la capsule**

La plupart des gaz se comportent comme des gaz parfaits à faible pression et à température ambiante. Il est ainsi possible d'estimer la quantité piégée dans la capsule en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\frac{(P_{ini} - P_{final}) \times V}{R \times T} = n_{capsule}$$

P_{ini} = pression du système avant piégeage dans la capsule
P_{final} = pression du système après piégeage dans la capsule
V = volume calibré du système
R = constante des gaz parfaits

Le volume de la ligne de gaz a été mesuré par injection d'argon. Il est égal à 5,42 cm^3. La température correspond à la température de la pièce lors du chargement de la capsule. Elle est

comprise entre 16 et 20°C. La quantité de gaz est estimée à partir de la quantité d'eau chargée dans la capsule car le rapport molaire eau / gaz a été fixé à 5. En considérant que la capsule contient 0,5 ml d'eau, alors le nombre de moles de gaz est de 5,5 10^{-3} (Tableau 4). La loi des gaz parfaits donne une pression correspondante comprise entre 24 et 25 bar dans la ligne de gaz.

	eau	CO_2	NO	SO_2
m(g)	5,0 10^{-1}	2,4 10^{-1}	1,7 10^{-1}	3,5 10^{-1}
n(mol)	2,8 10^{-2}	5,5 10^{-3}	5,5 10^{-3}	5,5 10^{-3}

Tableau 3 : quantités de gaz à piéger dans la capsule pour une masse moyenne d'eau de 0,5 g dans la capsule. m = masse du gaz, n = nombre de moles de gaz

Le rapport molaire théorique obtenu reste une estimation. En effet, le comportement des gaz réels commence à dévier de la loi des gaz parfaits dès 10 bar de pression. En outre, la loi n'est valable que si le gaz ne change pas d'état avec la hausse de pression. Ce n'est pas le cas du SO_2 qui possède une pression de vapeur saturante comprise entre 6 et 10 bar pour des températures oscillant entre 15 et 25°C. C'est pourquoi les valeurs pratiques diffèrent (Tableau 4). Elles restent néanmoins du même ordre de grandeur.

	CO_2	NO	SO_2
m(g)	1,6 10^{-1}	1,6 10^{-1}	3,5 10^{-1}
n(mol)	3,6 10^{-3}	5,3 10^{-3}	5,5 10^{-3}

Tableau 4 : masses moyennes déterminées par pesées de gaz piégés dans les capsules en or lors du chargement. (m) masse du gaz, (n) nombre de moles de gaz.

IV.3.1.d. Ouverture des capsules

Les capsules sont ouvertes après expérience via un dispositif de perçage étanche relié à la ligne d'injection des gaz (Figure 33). Cela permet de collecter les gaz en sortie pour analyse et d'éviter tout problème de sécurité lié à une éventuelle fuite du gaz vers l'extérieur.

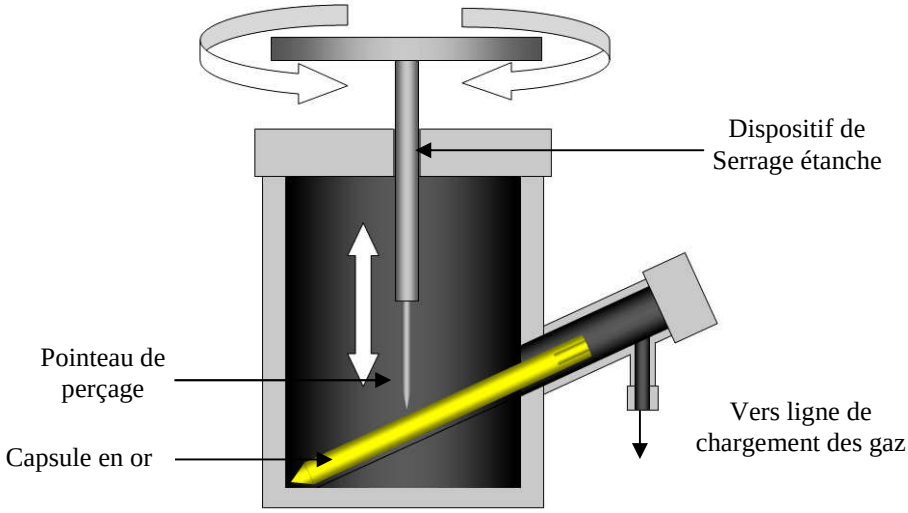


Figure 33 : schéma de la chambre de perçage.

IV.3.1.d.i. Collecte des gaz en sortie d'expérimentation

Le dispositif de perçage est connecté à la ligne de gaz décrite ci-dessus (Figure 31). La collecte des gaz s'effectue ainsi : 1) le vide est opéré au préalable dans la ligne de gaz (toutes les vannes exceptées les vannes d'arrivée des gaz sont ouvertes). 2) Les vannes B et E (Figure 31) sont fermées, puis la capsule est ouverte dans la chambre de perçage. 3) Le gaz est collecté dans le doigt de gant par piège froid à l'azote liquide. 4) La vanne D est ensuite fermée et le doigt de gant est chauffé. 5) La vanne F est ouverte pour le remplissage de la cellule pour analyse par microsonde Raman. Si la pression mesurée en entrée de la cellule est trop faible (inférieure à 1,5 bar), la vanne F est fermée et la vanne D est de nouveau ouverte et les opérations 3 à 5 sont de nouveau effectuées jusqu'à obtention d'une pression comprise entre 1,5 et 2 bar permettant de réaliser ensuite une analyse des gaz présents par spectrométrie moléculaire Raman avec une sensibilité suffisante.

IV.3.1.d.ii.Collecte des phases liquide et solide contenues dans la capsule

Une fois la ligne purgée, la capsule est récupérée et ouverte avec une pince coupante au niveau du point de perçage. La phase aqueuse est collectée dans un flacon, puis les différentes phases solides (quartz, roche et solides néoformés) sont extraites de la capsule, lavées à l'éthanol et séchées sous hotte. Lorsque des dépôts se sont créés sur la surface interne de la capsule, un morceau de celle-ci est conservé pour être observé et analysé par microscopie électronique à balayage.

IV.4. Appareillage et techniques analytiques

Ce chapitre vise à décrire les techniques et la méthodologie utilisées pour l'analyse de la minéralogie de la roche et des fluides.

IV.4.1. Appareillage utilisé pour la caractérisation des roches

IV.4.1.a. Diffraction des rayons X

IV.4.1.a.i. Principe de fonctionnement

La D.R.X. ou diffraction des rayons X consiste à mesurer la diffraction induite d'un rayon incident par une matière cristallisée (Jenkins et Snyder, 1996). Cette méthode repose sur la diffraction par des réseaux d'un rayonnement de lumière monochromatique incident. Les fentes étant très proches les unes des autres, il y a superposition des rayons diffractés et il s'en suit une création d'interférences alternativement constructives ou destructives selon que les rayons sont en phase ou en antiphase. Les interférences constructives suivent la loi de Bragg :

$$2d.\sin\theta = n \,.\, \lambda$$

d : distance interréticulaire
θ : demi-angle de déviation (demi-angle entre le rayon incident et le rayon diffracté)
n : nombre de réflexions ou ordre de diffraction (entier)

Les rayons X sont de très petite longueur d'onde (de 10^{-14}m à 10^{-8}m) et donc de grande énergie. C'est pourquoi ils sont utilisés sur des réseaux micrométriques tels que les réseaux cristallins. Dans ce cas, d devient la distance entre deux plans cristallographiques hkl. En outre, chaque cristal a son propre demi-angle de déviation (θ) et sa propre distance interréticulaire (d). Il est donc possible de distinguer chaque minéral à partir d'un diffractogramme de rayons X.

IV.4.1.a.ii.Matériel utilisé

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser les phases argileuses de cette étude. L'analyse s'est déroulée sur des poudres de roches préalablement décarbonatées par attaque acide avec un diffractomètre Bruker® D8 à radiation Co Kα à l'institut Jean Lamour à Nancy. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une gamme 2θ de 3° à 40° avec un pas de mesure de 0,035° et un pas de temps de 3 s.

IV.4.1.b. Microscopes et microsonde électroniques

IV.4.1.b.i. Microscope électronique à balayage

- **Principe et utilisation**

Le M.E.B. est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique induisant trois émissions spécifiques : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et les rayons X. Les électrons secondaires permettent de caractériser et visualiser la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés renseignent sur la composition chimique des phases présentes sous le faisceau, d'un point de vue qualitatif. Enfin, les rayons X permettent de cartographier les éléments sur la surface de l'échantillon et de réaliser des analyses ponctuelles semi-quantitatives par couplage avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). L'observation est réalisée sur des échantillons métallisés au carbone afin d'améliorer la conductivité de surface.

Le MEB est utilisé pour la détermination minéralogique et l'observation de l'agencement des minéraux. Il a servi à préparer les analyses quantitatives en microsonde électronique et microscope électronique à transmission (MET).

- **Matériel utilisé**

Les analyses MEB sont réalisées au Service Commun de microscopies électroniques et de microanalyses (SCMEM) de l'UHP Nancy I, sur deux appareils : un MEB libre service Philips XL30 équipé d'un EDS et d'un détecteur de cathodoluminescence et un MEB haute résolution Hitashi® S2500 FEVEX. La tension utilisée pour les analyses est comprise entre 15 kV et 20 kV.

IV.4.1.b.ii.Microsonde électronique

- **Principe et utilisation**

La microsonde électronique utilise le principe de l'émission de rayons X. Un faisceau d'électrons est dirigé sur l'échantillon et interagit avec la matière en réémettant des électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi que des photons X. Générés suite au départ d'un électron secondaire, les photons X sont caractéristiques des transitions électroniques de l'atome et donc de sa nature chimique (Reed, 1989). Les photons sont collectés et séparés par un spectromètre en dispersion de longueur d'onde (WDS). La quantité relative de chaque longueur d'onde est comptabilisée et transcrite en poids d'oxydes via des tables de comparaisons édifiées à partir de standards dans les mêmes conditions analytiques (Eberhardt, 1976). La zone d'analyse correspond à un volume d'environ 5 μm^3. La microsonde est généralement couplée à un analyseur d'électrons secondaires et rétrodiffusés semblables à ceux d'un MEB. En outre, le rayonnement X peut être utilisé en balayage pour dresser une carte de répartition élémentaire sur une zone définie. Le résultat se traduit par une image en niveaux de gris pour chacun des éléments choisis à analyser.

La microsonde est utilisée sur des sections de roches polies et sur des échantillons minéralogiques en sortie d'expérimentation. La microsonde doit être calibrée en fonction des éléments susceptibles d'être rencontrés dans les échantillons qui sont donc préalablement analysés au MEB.

- **Matériel utilisé**

Les analyses MSE sont réalisées au Service SCMEM de l'Université Henri Poincaré de Nancy, sur une microsonde de type CAMECA SX100 possédant un Canon à électrons (0,2 à 50 kV) à filament de tungstène. Cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde permettent l'analyse des éléments B à U.

- **Conditions analytiques**

Pour toutes les analyses, le voltage est de 15 kV et l'intensité de 10 nA pour tous les éléments. Le faisceau électronique incident est fixé à une largeur de 5 µm. Avant l'analyse des échantillons, des standards de minéraux sont utilisés pour chaque élément dosé (Tableau 5).

Elément	Standard
Na	Albite NaAlSi3O8
Mg	Olivine (Fe,Mg)2SiO4
Al	Corindon Al2O3
Si	Orthose KAlSi3O8
P	KTi2(PO4)3
S	Célestine SrSO4
Cl	Choloapatite
K	Orthose KAlSi3O8
Ca	Wollastonite CaSiO3
Ti	MnTiO3
Cr	Cr2O3
Mn	MnTiO3
Fe	Hématite Fe2O3
Ni	NiO
Cu	Chalcopyrite CuFeS2
Zn	ZnO
Ba	Hyalophane (Na,K,Ba)Al(Si,Al)3O8
Pb	PbS

Tableau 5 : Liste des standards de minéraux utilisés à la microsonde électronique CAMECA SX-100.

La précision analytique et la limite de détection à la microsonde électronique dépendent de la nature de l'élément dosé et de sa concentration (diminuée pour des concentrations élevées). Le Tableau 6 présente un exemple d'analyses effectuées sur la dolomite de fracture de la roche réservoir issue du forage Rousse 1. Ce tableau présente les temps de comptage du pic et du bruit de fond, les concentrations massiques élémentaires, les erreurs relatives de la mesure et les concentrations massiques élémentaires pouvant au minimum être détectées.

Element	Temps pic/fond (secondes)	Concentration massique (%pds)	Erreur relative (%)	Concentration minimale détectable (ppm)
Na	10/5	0,00	0,048	598
Mg	10/5	12,43	0,224	388
Al	10/5	0,01	0,042	498
Si	10/5	0,00	0,029	352
Cl	20/10	0,01	0,018	198
K	10/5	0,00	0,05	622
Ca	10/5	23,16	0,922	755
Ti	10/5	0,00	0,07	887
Cr	20/10	0,00	0,037	452
Mn	10/5	0,02	0,062	735
Ni	20/10	0,02	0,156	1872
Fe	10/5	0,00	0,06	724
Ba	10/5	0,00	0,088	1073
Sr	20/10	0,01	0,05	600
S	10/5	0,00	2,086	778

Tableau 6 : Incertitudes sur les mesures à la microsonde électronique SX-100. Exemple d'une analyse sur la dolomite de fracture de la roche réservoir issue du forage de Rousse (4580 m). Les éléments ont été analysés à 10 nA.

IV.4.1.b.iii. Microscope électronique en transmission

- **Principe et utilisation**

Le microscope électronique en transmission fonctionne sur le même principe d'interaction électron-matière que le MEB ou la microsonde électronique. Cependant, la différence est qu'il collecte le faisceau d'électrons transmis à travers un échantillon de très faible épaisseur (quelques nm à quelques µm). Une image en contraste d'électrons est collectée de l'autre côté sur des lentilles magnétiques et retransmise sur un écran fluorescent de manière à former une image optique observable à l'œil. Les contrastes d'électrons correspondent à leur absorption lors de leur passage dans l'échantillon. Ce phénomène est lié à l'épaisseur de la matière observée, mais aussi à sa chimie. En géologie, le microscope électronique est souvent couplé à un spectromètre EDS afin d'analyser la composition chimique des éléments observés. Le grossissement maximum du M.E.T. est de 5 000 000, permettant l'observation et la photographie fines de la structure cristallographique des minéraux.

- **Matériel utilisé**

Les analyses MET sont réalisées au SCMEM de l'UHP de Nancy sur un MET Phillips CM20 couplé à un spectromètre EDX et à un spectromètre de pertes d'énergie d'électrons transmis (EELS). La tension utilisée est de 200 kV.

IV.4.1.c. Analyses en roche totale (Carignan et al., 2001)

IV.4.1.c.i. ICP-ES et ICP-MS

- **Utilisation**

Les méthodes spectrométriques d'émission plasma à couplage inductif (ICP) sont utilisées pour analyser les proportions élémentaires relatives d'un échantillon solide ou liquide. Les éléments sont dosés selon deux méthodes :

Les éléments majeurs (Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti et P) et le scandium sont analysés simultanément par spectrométrie d'émission multi-élémentaire (ICP-ES). Les éléments plus discrets comme les éléments traces et les terres rares (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) sont dosés par spectrométrie de masse (ICP-MS).

- **Mode de préparation des échantillons**

Les analyses sont effectuées au Service d'Analyses des Roches et Minéraux (SARM) du laboratoire CRPG à Nancy. La roche est porphyrisée puis ajoutée à une poudre de $LiBO_2$ selon un ratio massique 1 pour 16. Le mélange est fondu à 1080°C, et le verre obtenu est dissous dans une solution d'acide nitrique, eau oxygénée, glycérol et eau distillée. Les solutions obtenues sont analysées dans les appareils ICP-MS et ICP-ES.

- **Matériel utilisé**

Le SARM est équipé d'ICP-ES Jobin-Yvon JY 70 type II pour le dosage des éléments majeurs et d'un ICP-MS Perkin-Elmer Elan 5000 pour le dosage des traces.

IV.4.1.c.ii. Dosages par chimie classique

Certains éléments comme le soufre, le chlore, le carbone organique, le bore et le lithium ne peuvent pas être analysés par ICP. Ils sont dosés par différentes méthodes de dosages chimiques présentées dans le Tableau 7 avec leur limite de détection et leur estimation des écarts analytiques propres.

Elément	Méthode analytique	Prise d'essai	Limite de détection	Ecart analytique estimé
Carbone exprimé en CO_2 total	Calcination à 1100°C Coulométrie à impulsions	200 à 500mg	*0,01%*	*2%*
S total	Calcination à ≈ 1600°C Coulométrie à impulsions	100 à 250mg	*100 ppm*	*3 à 4%*
Cl	Fusion Na_2CO_3 Absorptiométrie	250 à 500mg	*20 ppm*	*5%*
F	Fusion Na_2CO_3 Potentiométrie à électrode spécifique	500mg à 1g	*20 ppm*	*1 à 3%*
Li	Attaque acide $HClO_4$-HF Absorption Atomique	500mg	*1 ppm*	*2 à 3%*
B	Fusion Na_2CO_3 Absorptiométrie	500mg à 1g	*20 ppm*	*10%*
H_2O structure	Chauffage 1250°C sous N_2 Méthode Karl Fischer	100 à 250mg	*0,02 à 0,05%*	*1 à 5%*
H_2O humidité	Gravimétrie, séchage à 110°C	500mg à 1g	*0,02%*	*10%*

Tableau 7 : Eléments dosés au SARM et modes de dosages.

IV.4.1.d. Cathodoluminescence

IV.4.1.d.i. Principe et utilisation

La cathodoluminescence utilise le principe de réémission de photons par certains éléments contenus dans les minéraux lorsqu'ils sont bombardés par un faisceau d'électrons. Ces électrons sont captés soit par le réseau cristallin, soit par les impuretés qui vont s'ioniser dans un premier temps puis renvoyer sous forme de photons l'énergie accumulée (luminescence dite "intrinsèque" pour le réseau cristallin ou "extrinsèque" pour les impuretés). Les photons réémis possèdent des longueurs d'ondes dans le visible ; il est donc aisé de les observer. Dans la majeure partie des cas les impuretés émettent un signal beaucoup plus intense que les réseaux cristallins. Ces intensités sont notamment dépendantes des concentrations en éléments activateurs ou inhibiteurs, témoins des différents épisodes de précipitation ou altération minérale. Dans le cas des carbonates, les teintes sont généralement dans les jaune à rouge. Cependant, la relation couleur/minéral n'est pas systématique et il est possible de trouver des

carbonates de couleur sensiblement différente. Les principaux éléments traces qui y sont mis en évidence sont le fer et le manganèse, le premier jouant le rôle d'inhibiteur de la coloration et le second d'activateur (Marshall, 1988).

La coloration étant très sensible aux variations de composition en éléments (une variation dans la composition en manganèse ou fer de quelques ppm sera mise en évidence par un changement de coloration détectable à l'œil nu – Richter et al., 2003), Cette méthode est uniquement qualitative et ne renseigne ni sur le type d'élément trace présent ni sur sa concentration. Elle est généralement couplée à des analyses en microsonde électronique ou ionique.

IV.4.1.d.ii.Matériel disponible au laboratoire G2R

Les analyses sont réalisées au G2R sur un microscope Olympus couplé à une cathodoluminescence CITL CL 8200 MK4 avec des paramètres de faisceau d'électrons de 15 kV et 500 µA.

IV.4.2. Appareillage utilisé pour la caractérisation des fluides

IV.4.2.a. ICP-ES et ICP-MS

IV.4.2.a.i. Utilisation

L'appareillage est décrit ci-dessus

IV.4.2.a.ii.Mode de préparation des échantillons

Les solutions récupérées en fin d'analyse sont diluées dans 10 ml d'une solution aqueuse à 2% de HNO_3 avant d'être analysées par ICP-ES pour les majeurs et ICP-MS pour les traces.

IV.4.2.b. Raman

IV.4.2.b.i. Principe :

La spectroscopie Raman permet de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Basée sur l'interaction lumière-matière, elle consiste à envoyer un signal lumineux monochromatique (de type laser) sur l'échantillon étudié et à analyser la lumière diffusée en retour. La longueur d'onde de cette lumière est fonction de la nature de la liaison chimique et de l'anisotropie du matériau. Ainsi, les raies Raman sont propres à la chimie et la structure cristalline du matériau ainsi que ses propriétés électroniques.

Cette méthode est non destructive et la taille du point d'analyse permet de travailler sur des échantillons microscopiques.

IV.4.2.b.ii.Utilisation :

- **Analyse des inclusions fluides et phases minérales**

La sonde Raman permet de reconnaître les composants de phases solides, liquides et gaz et d'estimer leurs proportions relatives. Ainsi, en géologie elle est utilisée pour caractériser la minéralogie d'une roche mais aussi la composition des fluides présents au sein de celle-ci. Chaque phase minérale possède une ou plusieurs raies de réémission spécifiques qui permet de les identifier. Les fluides ayant circulé au sein des roches sont analysés grâce à la présence d'inclusions fluides présentes dans certains minéraux comme le quartz ou les carbonates (cf. ci-dessous).

- **Analyse des gaz en sortie de bouteille ou d'expérimentation**

L'analyse des gaz est effectuée à l'aide d'une cellule reliée à la ligne de gaz. Celle-ci se compose d'un corps en acier inoxydable et d'une fenêtre étanche en saphir permettant le passage du laser issu de la sonde Raman (Figure 31). Afin d'avoir un signal précis les spectres correspondent à l'accumulation de cinq acquisitions de 60 secondes chacune. La puissance du laser est voisine de 100 mW.

IV.4.2.b.iii. Matériel présent au laboratoire

Deux appareils sont disponibles au labo G2R :

1. La sonde Raman utilisée pour l'analyse des inclusions fluides synthétiques est de type Labram (Horiba-Jobin-Yvon), possédant un filtre *Edge* et un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La radiation d'excitation est à 514,352 nm et est émise par un laser $Argon^{+}$ spectrophysics®. Le détecteur est complété de deux réseaux de 600 et 1800 traits par mm afin d'acquérir une bonne résolution et une large fenêtre spectrale. La résolution spectrale est d'environ 2 cm^{-1} pour le réseau de 1800 traits.
2. La sonde Raman utilisée pour l'analyse des gaz à partir de la ligne de chargement (Figure 31) est de type Kaiser RXN1, équipé d'un détecteur CCD et d'un laser Nd/YAG de longueur d'onde d'émission 532 nm. Sa puissance est fixée à 100 mW. Les rayons incident et issus de la dispersion Raman transitent entre l'échantillon et le spectromètre via une fibre optique de 5 m de longueur. Le laser est focalisé grâce à un objectif Olympus × 20 fixé sur la tête Raman au bout de la fibre optique.

IV.4.3. Analyse des gaz

Les gaz sont analysés en sortie d'expérimentation via le dispositif présenté ci-dessus. Leur composition est définie en plusieurs étapes. 1) l'intégration des bandes Raman spécifiques à chaque composant du gaz (1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} pour le CO_2, 415 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} pour le SO_2, 1555 cm^{-1} pour l'O_2, 2330 cm^{-1} pour le N_2, 750 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} pour le NO_2, 1285 cm^{-1} et 2224 cm^{-1} pour le N_2O, 1877 cm^{-1} pour le NO) est effectuée et les valeurs sont conservées. 2) le facteur de correction qui intègre la fonction d'appareil et la section efficace est défini à partir de mélanges standards dont la composition est connue (un exemple est donné dans le Tableau 8) : le coefficient de chaque composant est obtenu en divisant la proportion molaire du composant par la valeur intégrée de ses bandes Raman. 3) Les proportions finales de gaz sont quantifiées à partir des facteurs de correction et des valeurs d'intégration des bandes Raman. 4) La quantité finale de CO_2 est estimée à partir de la réactivité de la roche. 5) les quantités finales des autres composants du gaz sont calculées à partir des résultats des étapes 3 et 4. 6) L'analyse Raman ne permet pas d'analyser les gaz monoatomiques comme l'argon. Ce gaz étant non réactif, sa quantité est invariable au cours de la phase expérimentale. Les proportions molaires de chaque composant sont de nouveau

calculées, en intégrant l'argon. 7) L'azote est de même non réactif, excepté dans le cas du monoxyde d'azote, mais est détecté par spectrométrie Raman. La différence entre la quantité d'azote finale calculée d'après l'analyse Raman du gaz résiduel en fin d'expérimentation et la quantité initiale d'azote co-injectée dans la capsule avec le gaz initial permet d'avoir une estimation de l'erreur due aux différentes approximations et méthodes d'analyse. Le Tableau 8 montre un exemple d'analyses avant et après expérience.

	Composant	**CO_2**		**SO_2**	**O_2**	**N_2**	**Ar**
	Raman Schift (Cm^{-1})	1280	1388	1150	1550	2330	
Sortie de bouteille	**% mol**	**82.0%**		**4.0%**	**4.0%**	**4.0%**	**6.0%**
	I (u.a.)	72897	109230	16537	6659	5848	
Après expérimentation	**% mol**	**87.9%**		**0.0%**	**1.5%**	**4.4%**	**6.2%**
	I (u.a.)	25800	38200	0	844	2087	

Tableau 8 : Exemple de composition du gaz avant et après expérimentation pour la roche réservoir dans le cas du mélange de gaz. La composition de gaz avant expérimentation est connue. Il est possible de remonter à la composition en fin d'expérimentation avec les rapports d'aires de pics correspondant aux gaz et la composition initiale du gaz. L'argon est invisible en Raman, néanmoins sa quantité initiale est connue et considérée comme étant constante au cours de l'expérience.

IV.4.4. Analyse des solides

IV.4.4.a. Analyse de l'assemblage minéralogique : Interprétation des cartographies X issues de l'analyse en MSE.

L'assemblage minéralogique d'une zone est défini à partir de deux analyses : l'analyse ponctuelle qui renseigne sur la composition de chaque type de minéral, et l'analyse par cartographie élémentaire en rayons X. L'analyse ponctuelle permet de dresser le tableau de répartition des éléments (Tableau 9). Les échantillons étant métallisés au carbone, le signal du carbone spécifique aux minéraux carbonatés est noyé dans le signal de la métallisation. C'est pourquoi il n'apparait pas dans le bilan minéralogique final. Les images en cartographie élémentaire sont superposées sous forme de calques sur le logiciel Photoshop CS©. A partir du tableau préalablement défini, les zones minérales sont délimitées en fonctions des présences simultanées des éléments chimiques (Figure 34) : par exemple, les zones de présence simultanée et exclusive du silicium et de l'oxygène sont définies à partir du tableau de correspondance minéralogique comme étant du quartz.

	Mg	Ca	O	Al	Si	S	K	Fe
Quartz			X		X			
Pyrite / pyrrhotite						X		X
Calcite		X	X					
Dolomite(1)	X	X	X					(X)
Minéraux argileux(2)	(X)	(X)	X	X	X		(X)	(X)

Tableau 9 : représentation du mode utilisé pour délimiter les phases minérales sur la zone d'étude. Les croix représentent les éléments détectés qualitativement par cartographie X. (1) : La dolomite est ferrifère en certaines zones – (2) : Les minéraux argileux ne contiennent pas tous les mêmes proportions de potassium, magnésium et calcium.

L'image ainsi obtenue (Figure 34) est comparée à l'image de la zone en électrons rétrodiffusés, afin de vérifier les résultats.

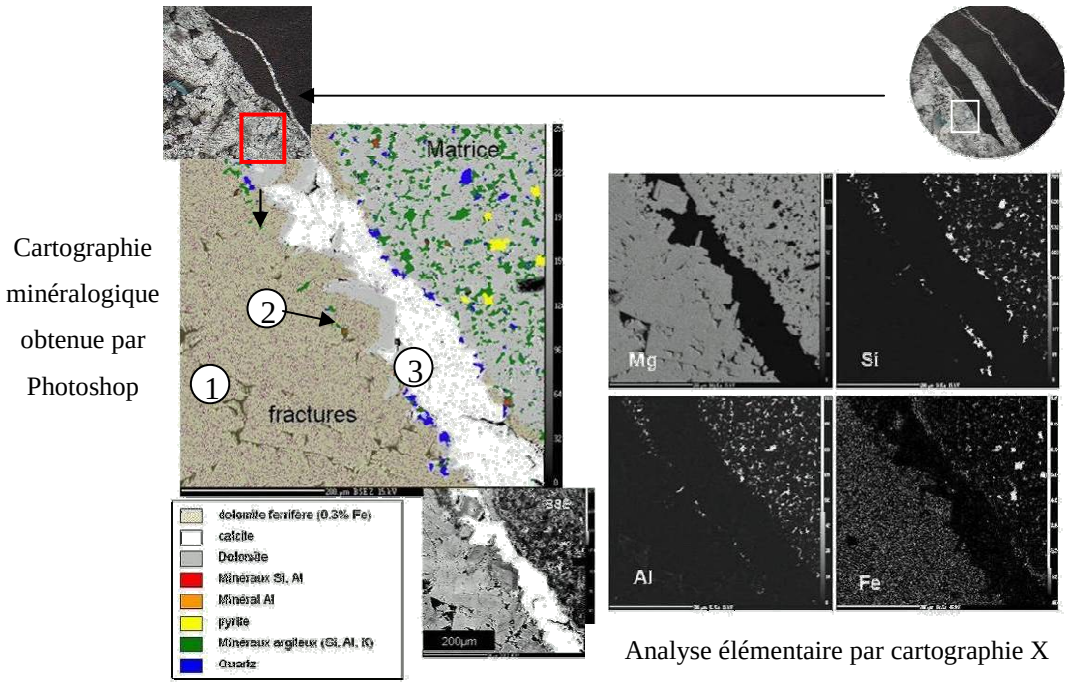


Figure 34 : interprétation de l'organisation minéralogique de la roche réservoir à partir des analyses ponctuelles et cartographies élémentaires X en microsonde. Les numéros 1 à 3 correspondent aux différentes générations de carbonates dans les fractures. 1 : dolomite ferrifère – 2 : dolomite non ferrifère 3 : calcite.

IV.4.4.b. Analyses de la composition globale

IV.4.4.b.i. Composition globale initiale

La composition initiale moyenne de chaque roche est calculée à partir de la composition moyenne de chaque phase minérale et des analyses en roche totale de la roche via une régression linéaire.

IV.4.4.b.ii.Quantification de la réactivité

L'approche quantitative de la réactivité des roches est abordée à partir des analyses des concentrations de chaque élément dans la phase aqueuse, et de la composition en éléments traces des carbonates. La méthode est différente pour chaque expérience et roche. Elle est détaillée dans chacun des cas étudiés.

IV.4.5. Analyse de la fraction argileuse

Les argiles représentent des fractions minéralogiques diverses, riches en cations variés dont la réponse au changement des conditions thermochimiques du milieu est souvent mal connue. Présentes dans le site de stockage, il est donc essentiel d'en connaître la diversité, afin d'appréhender leur comportement face aux gaz injectés.

IV.4.5.a. Rappel sur la minéralogie des argiles

Une argile est organisée en feuillets dont les unités cristallographiques de base sont de deux types :

1. Type T : Les couches T sont organisées en tétraèdres de silicium et oxygène. La structure de base est composée de six tétraèdres organisés en double chaîne et chacun liés par les trois oxygènes de la base du tétraèdre (Figure 35). La formule de base est $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$. L'oxygène du sommet du tétraèdre reste libre pour pouvoir se fixer aux couches O.
2. Type O : Les couches O sont organisées en octaèdres composés d'un cation central et de six OH^-. L'espace inter-oxygènes étant plus vaste que dans un tétraèdre, il peut y accueillir des cations plus gros comme Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} mais aussi Mg^{2+}. Les octaèdres sont tous orientés de la même façon, couchés sur une des faces. La formule de base est $[M_{2-3}]^{6+}$.

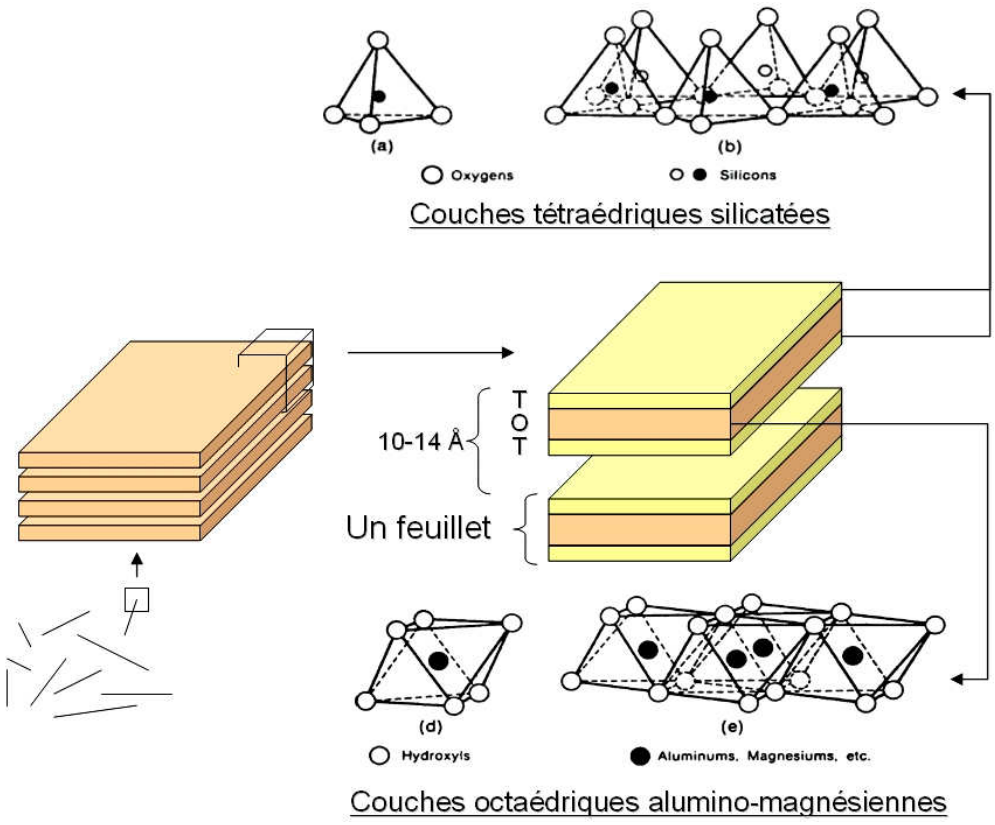


Figure 35 : organisation générale d'une argile : exemple d'un minéral TOT ou 2:1. (éléments tirés de Eslinger & Peaver , 1988)

Ces deux types de couches donnent naissance à trois motifs d'assemblage :

1. Motif TO : une couche tétraédrique est liée à une couche octaédrique par les oxygènes. Le motif est dit de type 1:1. Le feuillet possède une épaisseur de 7Å. La kaolinite est un exemple typique de cette structure.
2. Motif TOT : une couche octaédrique est localisée entre deux couches tétraédriques. Le motif est dit de type 2:1. La distance interfoliaire est comprise entre 10 et 14 Å. Ce motif correspond par exemple aux illites.
3. Motif TOT O : Le motif TOT s'adjoint d'une couche libre octaédrique, il est dit de type 2:1:1. la distance interfoliaire est de 14Å. Ce dernier motif est typique des chlorites.

L'organisation de la maille élémentaire de la couche octaédrique varie en fonction du type d'ion qu'elle contient : ions bivalent (Fe^{2+}, Mg^{2+},...) ou ion trivalent (Al^{3+},...). La couche est dite trioctaédrique dans le premier cas. Sa structure s'apparente à celle de la brucite $Mg(OH)_2$. : tous les sites octaédriques sont occupés. Dans le second cas, un site sur trois est vacant. La couche est dite dioctaédrique et s'apparente à la gibbsite $Al(OH)_3$ (Figure 36).

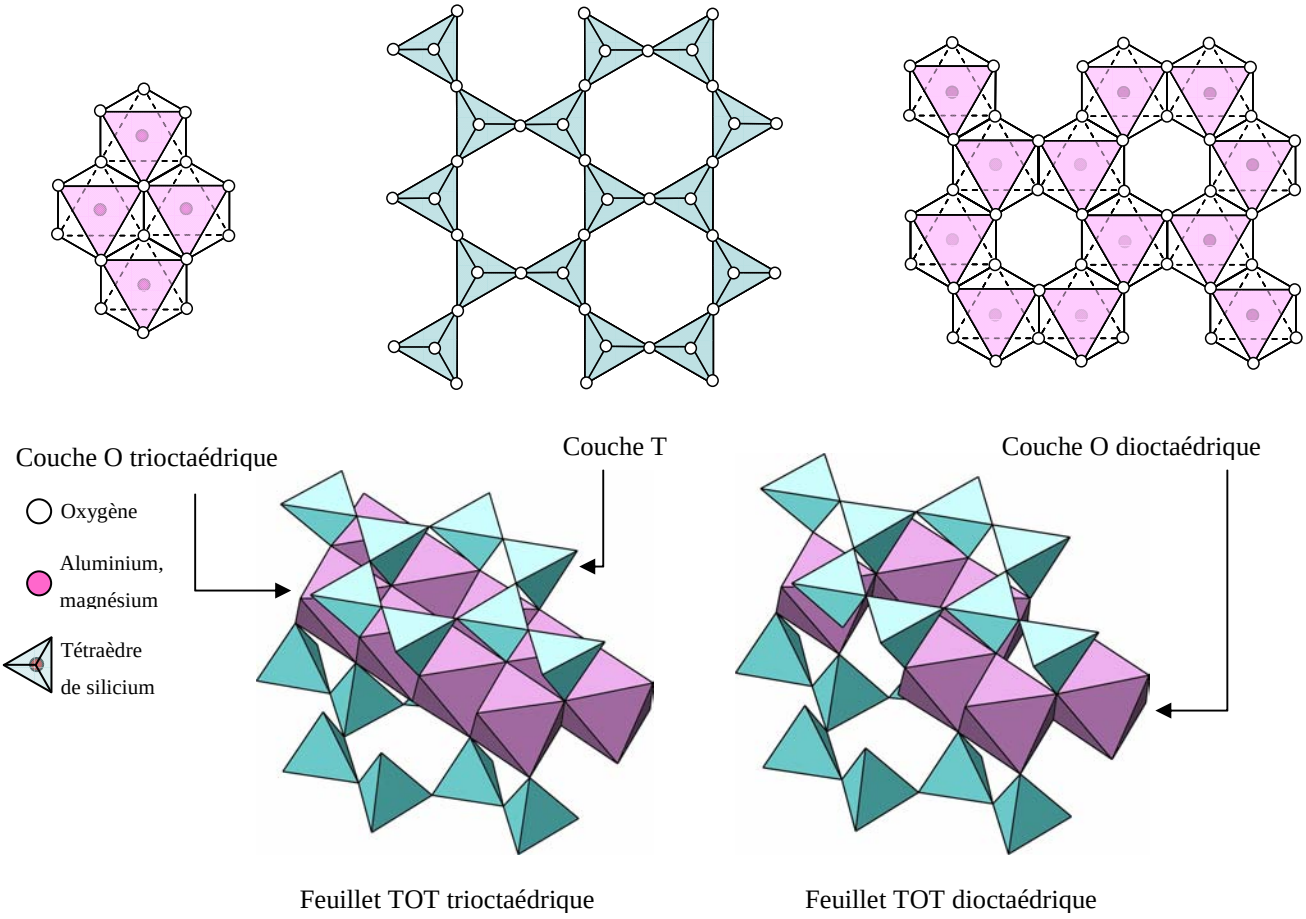


Figure 36 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en fonction du type d'ion présent dans la couche octaédrique pour un phyllosilicate 2:1 (inspiré de Eslinger et Peaver, 1988).

En théorie, les feuillets sont neutres. Cependant, Il peut y avoir des échanges cationiques dans les deux couches (par exemple, Si^{4+} remplacé par Al^{3+} dans les tétraèdres, ou Al^{3+} remplacé par Mg^{2+} dans les octaèdres) déstabilisant la charge générale du feuillet, et créant un excès de charges négatives en surface du feuillet. Elle est calculée à partir de la formule générale des couches T et O : en théorie, la couche tétraédrique peut perdre jusqu'à 16 charges positives avec ses quatre Si^{4+} et la couche octaédrique jusqu'à 6 charges positives avec ses deux M^{3+} ou trois M^{2+}. La charge interfoliaire CF correspond à la somme des charges perdues sur un motif de couches. Elle est compensée par l'intercalation de cations dans le milieu interfoliaire ou charge interfoliaire CI (CI = -CF). La CI est un critère de classification des phyllosilicates.

Groupe	Feuillet	Type de couche octaédrique	CI	Exemples
Kaolin	1:1	Dioctaédrique	≡ 0	Kaolinite
Serpentine	1:1	Trioctaédrique		Chrysotile (amiante)
Pyrophyllite	2:1	Dioctaédrique	≡ 0	Pyrophyllite
Talc	2:1	Trioctaédrique		Talc, willemseite
Mica	2:1	Dioctaédrique	0,7 à 1	Illites et céladonite
			≡ 1	Muscovite, paragonite
Mica dur		Trioctaédrique		Phlogopite, biotite
	2:1	Dioctaédrique	≡ 2	Margarite
		Trioctaédrique		Clintonite, anandite
Vermiculite	2:1	Dioctaédrique	0,65 à 0,8	Vermiculite
		Trioctaédrique		
Smectite	2:1	Dioctaédrique	0,2 à 0,6	Montmorillonite, beidellite
		Trioctaédrique		Saponite, hectorite
Chlorite	2:1:1	Dioctaédrique	variable	Donbassite
		Di-trioctaédrique		Sudoite
		Trioctaédrique		Clinochlore, Chamosite

Tableau 10 : Classification des phyllosilicates (D'après Besson et al., 1990)

Les minéraux argileux peuvent se combiner les uns avec les autres. Les minéraux interstratifiés sont constitués par un empilement régulier ou non de feuillets de différente structure. Les plus connus sont les interstratifiés illite-smectite et illite-chlorite, mais on rencontre parfois des interstratifiés smectite-chlorite.

IV.4.5.b. Reconnaissance des argiles

IV.4.5.b.i. Préparation des échantillons

Les roches, préalablement porphyrisées, sont placées dans un bécher en présence d'un fond d'eau. Les échantillons calcitiques restent à température ambiante tandis que les échantillons dolomitiques sont portés à une température proche de 80°C durant le traitement. Une solution de chlorure d'hydrogène est ajoutée au goutte à goutte au mélange roche et eau, jusqu'à ce que le pH du mélange descende en-dessous de 4. La solution obtenue est ensuite

centrifugée et passée à l'eau et aux ultrasons plusieurs fois afin de supprimer l'excès d'ions chlorure. La solution est séchée à 30°C pendant plusieurs heures. La poudre obtenue est ensuite tamisée et la fraction de taille inférieure à 65µm est conservée pour analyses.

Le fait de traiter les échantillons à l'acide en chauffant risque d'endommager l'échantillon, notamment la fraction argileuse la moins stable en conditions acides (chlorites). Il est donc possible que certains minéraux argileux de type chlorite présents en traces n'aient pu être détectés.

IV.4.5.b.ii.Analyse spectroscopique en DRX

Les pics présents sur un diffractogramme de rayons X sont spécifiques d'une distance inter réticulaire, et donc aussi spécifiques d'une distance interfoliaire pour les argiles.

Les smectites ont une très forte capacité d'échange cationique en comparaison avec les autres pyllosilicates. Il est possible de les distinguer des illites en DRX via la procédure suivante : un premier passage en DRX sous vide sans traitement déshydrate l'espace interfoliaire des smectites qui ont un pic à 10 Å. Un traitement à l'éthylène glycol fait gonfler l'espace interfoliaire en incorporant les molécules organiques dans l'espace interfoliaire et donne un pic vers 17 Å sur le diffractogramme.

Distance interfoliaire (Å)		**Argiles types**
Déshydraté	**EG**	
10	**10**	**Illites (I)**
10	**10 et 17**	**Smectites (S)**
14	**14**	**Chlorites (Chl)**
10 à 15	**11 à 17**	**Interstratifiés I/S**
10 à 14	**10 à 17**	**Interstratifiés I/S/Chl**

Tableau 11 : Quelques distances interfoliaires spécifiques des argiles

Les interstratifiés sont plus difficiles à distinguer car ils possèdent tous des pics répartis entre 10 et 15 Å en DRX sans traitement et 11 à 17 Å en DRX après traitement à l'éthylène glycol, variant en fonction de la régularité de l'empilement.

IV.4.5.b.iii. Analyse au MET

La poudre est passée aux ultrasons et disposée dans une solution volatile telle que d'éthanol, afin de disperser les particules. Une goutte de la solution obtenue est déposée sur une microgrille de cuivre de 2 mm de diamètre placée dans le microscope.

- **Calcul des formules des argiles (Harvey, 1943)**

La formule structurale d'une argile est recalculée à partir de sa composition molaire obtenue grâce aux analyses MET. La répartition des éléments se fait en fonction des sites tétraédriques, octaédriques et interfoliaires.

La méthode consiste à calculer le nombre d'oxygènes nécessaires pour compenser les charges des cations, et à recalculer les quantités de chaque élément en fonction du nombre réel d'oxygènes : 11 ou 14 selon le motif. Le silicium est alors considéré comme appartenant à la couche tétraédrique. Le déficit cationique de la couche est compensé par l'aluminium, dont le reste est attribué à la couche octaédrique. Le magnésium, le manganèse et le fer sont de même attribués .à la couche octaédrique pour combler les déficits de charge. Le reste des cations (K^+, Na^+, Ca^{2+}) alimente l'espace interfoliaire. Ce mode de calcul impose une somme des charges élémentaires qui doit bien sûr être nulle.

En comptant l'incertitude sur le motif du minéral observé (11 ou 14 oxygènes) et sur la valence du fer (+2 ou +3), il y a donc quatre formules possibles. On choisira la formule structurale adaptée à partir des éléments suivants :

- La charge interfoliaire et le type d'ions qui la constituent renseignent sur le type de minéral argileux : les chlorites ont une charge interfoliaire très faible voire nulle, les smectites possèdent une charge interfoliaire imposée par le potassium, calcium et sodium.
- Les différents diagrammes d'étude des minéraux argileux (Hower et Mowatt, 1966, Velde, 1985, Meunier et Velde, 1989, Meunier et Al. 1991), répartissent les points d'analyse dans des zones minéralogiques connues. En croisant les différents diagrammes, il est possible de séparer les points les uns des autres et de leur donner des groupes d'appartenance.
- La micro diffraction électronique et la DRX permettent d'acquérir directement les paramètres de maille. Cette détermination restera complexe pour des interstratifiés de type 11 :14 comme les illites / chlorites / smectites.

IV.4.6. Analyse des inclusions fluides

IV.4.6.a. Rappel sur les inclusions fluides (Roedder, 1984)

Une inclusion fluide (Figure 37) est une microcavité incluse et scellée dans le cristal renfermant une à plusieurs phases fluides et parfois des phases solides à température ambiante. Sa taille est généralement comprise entre 2 et 20 µm, mais peut atteindre plusieurs dizaines voire centaines de micromètres (Figure 37).

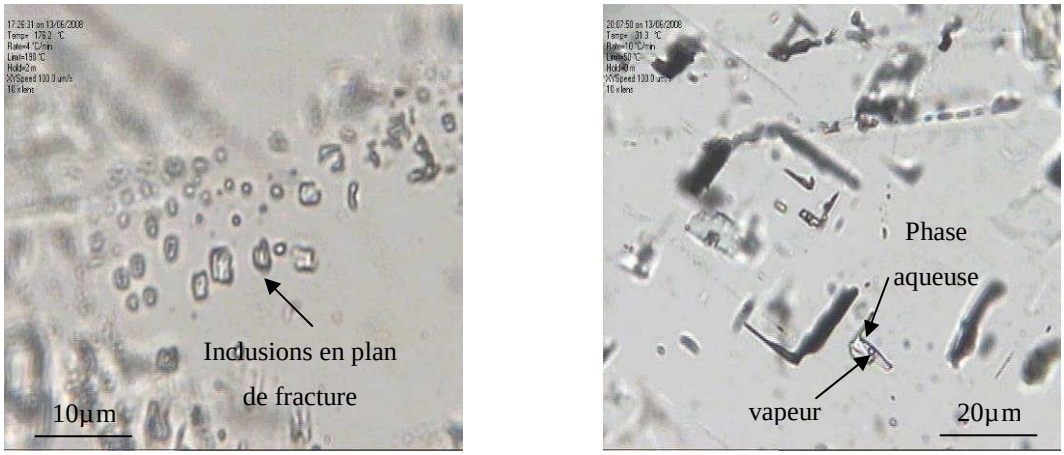


Figure 37 : Photographie en microscopie optique d'inclusions fluides présentant des phases aqueuses et gazeuses.

Les inclusions fluides peuvent se former lors de la croissance du minéral (inclusions primaires retrouvées suivant les zones de croissance des minéraux), ou de sa recristallisation ultérieure (inclusions secondaires présentes dans les microfractures cicatrisées). Les inclusions primaires peuvent se former de différentes façons. Les plus courantes sont décrites dans la Figure 38 : croissance différentielle du minéral, pré-fracturation, impuretés déposées sur la surface de croissance… Les inclusions ainsi formées sont généralement baptisées "inclusions de cœur de minéral".

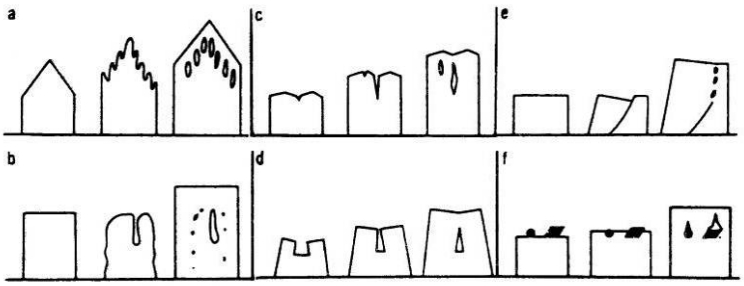


Figure 38 : principaux modes de formation d'une inclusion fluide (Roedder, 1984). a : croissance discontinue et formation de franges. b : dissolution puis recristallisation. c : individualisation du minéral en deux minéraux puis fusion ultérieure. d : identique à c, mais selon une forme différente de croissance. e : reprise de la croissance minérale après fracturation. f : impuretés en surface du minéral incluses après surcroissance.

Les inclusions secondaires sont généralement formées à partir de fractures créées dans les minéraux par phénomènes mécaniques ou thermiques. Les inclusions sont scellées lorsque la pression fluide n'est plus assez élevée par rapport à la pression lithostatique. Le fluide est partiellement chassé de la fracture. Les parois se retrouvent alors en contact en plusieurs points et fusionnent par un phénomène de réarrangement structural du réseau cristallin, piégeant les zones de fluides encore présentes dans la fracture (exemple du quartz en Figure 39).

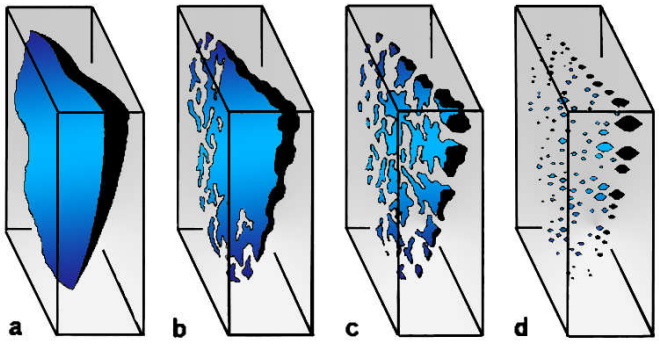


Figure 39 : mode de formation d'inclusions secondaires à partir de microfractures, exemple du quartz (Roedder, 1984). Les fluides circulent dans la fracture, et se dissipent progressivement. Le réseau du minéral se réarrange pour se refermer autour des inclusions piégées.

Certaines inclusions fluides plus rares s'observent entre les grains. Elles correspondent à de la porosité piégée lors de la croissance minérale. Ces volumes sont considérés comme étanches depuis l'instant du piégeage. Ils sont donc les témoins des fluides ayant percolé au travers de la roche à des moments clé de son évolution en profondeur. Ils peuvent ainsi fournir des informations sur les différents épisodes géologiques qu'a connus la roche

contenant les inclusions et aider aux reconstitutions des histoires PT (pression-température) d'une formation géologique.

IV.4.6.b. Méthode des inclusions fluides synthétiques

IV.4.6.b.i. Présentation

La méthode a été développée par S.M Sterner & R. Bodnar en 1984 qui ont créé des inclusions de synthèse à partir de la précipitation de quartz dans des systèmes HP-HT (> 500°C et 500 bar). Les conditions de formation étant bien trop élevées pour les systèmes géologiques pétroliers, une autre méthode a été exploitée par S. Teinturier, 2003, visant à utiliser des inclusions fluides naturelles déjà présentes dans le minéral. Cette technique consiste à décrépiter les inclusions naturelles par choc thermique, créant ainsi des microcanaux jusqu'à la surface du minéral, prêtes à être de nouveaux remplies (Figure 40). Suivant les conditions expérimentales, ces microcanaux se scellent plus ou moins vite par réarrangement du réseau cristallin. Il est ainsi possible de piéger les fluides dans les conditions d'expérimentation. Le minéral étant considéré comme incompressible vis-à-vis des fluides piégés, il est possible de remonter aux conditions P-T d'expérimentation dans les inclusions par simple chauffage. Les minéraux classiquement utilisés dans cette méthode sont la calcite pour des environnements à faible pression et peu acides et le quartz dans tous milieux à hautes température et pression ($\geq$ 150°C et $\geq$ 100 bar). Ces minéraux sont privilégiés par rapport aux autres pour leur facilité à décrépiter, leur qualité d'observation en microscopie optique et leur cinétique rapide de cicatrisation. Cependant il faut noter que la cinétique de cicatrisation des microcanaux est inconnue et incontrôlable. En outre, le scellement des inclusions n'est pas toujours efficace, surtout dans les conditions limites de température et pression ainsi qu'en présence de fluides agressifs (acides pour les calcites, basiques pour le quartz).

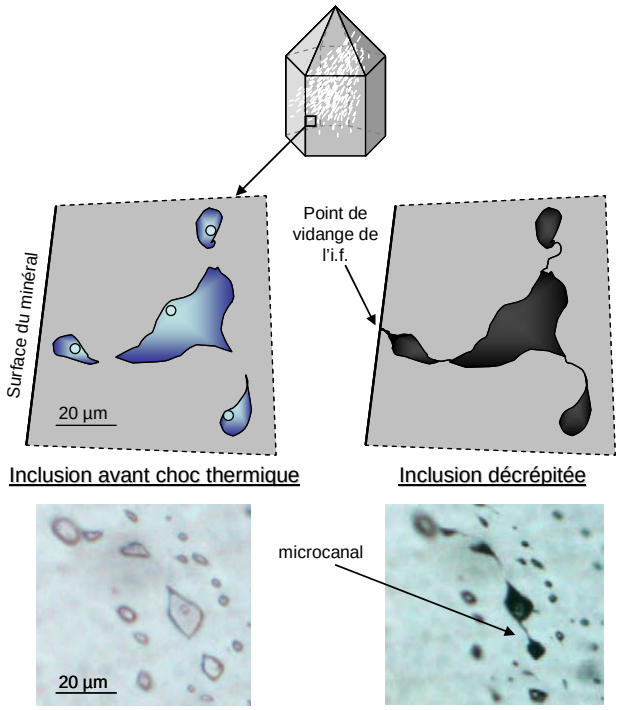


Figure 40 : Création d'inclusions fluides synthétiques par décrépitation d'inclusions fluides naturelles dans un quartz.

Dans le cadre de ce travail, le minéral choisi est un quartz provenant du Maroc.

IV.4.6.b.ii.Protocole de préparation (Figure 41)

Le minéral est choisi en fonction de la qualité et du nombre d'inclusions fluides naturelles. Les cristaux à inclusions hydrocarbonées sont exclus à cause des impuretés qui restent au sein de l'inclusion après décrépitation. Une première analyse en microthermométrie et microsonde Raman permet de déterminer la salinité dans l'éventuelle phase aqueuse présente et la composition des gaz du fluide naturel (la méthode est présentée ci-dessous). Elles sont ensuite décrépitées par choc thermique. Dans le cas du quartz, le cristal est chauffé à 700°C pendant 15 minutes. Si leur salinité initiale est supérieure à 20 mg/l équivalent NaCl, le cristal est placé pendant 5 h à 150 bar et température ambiante dans l'eau pure afin de rincer les inclusions puis il est de nouveau chauffé à 700°C pendant 15 minutes. Après décrépitation finale, le cristal est observé sous microscopie optique pour vérifier que les inclusions sont toutes vides.

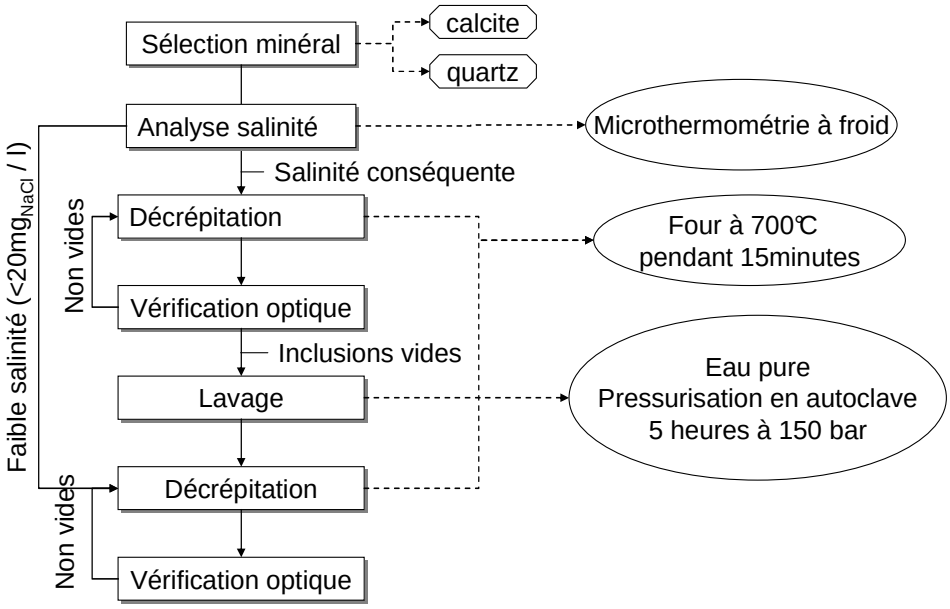


Figure 41 : protocole de préparation des inclusions fluides synthétiques à partir de minéraux contenant des inclusions fluides naturelles. D'après Pironon et al., 2007, Chemical Geology.

IV.4.6.c. Méthodes d'analyse des inclusions fluides synthétiques

L'analyse des inclusions fluides est réalisée sur des lames épaisses de 100 µm pour les inclusions fluides naturelles et sur des échantillons de quartz de 500 µm d'épaisseur pour les inclusions fluides synthétiques. Dans le cas des inclusions fluides naturelles, une première étude pétrographique de l'échantillon consiste à repérer les différentes générations d'inclusions en fonction de leur localisation (type de minéral, ciment,...), leur contenu (huile, eau, gaz, solide) et de leur chronologie relative (inclusions primaires de cœur, inclusions de fracture, ...). Dans le cas des inclusions fluides synthétiques, les quartz sont observés en microscopie optique afin de repérer les éventuelles inclusions remplies durant l'expérimentation.

Quel que soit le type d'inclusion, l'analyse est ensuite double : les inclusions fluides sont analysées en microthermométrie et par microspectrométrie Raman. L'analyse en microspectrométrie Raman permet de caractériser la composition des différentes phases à température ambiante et aux différentes températures spécifiques (T_h, T_f,…). Le principe est écrit §IV.4.2.b.

IV.4.6.c.i. Analyse en microthermométrie

L'analyse micro-thermométrique consiste à enregistrer les températures de changements de phase que peut subir une inclusion fluide lors d'un chauffage ou d'un refroidissement artificiels. Les températures de transition de phase les plus couramment mesurées sont les températures de fusion (T_f - passage d'un état solide à liquide : fusion de la glace, fusion d'un cube de sel...) et la température d'homogénéisation (T_h - transition d'un mélange liquide-gaz vers un système monophasique). L'échantillon de roche est placé sur une platine chauffante et réfrigérante fixée sur un microscope. Le laboratoire G2R utilise des platines microthermométriques de type LINKAM® MDS 600. Elles sont adaptées sur des microscopes Olympus BX 50 équipés d'un objectif 50x Olympus. Ce type d'équipement permet l'observation de l'évolution thermodynamique du système entre -196°C (température d'évaporation de l'azote liquide en conditions ambiantes) et 600°C avec une précision de 0,1°C. Le calibrage de la platine a été réalisé dans des gammes de température moyenne (entre -60°C et +81°C) à partir d'inclusions fluides naturelles à températures d'homogénéisation et de fusion connues.

- **Inclusions fluides naturelles**

Les inclusions fluides sont dans un premier temps chauffées jusqu'à leur température d'homogénéisation (T_h). Cette température définit la température minimale de piégeage d'un fluide homogène dans l'inclusion. La Th est souvent positive, surtout dans les systèmes aqueux. Elle peut cependant être négative dans les systèmes hydrocarbonés ou gazeux (notamment dans les mélanges CO_2-hydrocarbures légers). La température de fusion de la phase aqueuse est ensuite mesurée. Elle renseigne sur la salinité du fluide : l'échantillon est refroidi jusqu'à prise en glace de la phase liquide, puis réchauffé progressivement jusqu'à la fusion de la glace. Cette température est utilisée pour calculer une salinité en équivalent NaCl à partir de l'équation de Bodnar (1993). Cette méthode est peu utilisée dans les carbonates car elle présente un danger pour l'échantillon : la prise en glace risque de déformer irréversiblement les parois de l'inclusion fluide. Ceci entraîne une modification du volume et donc de la densité du fluide, changeant irréversiblement la température d'homogénéisation (Ulrich et Bodnar, 1988).

- **Inclusions fluides synthétiques**

Lorsqu'une bulle de retrait est observée à température ambiante (correspondant à l'évaporation partielle de l'eau due à la dépression causée par la chute de température en sortie d'expérimentation), les inclusions sont chauffées afin de mesurer leur Th. Si celle-ci est inférieure à la température d'expérimentation, les inclusions sont correctement scellées. Le cas contraire indique une fuite lors de la chauffe et donc une mauvaise cicatrisation des microcanaux. Dans certains cas (par exemple dans les systèmes contenant eau et SO_2 ou eau et NO, voir le chapitre V traitant des résultats), la bulle de retrait est inexistante. L'échantillon sera analysé à température ambiante et à la température de l'expérience (150°C) par microsonde Raman. Les espèces gazeuses ou dissoutes seront caractérisées et quantifiées.

IV.4.6.c.ii.Analyse en microscopie Raman

La microscopie Raman est utilisée en complément de la microthermométrie. Non destructive, elle permet de définir la composition des différentes phases contenues dans l'inclusion et de calculer la salinité de la phase aqueuse.

La salinité est calculée en molalité équivalent-NaCl à partir des bandes de l'eau liquide (Dubessy et al., 2002). Elle met en jeu le rapport d'intensité des deux pics à 3260 et 3425 cm^{-1} selon une formule empirique (Figure 42) :

$$m_{NaCl} = \frac{I_{3425}}{I_{3260}}.4{,}756 - 5{,}6$$

Cette formule est issue du calibrage du microspectromètre Labram du G2R à partir de solutions à salinités connues.

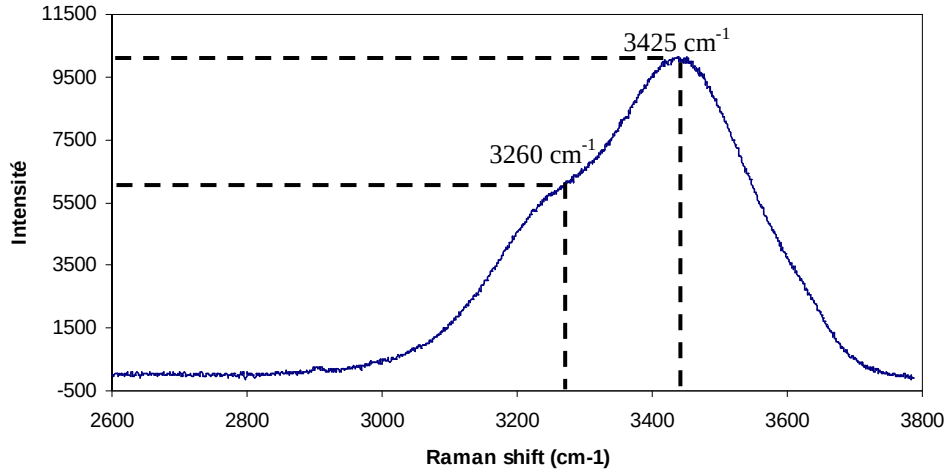


Figure 42 : spectre de l'eau liquide en diffusion Raman. Le rapport d'intensité des pics de l'eau liquide à 3260 cm^{-1} et à 3425 cm^{-1} permet d'estimer une salinité exprimée en molal $NaCl_{eq}$

- **Analyse des inclusions fluides naturelles**

La microscopie Raman peut être utilisée pour quantifier les gaz des phases vapeur ou dissous dans l'eau ainsi qu'à caractériser les phases solides et la salinité en équivalent NaCl de la phase aqueuse.

Ces donnés associées aux données de microthermométrie (T_h et T_f) permettent de remonter à la pression d'homogénéisation (P_h) de l'inclusion et de reconstituer les isoplèthes et isochores correspondantes à partir de calculs thermodynamiques. Ces calculs effectués au laboratoire G2R à partir des équations d'état de Duan (http://www.geochem-model.org/research/fluidinc/) sont utilisés pour remonter à la pression de piégeage de l'inclusion fluide.

- **Analyse des inclusions fluides synthétiques**

Les inclusions fluides synthétiques sont analysées par microsonde Raman à températures ambiante et expérimentales. L'analyse permet de définir la composition des différentes phases solides, liquides et gazeuses. En outre il est possible d'estimer le pH de la phase aqueuse, notamment dans les systèmes sulfatés, quand les espèces HSO_4^- et SO_4^{2-} ou carbonatées HCO_3^-, CO_3^{2-} ou HCO_3^-, CO_{2aq} coexistent.

IV.5. Protocole de simulation

Les équilibres finaux des systèmes minéraux / solution peuvent être estimés à partir de calculs thermodynamiques complexes, mettant en jeu des constantes de réaction et les différents paramètres du système (pression, température, activités ioniques, quantités de gaz dissous, etc …). Les constantes de réaction, elles-mêmes dépendantes de la température et la pression sont calculées à partir des propriétés thermodynamiques de chaque minéral (Cp, S,…) ou espèce aqueuse mis en jeu en utilisant les équations de Maier et Kelley (Maier et Kelley, 1932 – propriétés des minéraux) et HKF (Helgeson, Kirkham et Flowers, 1981 – propriétés des espèces aqueuses). Ces équilibres étant multiples liés les uns aux autres lors de la présence de plusieurs phases minéralogiques, ils sont modélisés par des simulateurs numériques comme Chess© développé par l'Ecole des Mines de Paris.

IV.5.1. Paramètres généraux

Toutes les expérimentations sont modélisées en parallèle par le code géochimique Chess (Chemical Equilibrium of Species and Surfaces) basé sur le calcul d'équilibres multiples dans les systèmes aqueux (Van der Lee 1988). Chaque simulation est construite de façon à correspondre au mieux aux conditions expérimentales (quantités de solides, liquides, gaz) et simule une évolution en batch de la roche, considérant l'équilibre thermodynamique réalisé.

IV.5.2. Gaz

Le logiciel ne présente pas de lois correctes en mode diphasique pour la pression et la température utilisées lors de la phase expérimentale. Les gaz sont donc tous considérés comme dissous dans la phase aqueuse. Dans le cas du CO_2, la quantité initiale dissoute correspond à sa dissolution maximale dans l'eau salée à 25 g/l calculée à partir de Dubessy et al., 2005. Le SO_2 est considéré comme complètement dissous au vu de son comportement en présence d'eau (voir chapitre V – comportement du système SO_2-H_2O-NaCl). Il en va de même pour l'oxygène présent dans le mélange de gaz. L'évolution avec le NO n'a malheureusement pas pu être modélisée faute de données thermodynamiques de ce gaz et du N_2O en phase aqueuse.

Le rédox est activé. Cependant, la production de sulfure d'hydrogène a été interdite afin d'avoir une évolution correcte vis-à-vis de la réactivité expérimentale dans les systèmes contenant le dioxyde de soufre. Les éventuels gaz produits durant la simulation restent dissous dans la phase aqueuse.

IV.5.3. Solides

La roche est considérée comme un assemblage minéralogique où chaque phase est immédiatement accessible au fluide réactif.

Certaines phases minérales non présentes dans les bases de données ont dû être ajoutées. Ainsi le sulfate de magnésium anhydre a été ajouté en considérant les données thermodynamiques de Burkhard et Ulmer, 1995. Concernant la roche de couverture, la sidérite calco-magnésienne initialement présente dans la roche est modélisée en la considérant comme une solution solide idéale entre un pôle sidérite et un pôle dolomite :

$$\Delta G°sid_{Ca\text{-}Mg} = 0.13\ \Delta G°dol + 0.74\ \Delta G°sid + \Delta G°_{mix}$$

Avec $\Delta G°_{mix} = 0$, du fait de la solution idéale.

Pour chacune des simulations numériques, une quantité de baryum aqueux de l'ordre de 10^{-5} molal est ajoutée, afin de considérer la barytine dans le système.

IV.5.4. Paramètres spécifiques à chaque type de roche

Cette partie détaille les paramètres spécifiques (type de minéraux, conditions initiales, …) à chacun des types de roches analysés dans ce présent manuscrit, à savoir la roche réservoir et la roche couverture.

IV.5.4.a. Roche réservoir

Les proportions initiales de chaque phase minéralogique sont calculées à partir de la composition globale de chaque faciès de la roche réservoir (voir chapitre III) et à partir du rapport volumique matrice sur fracture calculé à partir de l'analyse d'image des faces de l'échantillon expérimental correspondant sur ImageJ©. Il est possible d'extrapoler ce rapport

au rapport molaire de chaque faciès, sachant que matrice et fracture sont essentiellement formées de dolomite.

Concernant les argiles, le pôle illite et le pôle smectite sont respectivement représenté par l'illite et la Smectite-low-Fe-Mg issues de la base de données de Chess©. Les minéraux autorisés à la précipitation, outre les minéraux constitutifs de la roche sont les suivants : anhydrite, calcite, dolomite, S_0, hématite, magnétite, goethite, sidérite, goethite, $MgSO_{4(s)}$, smectite-low-fe-mg, kieserite, epsomite, barytine, smectite-high-fe-mg, clinochlore-14a, daphnite, gypse, amésite, beidellite-k, beidellite-ca, montmorillonite-k ainsi que la silice amorphe. Toutes ces phases appartiennent à la base de données fournie par le logiciel.

IV.5.4.b. Roche couverture

Comme pour la roche réservoir, la spécificité de la roche couverture vient de la composition de ses phases argileuses. La roche contient trois grands types : les illites, les interstratifiés illite-smectite et les chlorites. Les minéraux choisis dans la base de données de Chess© pour les représenter sont choisis en fonction des pôles argileux prépondérants. Ils correspondent respectivement à l'illite, la beidellite-K (pôle le plus proche des smectites de la couverture) et la daphnite (pôle le plus proche des chlorites de la couverture). Cependant, l'intégration de trois types différents d'argiles en début de simulation dans les proportions correspondant à la composition moyenne de la roche pose un problème de convergence. Ceci est dû au fait que le système initial est surcontraint du point de vue de certains éléments incorporés dans les minéraux, comme le silicium ou l'aluminium. La composition utilisée dans les simulations est finalement obtenue par choix des quantités et types de smectite et chlorite initiales par le logiciel. En partant d'une base illite comme unique composé argileux, de quantité égale à la somme des argiles de la roche, le simulateur précipite de la beidellite-Ca et de la Daphnite dans des proportions infimes par rapport à l'illite restante (rapports respectifs de 1/30 et 1/40). L'ajout d'espèces dissoutes (Si, Al, Fe, K) empêche la convergence des algorithmes de résolution du logiciel ou dans le meilleur des cas ne change quasiment rien aux valeurs finales obtenues. La simulation de réactivité face au SO_2 est donc réalisée dans ces conditions. Les minéraux autorisés à la précipitation, outre les minéraux constitutifs de la roche sont les suivants : anhydrite, S_0, hématite, magnétite, goethite, sidérite, goethite, $MgSO_{4(s)}$, smectite-high-Fe-Mg, kieserite, epsomite, barytine, clinochlore, gypse, amésite, beidellite-K, montmorillonite-K ainsi que la silice amorphe. Toutes ces phases appartiennent à la base de données fournie par le logiciel.

V.Résultats et discussion spécifique à chaque système

V.1. Comportement du système eau / gaz / roche en présence de N_2

Ce chapitre présente la réactivité des roches de couverture et de réservoir altérées à 150°C et 100 bar pendant un mois en présence d'une solution aqueuse à 25 g/l de NaCl. Ces expériences sont réalisées en présence de N_2, gaz chimiquement inerte, et peuvent à ce titre être considérées comme expériences "témoin".

V.1.1. Matériel et paramètres utilisés

Les expériences sont réalisées en capsules en or, selon le protocole expérimental décrit en chapitre III. Chaque témoin correspond à un système solide étudié dans le cadre de la réactivité des autres gaz purs et mélange de gaz :

- Assemblage synthétique (S1) : 99 mole % dolomite – 1mole % pyrite
- Assemblage synthétique (S2) : 96 mole % calcite – 4 mole % muscovite
- Roche réservoir issue du forage Rousse 1 (cote 4580 m)
- Roche couverture issue du forage Rousse 1 (cote 4500 m)

Les assemblages synthétiques sont disposés sous forme de poudre alors que les roches naturelles sont taillées sous forme de baguettes (monolithes) de roche issue du forage de Rousse 1. Outre les solides, toutes les expériences contiennent une phase aqueuse salée à 25 g/l de NaCl, un quartz décrépité afin de piéger les fluides (gaz et eau) en conditions expérimentales, et une phase gazeuse constituée d'azote pur (N_2). Le gaz a été injecté dans la capsule sans possibilité de condensation comme pour les autres gaz : le piège froid étant réalisé à l'azote liquide, il s'est avéré impossible de condenser sa forme gaz au sein de la

capsule. Sa quantité au sein des capsules est donc limitée. Le rapport massique eau / roche est compris entre 4 et 5. Les quantités sont présentées dans le Tableau 12.

	roche (mg)	eau (mg)	gaz (mg)	quartz (mg)
S1	130	500	20	49
S2	100	630	10	69
Réservoir	127	434	38	53
Couverture	152	550	40	60

Tableau 12 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant aux expériences-témoin en présence d'azote pur. (S1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S2) assemblage synthétique calcite – muscovite.

La roche réservoir contient à la fois le faciès de matrice et de fracture selon un rapport volumique matrice / fracture proche de 0,5.

V.1.2. Résultats

Pour l'ensemble des expériences en milieu N_2 en fin d'expérimentation, la pression ne permet pas de récupérer assez de gaz pour une analyse par spectrométrie Raman. De même, aucune inclusion fluide synthétique n'a pu être détectée dans le quartz décrépité car aucune inclusion n'a pu être scellée. La composition de la phase aqueuse est présentée en comparant toutes les expériences entre elles. Les résultats de réactivité des solides sont détaillés ensuite par type de roche.

V.1.2.a. phase aqueuse

La phase aqueuse analysée par ICP (Tableau 13) en fin d'expérimentation montre la présence d'éléments non présents dans l'eau initiale, indiquant une certaine réactivité des solides. Les éléments mesurés correspondent aux éléments présents dans les minéraux des solides de chaque système. Tous les éléments n'ont pas évolué de la même façon dans chaque expérience. Ainsi, le sodium est resté à peu constant dans les systèmes contenant l'assemblage S1 et la roche réservoir autour de 0,43 mol/l (soit la salinité initiale de l'eau), alors qu'il a légèrement diminué dans le système contenant l'assemblage S2 et légèrement augmenté dans le système de la roche de couverture. Les autres éléments possèdent une

concentration comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} mol/l : le silicium est concentré autour de 10^{-2} mol/l ; le calcium, les sulfates, le magnésium et le potassium sont concentrés autour de 10^{-3} mol/l ; le fer est concentré autour de 10^{-4} mol/l ; le baryum de la roche de réservoir et couverture possède une concentration de 1,3 10^{-5} mol/l. Le magnésium a une concentration est située sous la limite de détection quelle que soit l'expérience. Excepté pour les sulfates et l'aluminium, le système eau salée – N_2 – roche de réservoir présente les plus fortes concentrations en éléments, 1,2 à 1,5 fois plus élevées que dans le système eau salée – N_2 – assemblage S2 qui le suit, 1,5 à 2 fois plus fortes que dans le système eau salée – N_2 – assemblage S1et enfin 1,2 à 3 fois plus grandes que dans le système eau salée – N_2 – roche de couverture. Les sulfates sont plus concentrés dans le système eau salée – N_2 – assemblage S1 puis dans le système eau salée – N_2 – roche de réservoir et le système eau salée – N_2 – roche de couverture. L'aluminium est équivalent pour la roche réservoir et S2 alors qu'il est trois fois moins concentré pour la roche de couverture.

	Na	**Ca**	**Mg**	**SO_4**	**Fe**	**Si**	**Al**	**K**	**Ba**
S1	3,9 10^{-1}	3,4 10^{-3}	<1 10^{-4}	3,3 10^{-3}	1,8 10^{-4}	1,6 10^{-2}	-	-	-
S2	2,7 10^{-1}	4,0 10^{-3}	-	-	3,0 10^{-4}	2,1 10^{-2}	1,7 10^{-3}	1,5 10^{-3}	-
Rsv	4,3 10^{-1}	6,1 10^{-3}	<1 10^{-4}	1,2 10^{-3}	4,2 10^{-4}	2,8 10^{-2}	1,5 10^{-3}	1,6 10^{-3}	1,3 10^{-5}
Cv	4,8 10^{-1}	5,0 10^{-3}	<1 10^{-4}	5,2 10^{-4}	1,3 10^{-4}	1,4 10^{-2}	5,2 10^{-4}	7,8 10^{-4}	1,3 10^{-5}

Tableau 13 : molarité des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation et à la fin de la simulation concernant les différents systèmes N_2 – solide – eau salée (25 g / l). (S1) Assemblage pyrite – dolomite, (S2) assemblage calcite – muscovite, (Rsv) roche de réservoir, (Cv) roche de couverture.

Ces valeurs sont utilisées dans la discussion afin de définir la force ionique de la phase aqueuse et les activités ioniques des espèces aqueuses d'après le modèle B-dot sous CHESS©.

V.1.2.b. Solides

V.1.2.b.i. Assemblage synthétique dolomite - pyrite

Sous microscopie optique, l'assemblage synthétique montre très peu de différences avant et après expérimentation : la dolomite et la plupart des grains de pyrite semblent intactes (Figure 43). On note cependant une très légère coloration rosâtre de tout l'échantillon (peu visible sur la microphotographie Figure 43), et un noircissement en surface de certains grains de pyrite. Il y a donc eu une très légère réactivité des pyrites.

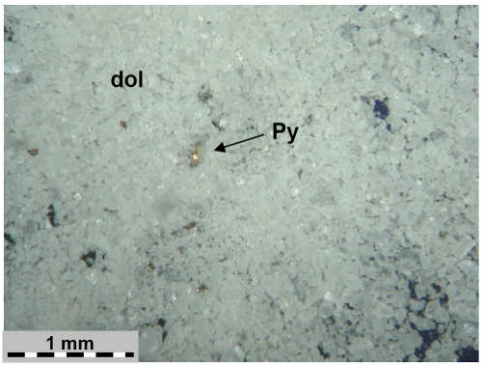


Figure 43 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique dolomite + pyrite après expérimentation sous atmosphère de N_2.

L'analyse en microscopie optique confirme les observations optiques : les cristaux sont intactes et ne présentent apparemment pas de figures de corrosion (Figure 44). Le rapport molaire Fe / S de la pyrite est égal à 0,5 laissant penser qu'elle n'a pas ou peu réagi. Aucune trace d'oxydes de fer n'est détectée par MEB.

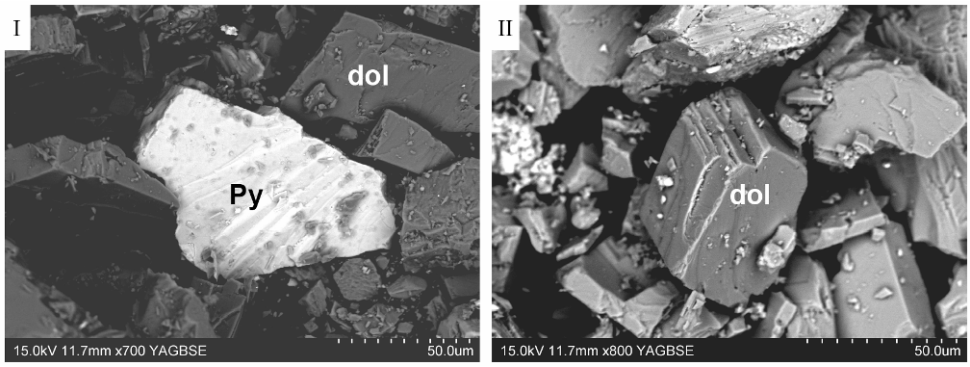


Figure 44 : Images BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de N_2. (I) grain de pyrite (Py) intacte, (II) cristal de dolomite (dol) intacte.

V.1.2.b.ii. Assemblage synthétique calcite - muscovite

L'observation sous microscopie optique et l'analyse en microscopie électronique ne permettent pas de détecter de trace de réactivité. Les cristaux de calcite et muscovite semblent tous intactes (Figure 45).

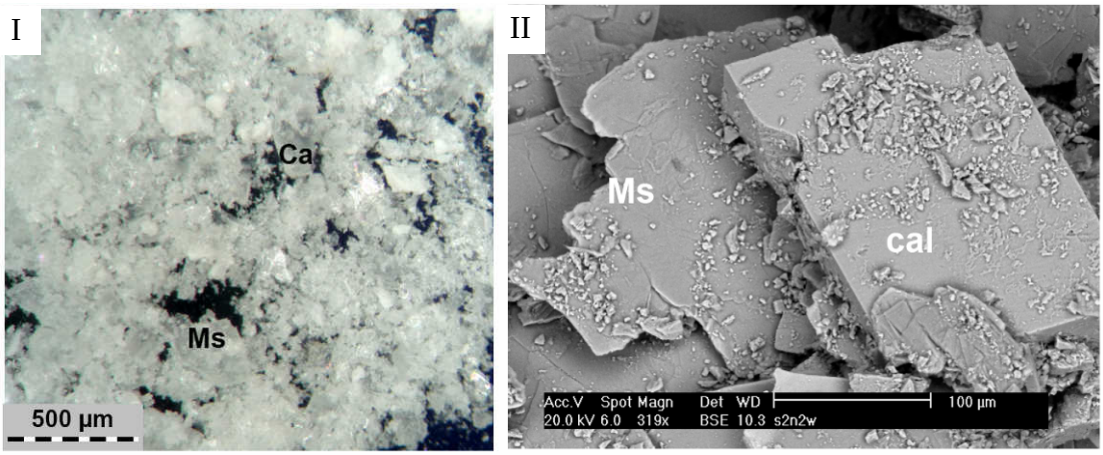


Figure 45 : Images en microscopie optique (I) et MEB-BSE (II) de l'assemblage synthétique calcite-muscovite après expérimentation en présence d'eau salée et N_2. (Ms) muscovite, (cal) calcite

La composition des muscovites est analysée avec précision par MET (Tableau 14). Leur formule est recalculée à partir des données élémentaires brutes par la méthode de Harvey (Harvey, 1943), appliquée pour des minéraux argileux à 11 oxygènes et Fe^{3+}. La valence du fer est malheureusement inconnue dans ces minéraux. Cependant, fer étant présent en très faible proportions dans les muscovites, le même calcul basé sur le Fe^{2+} donne des compositions structurales similaires.

Les muscovites montrent une perte de 7±5 mole % de leur potassium, en partie remplacé par du sodium et du calcium (le reste des charges est compensé par des ions H^+). Les autres éléments restent inchangés au sein de la formule moléculaire.

		Si	Al	Fe	K	Na	Ca
Muscovite départ	**1**	2,97	2,84	0,20	0,95	0,01	0,02
	2	2,97	2,86	0,18	0,94	0,05	0,00
	3	2,99	2,85	0,18	0,94	0,04	0,00
	4	2,97	2,86	0,19	0,91	0,06	0,01
	5	2,98	2,83	0,18	0,93	0,05	0,00
	6	2,99	2,81	0,20	0,96	0,04	0,01
	7	2,99	2,81	0,19	0,99	0,02	0,02
	8	2,99	2,84	0,17	0,91	0,03	0,03
	9	2,99	2,86	0,17	0,90	0,06	0,01
	10	2,99	2,83	0,18	0,96	0,03	0,02
	Moyenne	**2,98**	**2,84**	**0,18**	**0,94**	**0,04**	**0,01**
	Médianne	**2,99**	**2,84**	**0,18**	**0,94**	**0,04**	**0,01**
	Ecart Type	**0,01**	**0,02**	**0,01**	**0,03**	**0,02**	**0,01**
N2w	**1**	3,00	2,82	0,19	0,89	0,05	0,01
	2	2,99	2,83	0,20	0,79	0,09	0,04
	3	2,99	2,84	0,18	0,91	0,05	0,02
	4	2,99	2,82	0,20	0,92	0,07	0,01
	5	2,99	2,82	0,19	0,83	0,08	0,04
	6	3,05	2,79	0,17	0,81	0,09	0,05
	7	2,98	2,88	0,17	0,85	0,03	0,02
	8	3,01	2,88	0,16	0,90	0,07	0,00
	9	3,00	2,84	0,18	0,89	0,03	0,02
	Moyenne	**3,00**	**2,84**	**0,18**	**0,87**	**0,06**	**0,02**
	Médianne	**2,99**	**2,83**	**0,18**	**0,89**	**0,07**	**0,02**
	Ecart Type	**0,02**	**0,03**	**0,01**	**0,05**	**0,02**	**0,02**

Tableau 14 : Analyses élémentaires des muscovites de départ, issues des l'échantillon de départ et issues de la réactivité en présence d'eau salée et N_2. Les données correspondent aux composantes atomiques dans la formule structurale de la muscovite. Elles sont recalculées à partir des analyses réalisées par MET-EDS et de la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943).

V.1.2.b.iii. Roche réservoir

L'échantillon solide présente le même faciès qu'avant réaction sous microscopie optique. Seul un léger dépoli est observable sur la face initialement polie. La réactivité de la roche est détectée en microscopie électronique (Figure 46). Un zoom sur chacun des faciès permet de constater que les phases carbonatées ont légèrement réagi. La dolomite de matrice est légèrement dissoute (image II), tandis que la dolomite de fracture semble intacte (image III). La réactivité de la dolomite reste très limitée vis-à-vis de la calcite d'éponte qui présente un relief négatif par rapport à la surface de l'échantillon et une surface en peau de requin (image III). Le quartz est resté intacte.

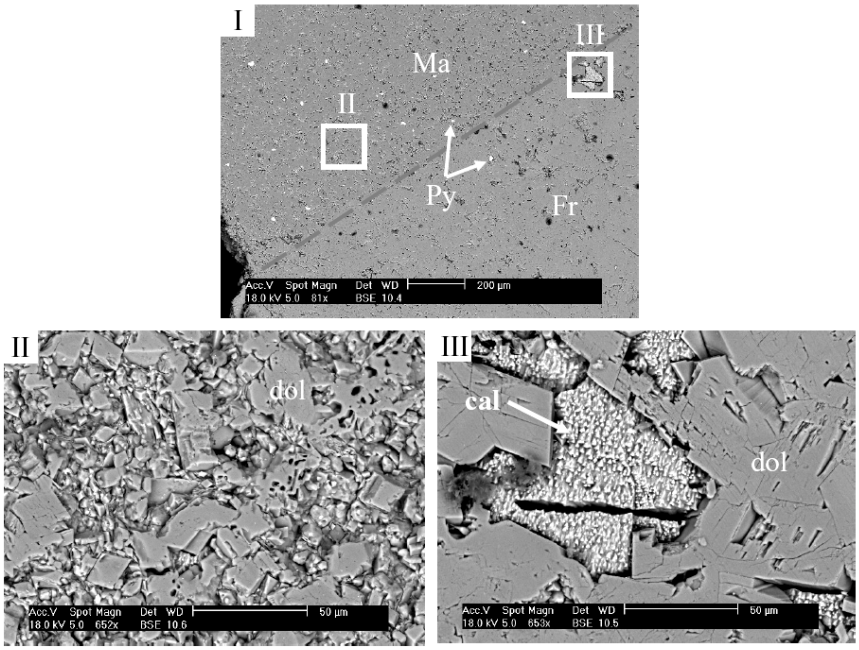


Figure 46 : : Images MEB en BSE de l'échantillon de roche réservoir après réactivité en présence de N_2 et eau salée (25 g / l). (I) vue globale sur la matrice (Ma) et la fracture (Fr), (II) zoom sur la matrice, (III) zoom sur la fracture dans la zone d'éponte. (cal) calcite, (dol) dolomite, (py) pyrite.

Les argiles analysées par MET. Les données brutes (Tableau 15) montrent une très forte baisse de la teneur en sodium des argiles (perte de 80 mole %) et des baisses plus légères en silicium, calcium, magnésium et potassium.

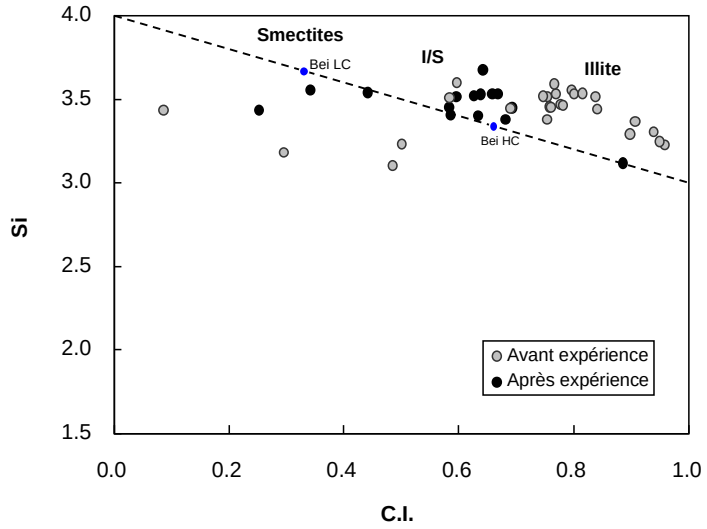


Figure 47 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche réservoir avant et après réactivité en présence de NO et d'eau salée. (cercles gris) échantillon sain, (cercles noir) échantillon témoin (azote), (cercles blancs) échantillon après expérimentation au NO. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943) pour 11 oxygènes et Fe^{3+}. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit.

Sample	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
N_2	**1**	17,76	14,37	0,62	0,8	5,13	0	0,14	61,19
	2	18,25	13,48	0,4	0,82	4,48	0	0,07	62,48
	3	16,1	15,16	0,35	0,16	3,89	0,19	0,17	63,98
	4	17,18	14,6	0,33	0,34	4,21	0	0,01	63,32
	5	18,46	13,98	0,37	0,93	4,76	0	0,03	61,47
	6	16,46	13,58	0,36	0,85	3,2	0,33	0,48	64,74
	7	18,72	12,03	0,36	1,64	3,13	0,17	0,08	63,88
	8	19,78	11,82	0,31	1,45	3,16	0	0,06	63,43
	9	19,34	13,61	0,26	1,07	2,08	0	0,17	63,47
	10	17,59	14,27	0,55	0,69	4,72	0,04	0,01	62,12
	11	18,7	12,52	0,3	1,5	2,81	0	0,04	64,13
	12	18,39	12,92	0,35	1,5	3,64	0,18	0,13	62,89
	13	19,54	13,16	0,04	1,65	0,99	0	0,29	64,33
	14	17,13	12,6	0,54	1,63	1,41	0,1	0,03	66,57
	15	20,76	14,35	0,25	1,4	2,5	0,03	0,12	60,6
	16	20,46	14,02	0,29	1,13	3,27	0,05	0,06	60,72
	17	20,95	12,89	0,29	1,65	4,13	0	0,16	59,93
	18	18,97	12,06	0,39	1,56	3,82	0	0,06	63,14
	19	16,15	15,31	0,12	0,06	4,18	0	0,17	64,01
	20	19,41	12,3	0,3	1,42	3,9	0	0,14	62,54
	21	18,46	13,96	0,35	0,96	3,96	0,37	0,09	61,84
	22	20,55	18,11	0,05	5,82	0,21	0	0	55,25
	23	17,02	14,18	0,25	0,55	3,71	0,07	0,02	64,19
	24	18,66	14,07	0,25	0,95	4,11	0,1	0,08	61,77
	25	17,81	11,98	1,37	1,24	4,86	0	0,19	62,55
	26	19,51	12,43	0,38	1,51	3,92	0	0,09	62,16
	27	20,3	12,67	0,25	1,5	3,48	0,11	0	61,69
	28	15,21	16,28	0,03	5,4	0,15	0	0,16	62,77
	Mean	**18,49**	**13,67**	**0,35**	**1,44**	**3,35**	**0,06**	**0,11**	**62,54**
	Median	**18,56**	**13,60**	**0,32**	**1,32**	**3,77**	**0,00**	**0,09**	**62,66**
	std dev,	**1,52**	**1,42**	**0,24**	**1,27**	**1,32**	**0,10**	**0,10**	**2,02**
Roche départ	**Mean**	**19,53**	**12,90**	**0,34**	**1,84**	**3,60**	**0,29**	**0,16**	**61,35**
	Median	**19,80**	**12,84**	**0,29**	**1,61**	**3,85**	**0,07**	**0,16**	**61,29**
	std dev,	**1,88**	**1,14**	**0,24**	**1,08**	**1,21**	**0,79**	**0,09**	**2,56**

Tableau 15 : Analyses élémentaires des argiles de la roche réservoir après expérience sous atmosphère d'azote (N_2). Les données correspondent aux analyses brutes effectuées par MET-EDS. Les moyennes des analyses sur la roche de départ sont ajoutées pour comparaison. Les points sont présentés dans le chapitreIII

Après calcul des formules via la méthode de Harvey pour 11 oxygènes et Fe^{3+} (typique des illites – Harvey, 1943), la proportion atomique de silicium après expérimentation est similaire à la proportion initiale des argiles, comme on peut le voir sur le diagramme Si versus charge interfoliaire de la Figure 47. Son excès par rapport aux argiles de la roche initiale dans l'analyse brute n'est qu'un artéfact dû à la plus haute teneur en oxygène des points d'analyse dans l'échantillon après expérimentation. La baisse en sodium et calcium est vérifiée et s'observe aisément sur le diagramme Si versus charge interfoliaire de la Figure 47. Les points se trouvent sur le même intervalle en ordonnée mais semblent tous translatés vers les charges interfoliaires plus faibles. Ceci indique que les argiles ont conservé leur formule structurale

tout en ayant leur espace interfoliaire partiellement lessivé de leurs cations (potassium, sodium et calcium) par la phase aqueuse.

V.1.2.b.iv. Roche Couverture

L'échantillon présente après expérimentation une légère coloration rouge sur sa partie supérieure, typique d'un dépôt d'oxydes de fer. Le poli a laissé place à une surface toujours plane, mais terne. Le reste de l'échantillon semble inchangé sous microscopie optique.

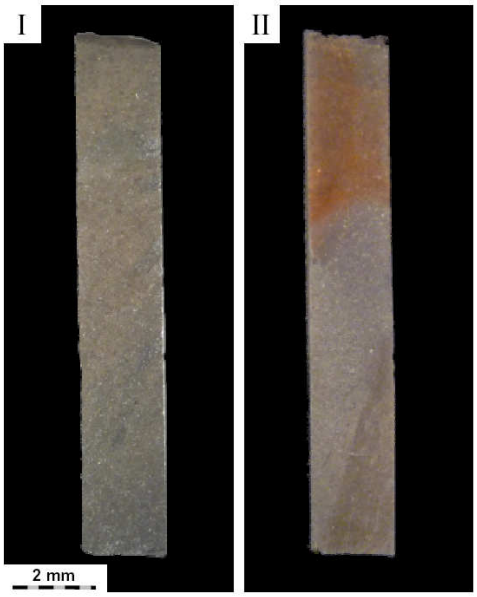


Figure 48 : Roche couverture avant et après expérimentation en présence de N_2 et eau salée chargée à 25 g/l de NaCl. (I) échantillon initial, (II) échantillon final.

La perte du poli est confirmée à plus fort grossissement en microscopie électronique à balayage (Figure 49). La calcite a été altérée sur toute la surface de l'échantillon. Les autres carbonates (sidérite et dolomite) et les grains de quartz sont toujours présents et semblent moins altérés que la calcite (images II et III). Les pyrites sont présentes en surface de l'échantillon, reconnaissables par leur aspect framboïdal (image IV). Cependant les analyses EDS montrent que le soufre est minoritaire sur ces phases alors que fer et oxygène sortent en majorité. Les pyrites semblent donc entourées d'oxydes de fer. Ceci indique qu'elles ont été oxydées en surface. Le faible signal de soufre correspond à la pyrite intacte sous la couche d'oxydes.

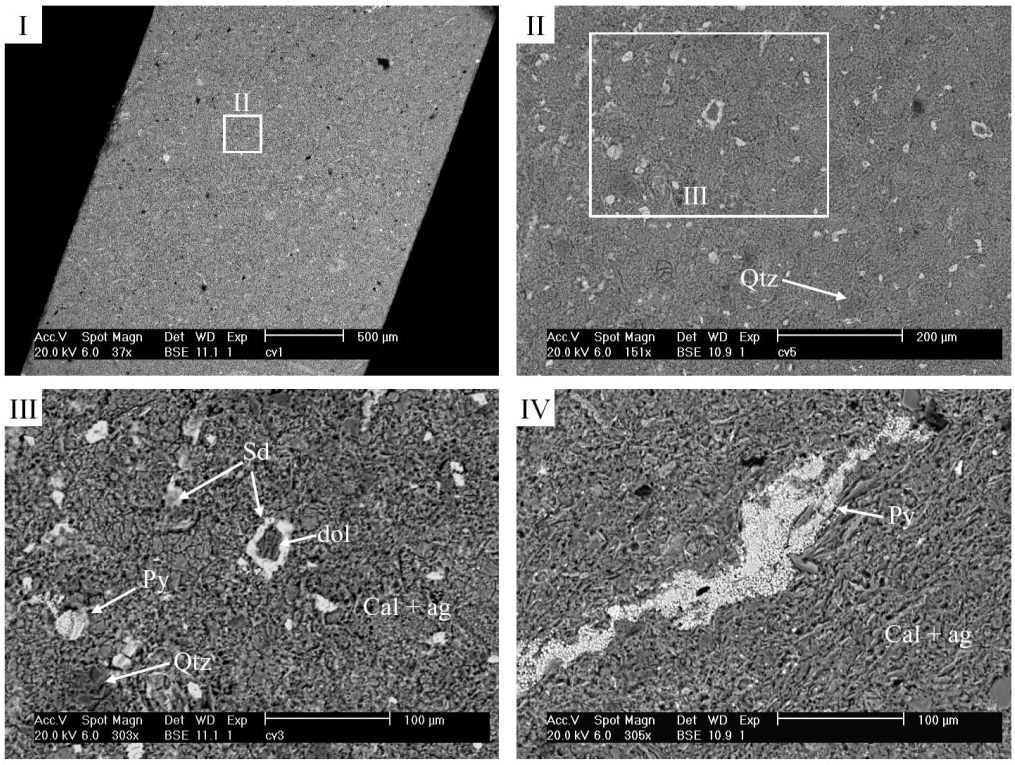


Figure 49 : images en MEB de l'échantillon solide en sortie d'expérimentation concernant la réactivité de la roche couverture sous atmosphère de N_2 et en présence d'eau salée (25 g / l de NaCl). (I) Vue d'ensemble de la roche, (II-III) zoom progressif sur une sidérite zonée, (IV) zoom sur une zone de pyrite framboïdale. (ag) argiles, (cal) calcite, (dol) dolomite, (qtz) quartz, (sd) sidérite, (py) pyrite.

Les phases argileuses sont analysées en MET. Les données brutes (Tableau 16) semblent montrer que les argiles possèdent des compositions dans les mêmes gammes de valeurs que les argiles de départ. Néanmoins, il est difficile de conclure car les compositions sont très différentes d'un point à un autre et présentent une très forte dispersion (par exemple, le fer varie de 0,6 à 17 mole %).

Sample	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
N_2	**1**	13.48	10.8	8.47	3.43	0.61	0	0.28	62.92
	2	10.61	10.56	11.34	2.85	0.25	0	0.06	64.34
	3	11.46	10.46	13.05	2.77	0.04	0	0.13	62.1
	4	20.12	12.97	2.15	0.97	2.63	0	0.12	61.05
	5	17.97	12.75	0.59	0.49	4.17	0	0.06	63.97
	6	13.86	11.01	5.97	2.3	1.78	0	0.08	65
	7	17.84	11.33	1.19	2.14	5.07	0	0.09	62.34
	8	15.21	10.96	6.97	3.79	1.97	0	0.01	61.09
	9	11.89	10.68	10.25	2.93	0.39	0	0.08	63.78
	10	11.89	10.68	10.25	2.93	0.39	0	0.08	63.78
	11	18.7	13.32	0.77	0.25	2.97	0.43	0.19	63.38
	12	13.05	11.16	6.58	3.23	1.36	0	0.17	64.44
	13	16.22	15.33	2.51	0.73	3.38	0.01	0.03	61.79
	14	16.12	15.82	0.3	0	3.79	0.91	0.08	62.98
	15	17.49	13.03	0.86	0.55	3.47	0	0.11	64.48
	16	19.28	12.57	1.24	0.62	2.16	0.03	0.11	63.99
	17	18.32	16.47	0.29	0.19	5.45	0.15	0	59.12
	18	16.97	15.75	17.18	4.33	0.21	0.08	0.12	45.34
	19	20.09	13.38	1.39	0.81	1.21	0.07	0.12	62.94
	20	19.33	12.83	2.54	1.38	3.04	0.02	0.06	60.81
	21	17.99	15.16	0.68	0.49	2.24	0.02	0.04	63.38
	22	12.58	10.52	8.77	3.05	0.72	0	0.04	64.34
	Mean	**15.50**	**12.35**	**4.87**	**1.77**	**2.35**	**0.09**	**0.10**	**62.97**
	Median	**16.12**	**11.33**	**2.51**	**2.14**	**2.16**	**0.00**	**0.08**	**63.38**
	std dev.	**3.06**	**1.95**	**4.48**	**1.33**	**1.72**	**0.24**	**0.07**	**1.55**
Roche départ	**Mean**	**17.00**	**12.61**	**3.96**	**1.67**	**2.21**	**0.13**	**0.13**	**62.27**
	Median	**17.39**	**12.64**	**2.28**	**1.03**	**1.74**	**0.00**	**0.13**	**63.59**
	std dev.	**2.70**	**1.63**	**4.03**	**1.52**	**1.77**	**0.39**	**0.09**	**3.08**

Tableau 16 : Analyses élémentaires des argiles de la roche couverture après expérience sous atmosphère d'azote (N_2). Les données correspondent aux analyses brutes effectuées par MET-EDS.

Les données sont donc traitées par la méthode de Harvey (Harvey, 1943), appliquée pour des minéraux argileux à 11 oxygènes et Fe^{2+} afin de concorder avec la représentation des argiles de la roche de réservoir sur le diagramme Si versus charge interfoliaire (Figure 50). Via cette méthode, les chlorites possèdent une formule structurale factice mais leur position dans le diagramme reste correcte. Le diagramme de Harvey concernant les argiles ne montre pas de différences notables avant et après expérience avec une dispersion des Si et C.I. équivalente. Ainsi, la roche contient toujours les interstratifiés illite-chlorite et illite-smectite, ainsi qu'un pôle muscovite.

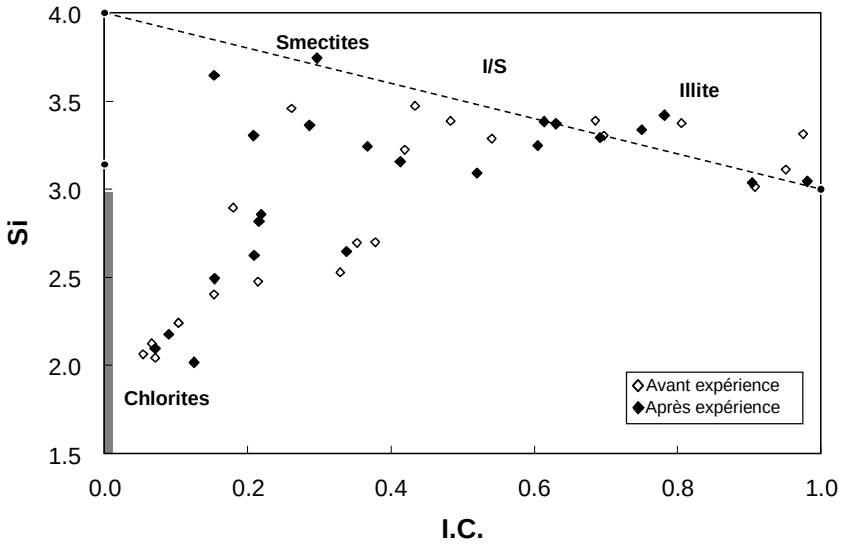


Figure 50 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture avant et après réactivité en présence de N_2 et d'eau salée. (losanges gris) échantillon sain, (losanges noirs) échantillon après expérimentation. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943) pour 14 oxygènes et Fe^{2+}. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III.

Les argiles ne semblent pas avoir changé de composition lors de l'expérimentation. Les différences de composition moyenne de chaque élément avant et après expérimentation que montre le Tableau 16 peuvent ainsi être attribuées à grande variabilité des phases argileuses : chaque phase n'a pas été mesurée avec une même récurrence avant et après expérimentation.

V.1.3. Discussion

V.1.3.a. Mécanismes réactionnels

Les roches présentent toutes une réactivité très limitée, correspondant à l'équilibrage de la roche avec la phase aqueuse :

III.1.1 $CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ HCO_3^-$

Dolomite

III.1.2 $CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$

Calcite

III.1.3 $(CaMg)_{0,13}Fe_{0,74}CO_3 + H^+ = 0,13\ Ca^{2+} + 0,13\ Mg^{2+} + 0,74\ Fe^{2+} + HCO_3^-$

Sidérite

III.1.4 $Quartz = SiO_{2,aq}$

III.1.5 $Silice\ amorphe = SiO_{2,aq} + n\ H_2O$

Le CO_2 issu de la dissolution partielle des carbonates s'équilibre avec la phase aqueuse. Initialement sous forme CO_3^{2-} dans les carbonates, sa libération dans l'eau et sa transformation en CO_2 gazeux augmenteront inévitablement le pH de la solution qui sera alors généralement compris entre 7 et 9 à température et pression de l'expérience (estimation réalisée par calcul d'après les équilibres issu de SUPCRT92 – Johnson et al., 1992). Le CO_2 gaz s'équilibrera donc avec les ions HCO_3^-, forme aqueuse majeure du CO_2 :

III.1.6 $HCO_3^- = CO_{2g} + H^+$

Les ions H+ consommés par les différentes réactions proviennent principalement du produit de dissociation de l'eau :

III.1.7 $H_2O = H^+ + OH^-$

Equilibre de dissolution	**Log K à 150°C et 100 bar**
Dolomite (III.1.1)	0,17
Calcite (III.1.2)	0,14
Sidérite (III.1.3)	-2,22
Quartz (III.1.4)	-2,71
Silice amorphe (III.1.5)	-1,96
Equilibre CO_{2g} – HCO_3^- (III.1.6)	8,77
Dissociation de l'eau (III.1.7)	-11.60

Tableau 17 : constantes de dissolution des principaux équilibres avec la phase aqueuse, calculés sur SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) à 150°C et 100 bar.

Au vu de la quantité de magnésium en solution, la dolomite a très peu réagi. Le calcium présent dans la solution peut donc être attribué à la dissolution de la calcite. Les activités de Ca^{2+} et des autres éléments sont calculés sur le simulateur CHESS© à partir des données

d'ICP de la phase aqueuse et du modèle B-dot. Il est possible d'estimer la quantité de CO_2 aqueux issus de la dissolution de la calcite et le pH de la solution en équilibre avec celle-ci en considérant les activités des éléments mesurés par ICP et des équilibres III.1.2, III.1.6 et III.1.7 :

$$\begin{cases} K_{III.1.2} = \dfrac{a_{Ca^{2+}} \times a_{HCO_3^-}}{a_{H^+}} \\ K_{III.1.6} = \dfrac{f_{CO_2}}{a_{H^+} \times a_{HCO_3^-}} \\ K_{III.1.2} = a_{HO^-} \times a_{H^+} \end{cases}$$

Si on ajoute à ces trois équations la notion d'électroneutralité, en considérant d'une part que la dissolution de la calcite est le principal mécanisme de réactivité de la roche et que d'autre part le milieu est suffisamment dilué pour que les activités ionique soient assimilées aux concentrations :

$$a_{H^+} + a_{Ca^{2+}} = a_{HO^-} + a_{HCO_3^-}$$

On obtient un système de quatre équations à quatre inconnues (activités des ions OH^- et HCO_3^-, le pH et la fugacité de CO_2). Le système résolu donne les équations suivantes :

$$\begin{cases} a_{HCO_3^-} = \dfrac{a_{H^+} \times K_{III.1.2}}{a_{Ca^{2+}}} \\ f_{CO_2} = \dfrac{K_{III.1.2} \times K_{III.1.6}}{a_{Ca^{2+}}} \times \left(a_{H^+}\right)^2 \\ a_{H^+} = \sqrt{\left|\dfrac{K_{III.1.7} \times a_{Ca^{2+}}}{K_{III.1.2} - a_{Ca^{2+}}}\right|} = a_{H^+} = \sqrt{\left|\dfrac{K_{III.1.7} \times a_{Ca^{2+}}}{K_{III.1.2}}\right|} \text{ car } a_{Ca^{2+}} <<< K_{III.1.2} \end{cases}$$

Le pH obtenu par ce calcul est proche de 7,2 pour les roches naturelles. Cette valeur indique que la calcite a certainement atteint l'équilibre. Une simulation numérique sous CHESS de l'évolution de ces roches en absence de gaz et dans les conditions expérimentales donne un pH compris entre 7 et 8.

En considérant l'activité d'ions HCO_3^- (comprise entre 4,1 10^{-5} et 4,3 10^{-5}) obtenue par le calcul et l'activité des ions Ca^{2+}, il est possible de calculer l'activité des ions Mg^{2+} équivalente à l'équilibre de stabilité de la dolomite. D'après la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre III.1.1 :

$$\log K_{III.1.1} = 2\log\left(a_{HCO_3^-}\right) + \log\left(a_{Mg^{2+}}\right) + \log\left(a_{Ca^{2+}}\right) + 2pH$$

Ainsi :

$$\log\left(a_{Mg^{2+}}\right) = \log K_{III.1.1} - 2\log\left(a_{HCO_3^-}\right) - \log\left(a_{Ca^{2+}}\right) - 2pH$$

Ce calcul donne une activité de 1,5 10^{-3} pour le magnésium, soit deux ordres de grandeurs plus élevés que la valeur maximale attendue à partir des mesures par ICP, due à la limite de détection (la limite de détection pour le magnésium correspond à 10^{-5} mol/l). La dolomite ne semble donc pas en équilibre avec la phase aqueuse après un mois de réactivité.

D'après le Tableau 17 et l'activité de $SiO_{2,aq}$ calculée sous CHESS© (comprise entre 1,5 10^{-2} et 3 10^{-2} quelle que soit l'expérience), le quartz est toujours sur-saturé. La silice amorphe est elle à l'équilibre (roche couverture et assemblages synthétiques) ou très légèrement saturée (roche réservoir : log $SiO_{2,aq}$ = -1,57). Ainsi le silicium aqueux s'est équilibré avec la silice issue d'une dissolution légère des phases argileuses.

En outre, lors de la préparation de l'échantillon, une fraction d'oxygène inhérente à la manipulation de la ligne de chargement des gaz est piégée au sein de la capsule (oxygène dissous dans la phase aqueuse et oxygène présent dans la ligne à gaz lors du gel de l'eau à l'azote liquide), expliquant l'oxydation partielle des pyrites :

III.1.8 $\quad 2\,FeS_2 + 4\,H_2O + 7{,}5\,O_2 = Fe_2O_3 + 4\,SO_4^{2-} + 8\,H^+$

Pyrite Hématite

La validité de cette réaction en présence d'une fraction réduite d'oxygène est discutée dans le chapitre traitant de la réactivité du CO_2.

V.1.3.b. Analyse quantitative

L'analyse quantitative est effectuée sur les minéraux à partir des observations en MEB ainsi que les analyses ICP de la phase aqueuse.

V.1.3.b.i. Mode de calcul du bilan de masse

Le mode de calcul appliqué est divisé en deux grands types, fonction du carbonate principal : assemblage S1 et roche réservoir d'une part, assemblage S2 et roche couverture d'autre part.

Concernant l'assemblage S1 et la roche réservoir, la quantité de dolomite est d'abord estimée à partir du calcium et du magnésium présents dans la phase aqueuse. L'excédent de calcium est attribué à la dissolution de la calcite de fracture. De même, le quartz dissous est évalué à partir de sa constante de saturation (Tableau 17). La pyrite est estimée à partir des sulfates en solution. A partir de cette valeur, la différence entre la quantité de fer libérée par l'oxydation de la pyrite et la quantité de fer dissous en fin d'expérience donne une estimation de la quantité de fer ayant précipité sous forme d'oxydes. La forme retenue est l'hématite. Les argiles de la roche réservoir sont estimées à partir de l'aluminium en solution en prenant l'argile ayant la plus petite proportion molaire d'aluminium (t_{ag}) :

$n_{argile} = n_{Al3+} / t_{ag}$ où $t_{ag} = 2,0$

La variation de silice solide (quartz ou silice amorphe) est estimée à partir de la quantité d'argiles dissoute, de la plus grande proportion molaire de Si dans les argiles et de la teneur en SiO_2 de l'eau :

$n_{quartz} = n_{SiO2aq} - n_{argile} \times t_{ag\text{-}Si}$ où $t_{ag\text{-}Si}$ = Si / argile =3,5

Concernant l'assemblage S2 et la roche couverture, la calcite est calculée à partir du calcium en solution, en considérant que la portion de Ca^{2+} incorporé au sein des argiles est négligeable et que la sidérite et la dolomite sont stables (pas de magnésium détecté dans la phase aqueuse). Les muscovites de l'assemblage S2 et les argiles de la couverture sont estimées à partir de l'aluminium en considérant sa proportion molaire moyenne au sein de ces minéraux car cet élément est stable au sein de ces minéraux. Le quartz est calculé à partir du

silicium aqueux et de la quantité de muscovite ou argile dissoute en tenant compte de la proportion molaire en silicium de ces minéraux.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 18.

V.1.3.b.ii. Résultats

Au vu de la quantité d'aluminium et silicium en solution par rapport à la quantité initiale d'argiles, muscovite et quartz, ces minéraux ont perdu bien moins de 0,5 mole % de leur quantité initiale. Les carbonates majeurs atteignent une dissolution de 0,5 mole %, ce qui correspond à une production de 1 à 3 10^{-6} mol de CO_2. Concernant les phases carbonatées mineures, la calcite du réservoir a plus réagi que la dolomite et sidérite de la couverture, dissoute à 3% alors que ces derniers sont restés stables. La calcite joue donc le rôle principal dans le tampon pH.

La pyrite est le minéral qui a réagi le plus avec l'oxydation de 3 à 5 mole % de sa quantité initiale. Cette réactivité est constante dans toutes les roches ou assemblages synthétiques contenant du fer réduit, et peut être attribuée à la proportion d'oxygène dissous dans la phase aqueuse initialement en équilibre avec l'oxygène de l'air.

Excepté la pyrite, la réactivité d'équilibrage de la roche avec la phase aqueuse en présence d'un gaz inerte est très limitée. Cet équilibre ne jouera qu'un rôle minime dans l'éventuelle réactivité de la roche face à des gaz acides comme le CO_2 ou certains gaz annexes (NOx, SOx, O_2, H_2S, …).

	S_1			S_2			Réservoir			Couverture		
	Début (mol)	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**End (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**End (mol)**	**% variation molaire**
Dolomite	$7{,}0\ 10^{-4}$	$7{,}0\ 10^{-4}$	>-1%				$6{,}7\ 10^{-4}$	$6{,}7\ 10^{-4}$	0%	$2{,}0\ 10^{-5}$	$2{,}0\ 10^{-5}$	0%
Calcite				$8{,}6\ 10^{-4}$	$8{,}5\ 10^{-4}$	-1%	$1{,}1\ 10^{-5}$	$1{,}0\ 10^{-5}$	-3,2%	$6{,}0\ 10^{-4}$	$6{,}0\ 10^{-4}$	>-1%
Pyrite	$7{,}0\ 10^{-6}$	$6{,}7\ 10^{-6}$	-4%				$2{,}5\ 10^{-6}$	$2{,}4\ 10^{-6}$	-3,3%	$3{,}1\ 10^{-6}$	$2{,}9\ 10^{-6}$	-5%
Argiles/Muscov.				$3{,}6\ 10^{-5}$	$3{,}6\ 10^{-5}$	>-1%	$2{,}1\ 10^{-5}$	$2{,}1\ 10^{-4}$	>-1%	$1.9\ 10^{-4}$	$1.9\ 10^{-4}$	>-1%
Quartz	$8{,}3\ 10^{-4}$	$8{,}3\ 10^{-4}$	>-1%	$5{,}0\ 10^{-4}$	$5{,}0\ 10^{-4}$	>-1%	$8{,}9\ 10^{-4}$	$8{,}9\ 10^{-4}$	>-1%	$1{,}1\ 10^{-3}$	$1{,}1\ 10^{-3}$	>-1%
Siderite										$4{,}3\ 10^{-5}$	$4{,}3\ 10^{-5}$	0%
CO_2	0.0	$1{,}5\ 10^{-6}$		0.0	$2{,}6\ 10^{-6}$		0,0	$2{,}6\ 10^{-6}$		0	$2{,}8\ 10^{-6}$	
Hématite	0.0	$1{,}2\ 10^{-7}$					0,0	$1{,}2\ 10^{-7}$		0	$7{,}0\ 10^{-8}$	

Tableau 18 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience témoin. S1 : assemblage dolomite – pyrite. S2 : assemblage synthétique calcite – muscovite.

V.2. Comportement du système eau / gaz / roche en présence de CO_2

Dans ce chapitre on s'attachera à étudier le comportement de roches carbonatées face au CO_2 pur. Beaucoup d'études expérimentales ont déjà été réalisées sur le sujet (Pokrovsky et al., 2005 ; Bertier et al., 2006 ; Sterpenich et al., 2009 ; …). Cependant, ce chapitre est essentiel pour comprendre la réactivité spécifique à chaque gaz annexe, et les implications de ces fractions sur l'évolution de la roche. Le protocole est similaire à celui utilisé pour les autres gaz : une simulation expérimentale, complétée d'une simulation numérique sous Chess. Les systèmes solides étudiés correspondent aux roches décrites précédemment et utilisées pour tous les types de gaz présentés dans ce manuscrit. Ils sont accompagnés d'une phase aqueuse.

V.2.1. Matériel utilisé

Les expériences sont réalisées en capsules en or, selon le protocole expérimental décrit en chapitre III. Chaque système contient une phase solide, une phase aqueuse chargée à 25 g/l de NaCl et du CO_2 selon des rapports massiques eau / roche et eau / gaz proches de 5. Les systèmes sont répartis ainsi :

- Assemblage synthétique (S1) 99 mole % dolomite – 1mole % pyrite
- Assemblage synthétique (S2) 96 mole % calcite – 4 mole % muscovite
- Roche réservoir issue du forage Rousse 1 (cote 4580 m)
- Roche couverture issue du forage Rousse 1 (cote 4500 m)

Les assemblages synthétiques sont ajoutés sous forme de poudres de cristaux de taille comprise entre 5 et 300 µm. Les roches issues du forage de Rousse 1 sont conditionnées sous forme de baguettes de 1 cm de long par 2 mm de large, en prenant soin d'incorporer matrice et fracture sur l'échantillon de réservoir. Chaque expérience est doublée d'une expérience témoin où le gaz est remplacé par de l'azote, composé inerte chimiquement vis-à-vis du système. Les proportions de chaque phase pour toutes les capsules sont données dans le Tableau 19. Les capsules une fois remplies sont portées à 150°C et 100 bars pendant un mois.

Expérience	capsule	roche (mg)	eau (mg)	gaz (mg)	quartz (mg)
S1	N_2	130	500	20	49
	CO_2	130	640	245	50
S2	N_2	100	630	10	69
	CO_2	100	505	155	15
Réservoir	N_2	127	434	38	53
	CO_2	120	402	75	60
Couverture	N_2	152	550	40	60
	CO_2	155	475	250	105

Tableau 19 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence du CO_2 pur. (S_1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S_2) assemblage synthétique calcite – muscovite.

V.2.2. Résultats

Les résultats de chaque expérience sont présentés dans cette partie. Ils seront ensuite discutés dans une partie ultérieure. L'analyse Raman de la phase gaz en fin d'expérimentation pour chaque système montre uniquement la présence de CO_2. Il n'y a donc aucune production de nouvelle espèce gazeuse. De même, quel que soit le système, les inclusions décrépitées du quartz ne se sont malheureusement pas scellées durant l'expérience. Il n'y a donc pas de données supplémentaires permettant l'estimation du pH et des spéciations des espèces via l'analyse d'inclusions fluides

V.2.2.a. Assemblage synthétique dolomite et pyrite (S1)

V.2.2.a.i. Phase aqueuse

Les éléments en phase aqueuse montrent de légères différences entre le témoin et l'expérimentation au CO_2. Le calcium et le magnésium sont deux à six fois plus concentrés en présence de CO_2. Le fer, le soufre et le silicium sont environ deux fois moins concentrés. Ces différences s'expliquent par la réactivité de la roche.

	Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si
N_2	$3,9\ 10^{-1}$	$3,4\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-4}$	$3,3\ 10^{-3}$	$1,8\ 10^{-4}$	$1,6\ 10^{-2}$
CO_2	$4,8\ 10^{-1}$	$8,2\ 10^{-3}$	$7,5\ 10^{-3}$	$2,0\ 10^{-3}$	$9,4\ 10^{-5}$	$9,1\ 10^{-3}$

Tableau 20 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation concernant le système CO_2 – dolomite, pyrite – eau salée (25 g / l). (N_2) expérience témoin, (CO_2) expérience roche, CO_2 et eau salée.

V.2.2.a.ii. Solides

Les pyrites et la dolomite sont toujours présentes en fin d'expérimentation. Cependant, l'observation sous microscopie optique permet de distinguer une coloration rouge en surface de certaines pyrites et dolomites typique de la présence d'oxydes de fer. Ce minéral s'est donc partiellement oxydé (Figure 51).

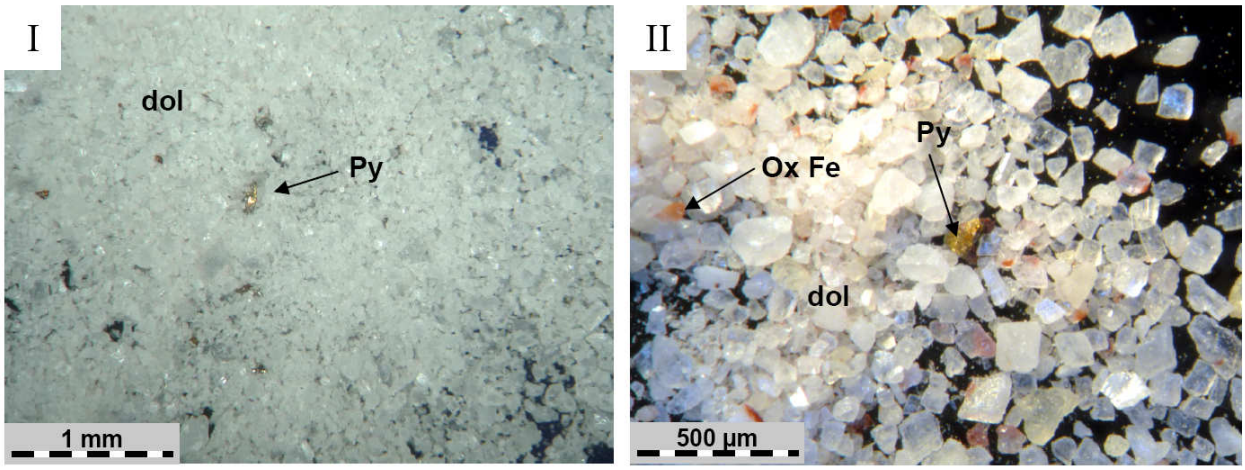


Figure 51 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique Dolomite + pyrite avant et après expérimentation sous atmosphère de CO_2. (I) échantillon témoin après expérience sous atmosphère de N_2, (II) échantillon après expérience sous atmosphère de CO_2. (dol) dolomite, (Ox Fe) oxyde de fer, (Py) pyrite.

L'analyse de la poudre en microscopie électronique à balayage (Figure 52) confirme ces observations. Les oxydes de fer sont présents sous forme de nanodisques d'hématite. Ils recouvrent une partie des pyrites (image IV) et les cristaux de dolomite qui étaient initialement en contact avec les pyrites (image III). Par ailleurs, on peut observer des légères figures de dissolution en surface des dolomites qui restent majoritairement intactes (images I et II). Aucune autre phase minérale n'a été détectée.

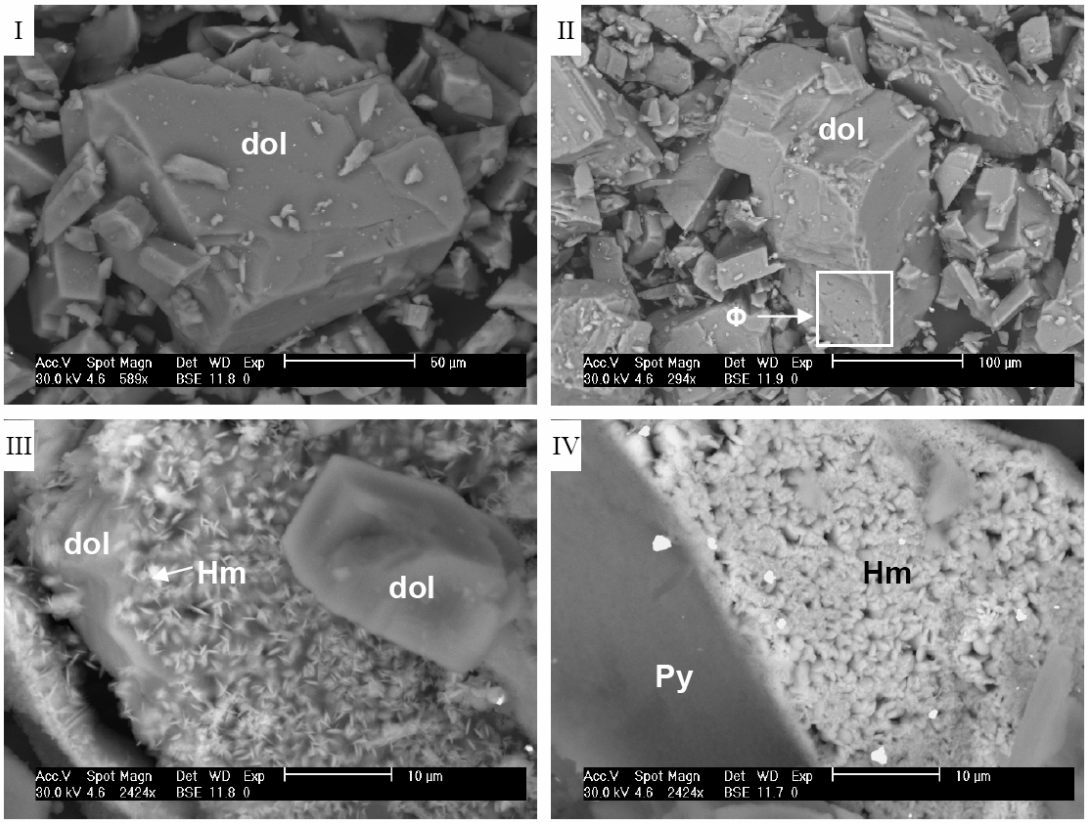


Figure 52 : Images BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de CO_2. (I) grain de dolomite (dol) intacte, (II) dolomite présentant des figures de dissolution (Φ), (III) surface d'un cristal de dolomite, montrant la présence de nanodisques d'hématite (Hm), (IV) surface d'une pyrite partiellement couverte par de l'hématite.

V.2.2.b. Assemblage synthétique calcite et muscovite (S2)

V.2.2.b.i. Phase aqueuse

La phase aqueuse montre un léger enrichissement en sodium et potassium par rapport au témoin (concentrations 2 à 3 fois plus élevées), plus marqué pour le calcium (molarité multipliée par 4,5). Les autres éléments ne présentent par de différences significatives.

	Na	Ca	Fe	Si	Al	K
N_2	$2{,}7\ 10^{-1}$	$4{,}0\ 10^{-3}$	$3{,}0\ 10^{-4}$	$2{,}1\ 10^{-2}$	$1{,}7\ 10^{-3}$	$1{,}5\ 10^{-3}$
CO_2	$4{,}3\ 10^{-1}$	$1{,}7\ 10^{-2}$	$3{,}5\ 10^{-4}$	$3{,}0\ 10^{-2}$	$1{,}2\ 10^{-3}$	$4{,}5\ 10^{-3}$

Tableau 21 : molarité des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation concernant le système CO_2 – calcite, muscovite – eau salée (25 g / l). (N_2) expérience témoin, (CO_2) expérience roche, CO_2 et eau salée.

V.2.2.b.ii. Solides

Sous microscopie optique, l'échantillon soumis au CO_2 est identique à la poudre initiale et à l'échantillon témoin. On retrouve les deux phases minéralogiques calcite et muscovite quasiment inchangées (Figure 53).

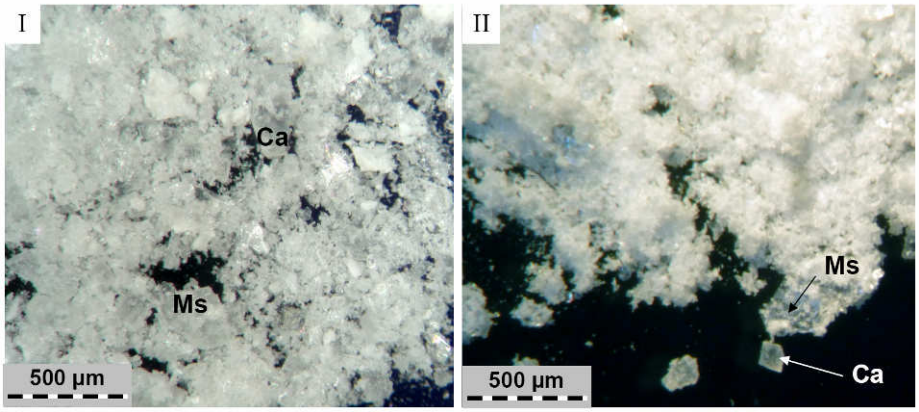


Figure 53 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant et après expérimentation avec le CO_2 pur. La poudre minéralogique a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl). (Ca) calcite, (Ms) muscovite.

L'analyse des phases minéralogiques en MEB (Figure 54) montrent cependant que la calcite a légèrement réagi. Beaucoup de cristaux sont intacts, cependant certains présentent des figures de dissolution (image II). Les muscovites ont gardé leur forme initiale.

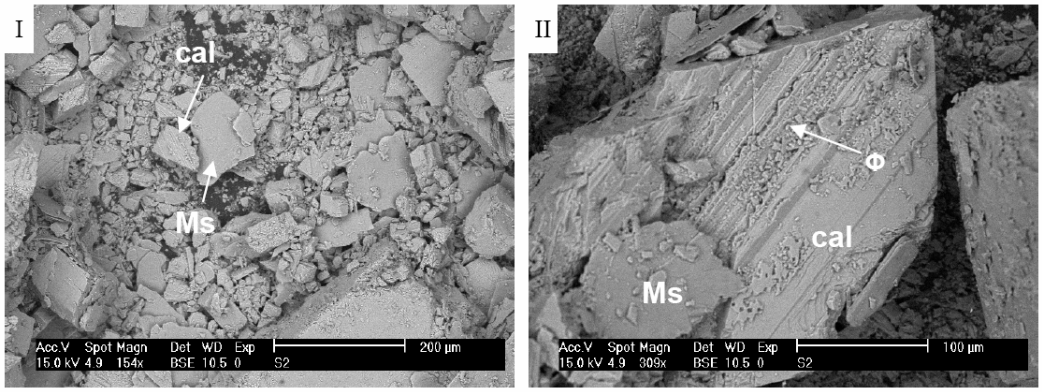


Figure 54 : Images BSE réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique calcite + muscovite en présence du CO_2 pur. La muscovite semble être intacte alors que la calcite présente quelques évidences d'altération.

Les muscovites ont été analysées en MET-EDS. Leur formule est recalculée à partir des données élémentaires brutes par la méthode de Harvey (Harvey, 1943), appliquée pour des minéraux argileux à 11 oxygènes. Le fer de chaque muscovite peut être considéré comme Fe^{2+}

ou Fe^{3+}, ses proportions étant très faibles. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22. La composition des muscovites issues de l'expérimentation sous atmosphère de CO_2 pur est relativement constante et ne présente pas de différence significative avec la composition des muscovites du témoin. Il semble donc que ces phases minérales ne sont pas affectées par la présence du CO_2.

Echantillon	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca
N_2	**1**	15,4	14,5	1,0	0,0	4,0	0,3	0,1
	2	17,3	16,4	1,1	0,0	4,6	0,5	0,2
	3	15,9	15,1	1,0	0,0	4,9	0,3	0,1
	4	15,6	14,7	1,1	0,0	4,9	0,3	0,0
	5	18,0	17,0	1,2	0,0	5,0	0,5	0,3
	6	18,1	16,5	0,9	0,0	4,9	0,5	0,3
	7	16,1	14,4	0,9	0,0	4,6	0,4	0,1
	8	15,6	15,1	0,9	0,0	4,5	0,1	0,1
	9	16,2	15,5	0,6	0,0	4,2	0,1	0,0
	10	15,7	14,9	0,9	0,0	4,7	0,2	0,1
	Moyenne	**16,4**	**15,4**	**1,0**	**0,0**	**4,6**	**0,3**	**0,1**
	Médianne	**16,0**	**15,1**	**1,0**	**0,0**	**4,6**	**0,3**	**0,1**
	Ecart Type	**1,0**	**0,9**	**0,2**	**0,0**	**0,3**	**0,2**	**0,1**
CO_2	**1**	15,6	15,0	1,0	0,0	4,4	0,6	0,0
	2	15,9	15,2	0,5	0,0	4,5	0,3	0,0
	3	17,3	16,2	1,0	0,0	5,2	0,3	0,0
	4	16,7	16,0	1,0	0,0	4,8	0,5	0,1
	5	16,3	15,4	1,0	0,0	4,8	0,3	0,2
	6	17,0	15,7	1,1	0,0	3,8	0,7	0,1
	7	17,2	16,3	0,6	0,0	5,3	0,4	0,0
	8	15,2	14,2	1,0	0,0	4,4	0,1	0,0
	9	17,6	16,6	1,1	0,0	4,7	0,2	0,1
	Moyenne	**16,5**	**15,6**	**0,9**	**0,0**	**4,6**	**0,4**	**0,0**
	Médianne	**16,7**	**15,7**	**1,0**	**0,0**	**4,7**	**0,3**	**0,0**
	Ecart Type	**0,8**	**0,8**	**0,2**	**0,0**	**0,4**	**0,2**	**0,1**
Echantillon initial	**Moyenne**	**17,8**	**16,9**	**1,1**	**0,0**	**5,6**	**0,2**	**0,1**
	Médianne	**17,8**	**17,0**	**1,1**	**0,0**	**5,6**	**0,2**	**0,0**
	Ecart Type	**0,0**	**0,2**	**0,1**	**0,0**	**0,1**	**0,1**	**0,0**

Tableau 22 : Formules structurales des muscovites de départ, issues des l'échantillon témoin et soumises au CO_2 pur. Les données correspondent aux composantes atomiques dans la formule structurale de la muscovite. Elles sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et de la formule de Harvey pour des phyllosilicates à 11 oxygènes (Harvey, 1943).

V.2.2.c. Roche Réservoir

La réactivité de la roche réservoir est détaillée dans l'article 2 du chapitre V. L'analyse des gaz par Raman en fin d'expérimentation ne montre aucun autre gaz que le CO_2. La phase aqueuse est principalement enrichie en magnésium et sulfates, et plus légèrement en strontium par rapport à l'expérience témoin. A l'inverse, elle s'est appauvrie en baryum. L'échantillon solide montre une légère dissolution des carbonates, plus accentuée pour la calcite de fracture que pour la dolomite. En outre, l'échantillon possède une zone de concentration de pyrite qui a été oxydée en sulfates. L'analyse minutieuse en microsonde électronique montre que cette oxydation est intimement liée avec la dissolution des argiles et carbonates (calcite et dolomite) directement en contact avec la pyrite. Les argiles de la roche matricielle se sont enrichies en Al, et appauvries en Si, Mg, K et Na. Si, Al et K restent les cations dominants. Ces changements révèlent une transformation partielle des illites en Beidellites haute-charge et vermiculites.

V.2.2.d. Roche Couverture

V.2.2.d.i. Phase aqueuse

La phase aqueuse s'est enrichie en magnésium et calcium, qui sont 5 à 10 fois plus concentrés que dans la capsule témoin. L'enrichissement en sodium est plus limité (facteur de 1,5). Ces concentrations sont issues de la dissolution des carbonates. A l'inverse, les sulfates et le baryum sont respectivement 5 et 10 fois moins présents. Tous les autres éléments présentent des molarités équivalentes au témoin, indiquant une réactivité limité du quartz et des argiles.

	Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba
N_2	$4{,}8\ 10^{-1}$	$5{,}0\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-5}$	$5{,}2\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-4}$	$1{,}4\ 10^{-2}$	$5{,}2\ 10^{-4}$	$7{,}8\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-5}$
CO_2	$4{,}9\ 10^{-1}$	$1{,}6\ 10^{-2}$	$1{,}6\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-4}$	$1{,}5\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-2}$	$5{,}4\ 10^{-4}$	$8{,}1\ 10^{-4}$	$1{,}6\ 10^{-6}$

Tableau 23 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation concernant le système CO_2 – roche couverture – eau salée (25 g / l) (CO_2) et l'expérience témoin (N_2).

V.2.2.d.ii. Solides

L'observation en microscopie optique montre que la roche a pris une teinte beige-orangée. Cette coloration est interprétée comme étant due à des oxydes de fer. Le poli de l'échantillon s'est estompé partiellement, et l'échantillon est resté intègre (Figure 55).

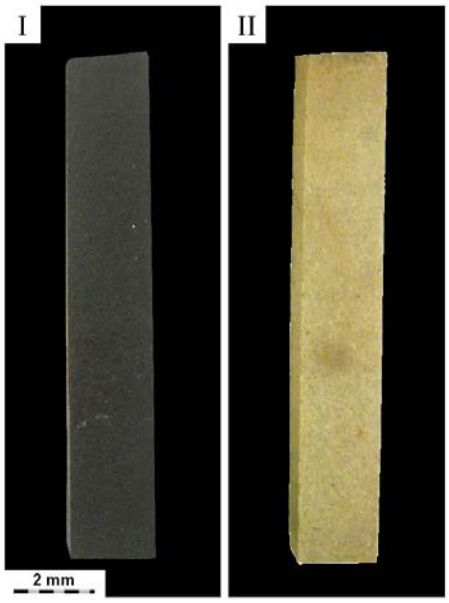


Figure 55 : Echantillon solide de la couverture avant et après expérimentation sous atmosphère de CO_2.

L'analyse DRX ne montre pas de différence significative par rapport au témoin. L'analyse approfondie en microscopie électronique (Figure 56) permet de retrouver toutes les phases minéralogiques présentes en surface du fragment de roche : quartz, carbonates (calcite, sidérite, dolomite), pyrite, ainsi que les minéraux argileux. Seule la calcite semble avoir été altérée en surface. En outre, de la barytine s'est développée sous forme de nano disques dispersés sur la surface de l'échantillon. Les oxydes de fer n'ont malheureusement pas pu être mis en évidence car l'échantillon n'a pas pu être passé au MEB haute définition (MEB Hitachi). Cependant, on note la présence de fer en faible quantité (moins de 1 mole % dans la plupart des analyses EDS effectués dans les minéraux de surface de l'échantillon).

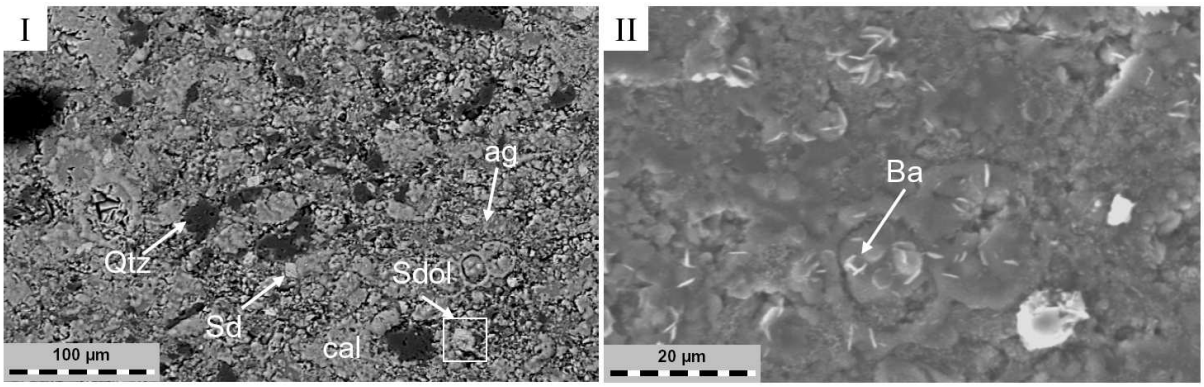


Figure 56 : Photomicrographie sous microscopie électronique à balayage du flysch Campanien après expérimentation en présence du CO_2 pur. (I) image BSE de la surface de l'échantillon, (II) image SE de la surface de l'échantillon, mettant en valeur la barytine (Ba). (ag) argiles, (cal) calcite, (qtz) quartz, (sd) sidérite, (sdol) minéral zoné sidérite – dolomite.

La réactivité des argiles est analysée après avoir réduit l'échantillon en poudre et l'avoir dispersé par ultrasons dans une solution d'éthanol. D'après les analyses EDS brutes, les argiles semblent s'être enrichies en aluminium et potassium, et s'être appauvries en fer, magnésium et sodium dans des proportions équivalentes à l'expérience témoin (cf. partie précédente dans ce même chapitre). Cependant, ces différences sont légères. En outre, les compositions argileuses sont très variables et représentent toute la gamme des argiles. Les analyses ont été recalculées en formules structurales via la méthode de Harvey (Tableau 24) en considérant des argiles basées sur 11 oxygènes et Fe^{3+}. Cette méthode ne donne pas des formules structurales correctes pour les composés chloritiques. Néanmoins, leur position dans le diagramme Si versus charge interfoliaire reste correcte.

Echantillon	Analyse	Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe	Mg	K	Na	Ca
CO_2	**1**	3.34	0.66	2.30	1.64	0.24	0.16	0.62	0.01	0.03
	2	3.26	0.74	2.77	2.02	0.10	0.06	0.25	0.00	0.00
	3	3.39	0.61	2.46	1.85	0.13	0.13	0.37	0.00	0.02
	4	3.11	0.89	2.79	1.90	0.10	0.00	0.88	0.00	0.00
	5	3.39	0.61	2.32	1.70	0.18	0.22	0.52	0.00	0.00
	6	2.98	1.02	2.84	1.82	0.09	0.00	0.94	0.00	0.17
	7	3.07	0.93	2.21	1.29	0.65	0.33	0.41	0.00	0.03
	8	3.53	0.47	2.08	1.61	0.29	0.21	0.35	0.00	0.01
	9	3.09	0.91	2.84	1.93	0.10	0.16	0.46	0.02	0.01
	10	3.07	0.93	2.63	1.70	0.25	0.06	0.82	0.09	0.02
	11	3.39	0.61	2.45	1.84	0.13	0.09	0.46	0.02	0.02
	12	2.15	1.85	2.18	0.33	1.81	0.68	0.05	0.01	0.02
	13	3.18	0.82	2.75	1.94	0.05	0.02	0.81	0.00	0.00
	14	3.39	0.61	2.28	1.68	0.22	0.16	0.50	0.03	0.03
	15	3.06	0.94	2.88	1.94	0.07	0.03	0.82	0.03	0.01
	16	2.20	1.80	2.00	0.20	1.64	1.07	0.05	0.00	0.05
	17	3.06	0.94	2.68	1.73	0.25	0.05	0.81	0.02	0.03
	18	3.19	0.81	2.62	1.81	0.16	0.25	0.37	0.00	0.01
	19	3.37	0.63	2.28	1.66	0.27	0.17	0.42	0.00	0.03
	20	3.31	0.69	2.50	1.81	0.12	0.10	0.67	0.00	0.02
	21	3.16	0.84	2.76	1.92	0.07	0.01	0.81	0.00	0.03
	22	3.37	0.63	2.39	1.76	0.17	0.10	0.61	0.02	0.02
	23	2.52	1.48	2.07	0.59	1.44	0.59	0.18	0.00	0.02
	24	2.37	1.63	2.09	0.47	1.66	0.55	0.08	0.00	0.02
	25	1.94	2.06	2.07	0.01	2.19	0.70	0.02	0.00	0.02
	26	3.36	0.64	2.41	1.77	0.14	0.11	0.63	0.02	0.02
	27	3.23	0.77	2.27	1.50	0.23	0.26	0.94	0.00	0.07
	28	3.34	0.66	2.45	1.79	0.16	0.09	0.59	0.00	0.02
	29	3.07	0.93	2.65	1.72	0.12	0.09	0.87	0.01	0.17
	30	3.22	0.78	2.53	1.75	0.11	0.16	0.77	0.02	0.05
	Mean	**3.07**	**0.93**	**2.45**	**1.52**	**0.44**	**0.22**	**0.54**	**0.01**	**0.03**
	Median	**3.19**	**0.81**	**2.45**	**1.74**	**0.16**	**0.14**	**0.56**	**0.00**	**0.02**
	std dev.	**0.41**	**0.41**	**0.27**	**0.57**	**0.61**	**0.25**	**0.28**	**0.02**	**0.04**
Echantillon témoin	**Mean**	**17.00**	**12.61**	**3.96**	**1.67**	**2.21**	**0.13**	**0.13**	**62.27**	**62.27**
	Median	**17.39**	**12.64**	**2.28**	**1.03**	**1.74**	**0.00**	**0.13**	**63.59**	**63.59**
	std dev.	**2.70**	**1.63**	**4.03**	**1.52**	**1.77**	**0.39**	**0.09**	**3.08**	**3.08**

Tableau 24 : Composition atomique des argiles de la couverture après expérience sous atmosphère de dioxyde de carbone (CO_2) comparée aux argiles de l'échantillon témoin sous atmosphère d'azote. Les formules structurales sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943).

L'organisation est présentée Figure 57. Les points possèdent toujours leurs trois pôles illite, smectite et chlorite et sont dispersés de la même façon que pour l'échantillon de départ sur le diagramme. Les argiles n'ont pas été affectées par le CO_2.

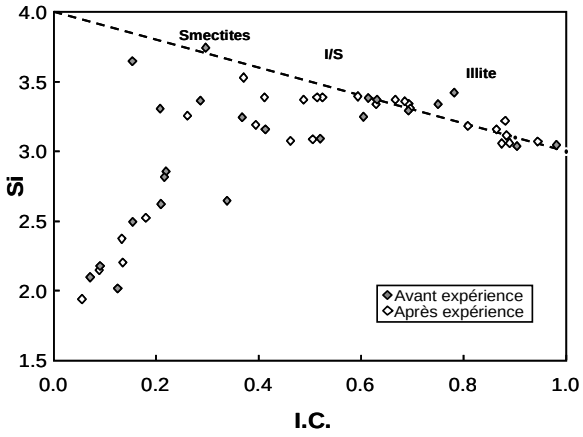


Figure 57 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture. (losanges gris) échantillon sain, (losanges blancs) après expérimentation au CO_2 pur. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET (présentés Tableau 24) par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943). Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit.

V.2.3. Discussion

Dans toutes les expériences, les carbonates présentent des faciès de légère altération, quelle que soit l'espèce. Il en va de même avec les pyrites, mais dans des proportions différentes selon l'expérience, depuis une légère altération pour l'assemblage synthétique jusqu'à l'apparition de barytine pour la roche couverture voire d'anhydrite pour la roche réservoir. En outre, les minéraux silico-alumineux présentent des divergences : les muscovites de l'assemblage synthétique S2 et minéraux de la roche couverture sont très peu altérés alors que les illites et smectites de la roche réservoir montrent une évolution de leur composition correspondant à la diminution de leur rapport molaire Si/Al, tendant vers une beidellitisation haute-charge. Les mécanismes sont d'abord discutés et débouchent sur l'analyse quantitative de la réactivité pour chaque expérimentation. Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont également confrontés à des simulations réalisées en reprenant les mêmes conditions initiales.

V.2.3.a. Mécanismes réactionnels

Le principal mécanisme correspond à l'effet tampon des carbonates lors de l'acidification du milieu par la dissolution du CO_2 : cet effet est principalement gouverné par la dolomite

pour l'assemblage synthétique S1, la dolomite et la calcite pour la roche réservoir, la calcite pour l'assemblage synthétique S2 et la calcite, la dolomite et la sidérite pour la roche couverture :

$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + HCO_3^-$$

Calcite

$$CaMg(CO_3)_2 + 2\ H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ HCO_3^-$$

Dolomite

$$(CaMg)_{0,13}Fe_{0,74}CO_3 + H^+ = 0,13\ Ca^{2+} + 0,74\ Fe^{2+} + HCO_3^- + 0,13\ Mg^{2+}$$

Sidérite

Ces minéraux s'équilibrent en fonction du pH et de la fugacité de CO_2 (Sterpenich et al., 2009) et de l'activité en Ca^{2+}, Mg^{2+} et Fe^{2+}.

La réactivité partielle de la pyrite peut dans la plupart des cas s'expliquer par la présence d'oxygène dans la capsule sous deux formes :

1) sous forme dissoute dans la phase aqueuse ajoutée au système,
2) sous forme gazeuse : lors du chargement des gaz, la capsule est gelée à l'azote liquide afin de solidifier l'eau avant de faire le vide. Cette opération dur à peu près 30 secondes. Or, la capsule et le raccord à la ligne de chargement de gaz contiennent de l'air dont une partie sera irrémédiablement piégé en même temps que l'eau.

L'oxydation s'effectue selon l'équation suivante :

$$2\ FeS_2 + 4\ H_2O + 7,5\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$$

Pyrite Hématite

A 150°C et 100 bar, cet équilibre est atteint pour des fugacités d'oxygène de 10^{-55} et 10^{-45} bar. En supposant le piégeage de 2 cm^3 d'air à 15°C et 1,013 bar (volume d'air dans la capsule), l'équation de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976) en considérant uniquement un mélange CO_2 - O_2 donne une valeur comprise entre $1\ 10^{-8}$ et $1\ 10^{-3}$ bar.

La quantité d'oxygène présent suffit aussi pour expliquer l'apparition de barytine dans la roche couverture. La calcite de la roche contenant du baryum, celui-ci est libéré dans la phase aqueuse lors de sa dissolution partielle. La barytine étant un minéral très insoluble, Le baryum se combine donc avec la fraction de pyrite oxydée :

$$BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

Barytine

Le pKs de cette réaction donné par son log K à partir de SUPCRT92 est égal à 9,6233. compte-tenu des molarités de Baryum et sulfates en phase aqueuse, ce minéral a atteint la saturation, ce qui explique sa présence sur la surface de la baguette de roche de couverture.

Cependant, cette quantité d'oxygène ne suffit pas pour expliquer l'apparition d'anhydrite dans le système contenant l'échantillon de roche réservoir. Sa présence serait due à des équilibres locaux entre le fer libéré par la dissolution des argiles et les pyrites contenant en partie du fer^{II} (se reporter à l'article 2 du chapitre V.5).

V.2.3.b. Analyse quantitative de la réactivité des roches

L'analyse quantitative est effectuée sur les minéraux à partir des observations en MEB ainsi que les analyses ICP et Raman de la phase aqueuse et du gaz respectivement.

V.2.3.b.i. Mode de calcul

La quantité de dolomite dissoute est calculée à partir du magnésium dissous, en négligeant l'apport par l'altération des argiles. La dolomite de la roche couverture est calculée d'une façon différente, car le magnésium est présent dans la calcite et la sidérite. La quantité de dolomite dissoute étant négligeable devant la calcite (car en plus petite quantité initiale et moins réactive), sa contribution sur la proportion de calcium aqueux est négligée. Elle est ensuite calculée ainsi :

$$n_{\text{dolomite dissoute}} = n_{Mg2+} - n_{\text{calcite}} \times 0{,}05 - n_{\text{sidérite}} \times 0{,}13$$

Les chiffres multiplicateurs de la calcite et de la sidérite correspondent à la teneur en magnésium de ces minéraux (respectivement 0,05 mole et 0,13 mole de calcium pour une mole de calcite et de sidérite).

Dans le cas des assemblages synthétiques la portion restante de calcium est attribuée à la calcite. La portion totale du calcium aqueux est attribuée à la dissolution de la calcite dans le cas de la roche couverture.

Dans les cas des assemblages synthétiques et de la roche couverture, la pyrite dissoute est calculée à partir de la quantité de sulfates présents dans la phase aqueuse (en négligeant la quantité de barytine produite car négligeable). La quantité d'hématite est déduite en soustrayant à la quantité de pyrite dissoute la proportion de fer présent dans la phase aqueuse. La barytine de la roche couverture est estimée à partir de la teneur moyenne de la calcite en baryum, du taux de dissolution de cette dernière et de la quantité de Ba^{2+} en solution.

Dans le cas de la roche réservoir, le taux de dissolution de la calcite est calculé à partir de la quantité de strontium en solution et de la proportion de strontium de la calcite (le rapport atomique Ca / Sr de la calcite est égal à 3760).A partir de la quantité de calcium en solution et de la quantité de carbonates calciques dissous, la quantité d'anhydrite produite est calculée en estimant que tout le calcium qui a précipité se trouve dans ce minéral :

$$n_{anhydrite} = n_{calcite\ dissoute} + n_{dolomite\ dissoute} - n_{Ca^{2+}}$$

La proportion de pyrite est calculée en conséquence à partir de l'anhydrite et de la quantité de sulfates en solution. L'hématite est ensuite estimée à partir de la quantité de pyrite dissoute et la proportion de Fe présent en phase aqueuse pour l'assemblage S1. Cette valeur est appliquée à la roche couverture afin de pouvoir calculer la quantité de sidérite altérée. En effet on a vu précédemment qu'une fraction réduite d'oxygène était inéluctablement présente dans chaque capsule sous forme dissoute ou gazeuse. Les expériences ayant été réalisées dans les mêmes conditions, on peut estimer que la même quantité d'oxygène a été piégée au sein des différentes capsules en or. La réaction d'oxydation de la pyrite par l'oxygène est considérée comme totale. En outre, l'oxygène est largement en défaut par rapport à la quantité de pyrite présente dans la roche couverture et l'assemblage S1. La quantité d'hématite obtenue pour l'assemblage synthétique est ainsi estimée semblable à celle produite pour la roche couverture. La sidérite de la roche couverture est calculée ainsi :

$$n_{sidérite\ dissoute} = (n_{Fe,aq} - n_{pyrite\ dissoute} + n_{hématite} \times 2) / 0,76$$

Dans tous les cas, les argiles sont estimées à partir de la quantité d'aluminium aqueux et de la teneur moyenne des argiles ou muscovites de chaque échantillon en aluminium, et le quartz (ou silice amorphe) est estimé à partir de sa valeur d'équilibre de dissolution calculée dans le chapitre traitant de la réactivité de la roche en présence de N_2 (Chapitre V.1).

V.2.3.b.ii. Résultats

Les résultats sont présentés dans le Tableau 25. Quels que soient les systèmes, les minéraux silico-alumineux ont très peu réagi. Ils montrent des variations positives ou négatives de leur quantité initiale inférieures à 1 mole %. Il en va de même pour les phases carbonatées majeures de chaque système. Par contre, les carbonates mineurs comme la calcite de la roche réservoir ou la sidérite de la roche couverture présentent des dissolutions plus importantes (respectivement 8 mole % et 3 mole %). Le comportement de la pyrite est moins constant : elle montre des taux de dissolution croissants depuis la roche couverture (1%), puis l'assemblage synthétique S1 (4%) jusqu'à la roche réservoir (9%). Cette dernière montre en outre une réactivité locale donnant naissance à de l'anhydrite. Les mécanismes de ce phénomène sont discutés dans l'article de la partie V.5 du présent manuscrit. La barytine, lorsqu'elle est présente montre des quantités réduites, nettement négligeable par rapport aux autres phases minérales en présence, en relation avec la faible disponibilité du Ba des échantillons.

Ces valeurs sont essentiellement des ordres de grandeurs car elles présentent des marges d'erreur non négligeables due aux différentes manipulations expérimentales et aux simplifications de calculs. Elles sont difficilement estimables. D'après les règles de calcul utilisées, elles doivent être minimes pour les phases majeures mais peuvent être bien plus conséquentes pour les phases mineures de la roche couverture, dues aux simplifications sur les calculs de quantités d'hématite, sidérite et dolomite finales (sidérite, dolomite, pyrite).

	S1			S2			réservoir			couverture		
	Début (mol)	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**
Dolomite	$7{,}0\ 10^{-4}$	$7{,}0\ 10^{-4}$	> -1%				$6{,}5\ 10^{-4}$	$6{,}5\ 10^{-4}$	>-1%	$2{,}0\ 10^{-5}$	$2{,}0\ 10^{-5}$	-1% ±1
Calcite				$8{,}6\,10^{-4}$	$8{,}5\ 10^{-4}$	-1%	$1{,}1\ 10^{-5}$	$1{,}0\ 10^{-5}$	-8%	$6{,}1\ 10^{-4}$	$6{,}0\ 10^{-4}$	-1%
Siderite										$4{,}4\ 10^{-5}$	$4{,}4\ 10^{-5}$	-3% ±2
Pyrite	$7{,}0\ 10^{-6}$	$6{,}7\ 10^{-6}$	-4%				$1{,}5\ 10^{-5}$	$1{,}4\ 10^{-5}$	-9%	$3{,}2\ 10^{-6}$	$3{,}1\ 10^{-6}$	-1%
Argiles/muscov.				$3{,}6\,10^{-5}$	$3{,}6\ 10^{-5}$	> -1%	$1{,}6\ 10^{-4}$	$1{,}6\ 10^{-4}$	>-1%	$1{,}9\ 10^{-4}$	$1{,}9\ 10^{-4}$	>-1%
CO_2	0,0	$1{,}1\ 10^{-5}$		0,0	$8{,}6\,10^{-6}$		0	$1{,}4\ 10^{-6}$		0	$8{,}2\ 10^{-6}$	
Barytine							0	$1{,}8\ 10^{-8}$		0	$4{,}0\ 10^{-9}$	
Anhydrite							0	$1{,}2\ 10^{-6}$		0	0,0	
Hématite	0,0	$1{,}2\ 10^{-7}$					0	$3{,}1\ 10^{-7}$		0	$5{,}0\ 10^{-7}$	
Silice (q + a)	$8{,}3\ 10^{-4}$	$8{,}3\ 10^{-4}$	> -1%	$2{,}5\,10^{-4}$	$2{,}5\ 10^{-4}$	> -1%	$1{,}0\ 10^{-3}$	$1{,}0\ 10^{-3}$	<1%	$2{,}0\ 10^{-3}$	$2{,}0\ 10^{-3}$	>-1% [1]

Tableau 25 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du CO_2 pur en milieu aqueux salé. Assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. Assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (3) CO_2 produit par la dissolution des carbonates.

V.2.4. Evolution des simulations géochimiques

Les expériences sont modélisées sous Chess© en utilisant les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont assez comparables entre les différents systèmes. Afin de simplifier l'analyse, seules l'évolution de la roche réservoir et de la roche couverture sont développées et comparées aux résultats expérimentaux car elles représentent des systèmes naturels. L'analyse est divisée par type de roche. La simulation concernant la roche réservoir est réalisée et discutée dans l'article du présent chapitre.

V.2.4.a. Roche couverture

Les paramètres généraux de simulation sont développés dans le chapitre IV. Une fraction d'oxygène (1 10^{-7} mol) a été ajoutée à la simulation afin de simuler l'artéfact d'oxygène provenant de l'air piégé dans la capsule en début d'expérimentation. Cette quantité définit l'état rédox initial de la phase aqueuse. Au vu du rapport molaire CO_2 / O_2 initial (proche de 2000) et de la pression totale de 100 bar, la fugacité d'oxygène est approximée à sa pression partielle égale à 4 10^{-3} bar. Les résultats sont présentés ci-dessous.

V.2.4.a.i. Evolution de la simulation

	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire
Dolomite	2,0 10^{-5}	2,9 10^{-5}	48%
Calcite	6,1 10^{-4}	5,8 10^{-4}	-4,5%
Siderite	4,4 10^{-5}	2,7 10^{-5}	-38%
Pyrite	3,1 10^{-6}	3,0 10^{-6}	-3,4%
Argiles/muscov.	1,9 10^{-4}	2,1 10^{-4}	12%
CO_2	0	3,4 10^{-5}	
Barytine	0	3,2 10^{-8}	
Anhydrite	0	0,0	
Hématite	0	0,0	
Silice (q + a)	1,8 10^{-3}	1,8 10^{-3}	>-1%
pH	7	5,7	
fO_2	4 10^{-3}	10^{-50}	

Tableau 26 : Evolution minéralogique de la roche de couverture au cours de la simulation de la réactivité en présence de CO_2 pur. La fugacité d'oxygène (fO_2) est une valeur symbolique de l'état d'oxydation du système. Elle est présentée en bar. Les valeurs numériques sont exprimées en mol. Les valeurs en pourcentage molaire montrent les taux de dissolutions ou de précipitation des minéraux par rapport à leur proportion initiale.

La calcite est légèrement affectée et montre une dissolution proche de 5% de sa quantité initiale. La sidérite est elle plus atteinte par la variation de pH (baisse de 1,3 unités) induite par le CO_2 et en partie par l'oxygène dissous, avec la perte de 48% de sa quantité initiale. La pyrite est dissoute à 4,5 %, mais n'induit pas la formation d'oxydes de fer. Ces réactions consomment la totalité de l'oxygène. La $f\,O_2$ est donc inférieure à la valeur correspondant à l'équilibre hématite- pyrite dans les conditions (P, T, pH, …) finales du système, proche de 10^{-50} bar.

Les sulfates issus de cette oxydation sont repris par le baryum initialement en solution pour précipiter de la barytine en proportions limitées par la concentration initiale de Ba^{2+} dans la phase aqueuse.

Les minéraux argileux sont affectés par l'action du pH. Les chlorites et smectites initiales sont transformées en Beidellite calcique, tandis que l'illite reste stable. Ainsi, la quantité d'argiles semble augmenter, mais n'est due qu'à la variation relative de composition entre les chlorites et smectites. La masse argileuse reste à peu près constante. Cette transformation libère du magnésium qui s'associe au calcium et au CO_2 pour précipiter de la dolomite.

V.2.4.a.ii. Comparaison de la simulation aux résultats expérimentaux

La simulation numérique présente des différences non négligeables par rapport à la simulation expérimentale. Ainsi, la calcite présente une dissolution trois fois plus importante dans la simulation. En outre, la sidérite perd la moitié de sa proportion dans la simulation numérique, alors qu'elle reste quasiment stable durant l'expérimentation. De même, la dolomite ne précipite pas dans l'expérience, contrairement au modèle numérique.

Les argiles elles-mêmes réagissent bien plus dans le modèle que ce qui est observé dans l'échantillon expérimental : Les chlorites et smectites initiales disparaissent induisant la formation de Beidellite calcique. Cette réactivité doit être approfondie avec des expérimentations plus longues, afin de définir si la réactivité des minéraux silicatés est un problème de cinétique ou un problème de données thermodynamiques. En effet, la simulation numérique est basée sur l'équilibre thermodynamique de toutes les phases solides et aqueuses, soit l'équilibre final ne prenant pas en compte la cinétique des réactions. Or, il est reconnu que les minéraux silicatés ont une cinétique beaucoup plus lente que les carbonates, surtout en milieu acide (Pokrovsky et al., 2005 ; Rosenbauer et al., 2005 ; Kaszuba et al, 2005). Ainsi en un mois d'expérience, les phases argileuses n'ont certainement pas atteint leur équilibre thermodynamique. Les observations faites sur les solides en fin d'expérience correspondent

potentiellement à des phases transitoires vouées à se transformer à nouveau. En outre, les données numériques sont issues de phase minéralogique pures, pouvant présenter des propriétés thermodynamiques très différentes des valeurs des argiles naturelles.

La réactivité de la pyrite et de la sidérite dans les expériences sont à remettre en question avec la présence d'oxygène qui sera absent du système dans le cas d'un stockage de CO_2 pur. Ainsi, la sidérite devrait rester stable, et voire précipiter comme il a été décrit précédemment si les argiles réagissent en se dissolvant partiellement.

V.2.5. Analyse comparative de la réactivité des roches de réservoir et couverture

Dans les simulations numériques de réactivité des roches réservoir et couverture, les pH finaux sont respectivement égaux à 5,4 et 5,7. Dans les expériences, la réactivité des argiles est très limitée dans la roche couverture et plus intense dans la roche réservoir, touchant des phases minéralogiques restées intactes dans la roche couverture (illite, smectites). Au vu des pH finaux, la calcite de la couverture doit tamponner le pH très rapidement, du fait que la présence de CO_2 n'a pas d'effet sur les minéraux silicatés. Ce n'est pas le cas lorsque la dolomite est le minéral prépondérant, comme dans le cas de la roche réservoir. A l'échelle de temps de nos expériences, la dolomite se dissout plus lentement et son effet tampon est légèrement plus limité. Ainsi, le pH n'est pas compensé suffisamment assez vite pour protéger les argiles d'une beidellitisation partielle.

V.3. Comportement du SO_2 en conditions de stockage géologique

Toutes les expériences sont réalisées dans des conditions identiques (100 bar et 150°C) sur une durée d'un mois. Ces conditions sont choisies comme étant représentatives d'un stockage géologique et sont inspirées des conditions de fond rencontrées dans le réservoir de Rousse. Le comportement du SO_2 est analysé seul en phase gaz, en présence d'eau salée et dans des systèmes roche-SO_2-H_2O-NaCl. Pour ces derniers, un panel d'échantillons solides a été choisi : calcite, assemblages synthétiques dolomite – pyrite et calcite – muscovite, roches réservoir et couverture issues du réservoir de Rousse.

V.3.1. Matériel utilisé

Les expériences sont réalisées en capsules en or, selon le protocole expérimental du chapitre IV. Excepté le système SO_2 seul contenant seulement 505 mg de ce gaz, chaque système contient une phase aqueuse chargée à 25g/l de NaCl et du SO_2 selon un rapport massique eau / gaz proche de 1 excepté pour le système contenant la calcite (expliqué ci-dessous) et le système concernant la roche couverture (la capsule a subi une micro-fuite de SO_2 au moment de la soudure à l'arc électrique). Les systèmes contenant un solide sont répartis ainsi :

- Calcite
- Assemblage synthétique (S1) 99 mole % dolomite – 1 mole % pyrite
- Assemblage synthétique (S2) 96 mole % calcite – 4 mole % muscovite
- Roche réservoir issue du forage Rousse 1 (cote 4580 m)
- Roche couverture issue du forage Rousse 1 (cote 4500 m)

La calcite se présente sous forme de monocristal de 3 à 4 mm (Figure 65). Les assemblages synthétiques sont ajoutés sous forme de poudres de cristaux de granulométrie comprise entre 5 et 300 µm. Les roches issues du forage de Rousse 1 sont conditionnées sous forme de baguettes de 1 cm de long par 2 mm de large, en prenant soin d'incorporer matrice et fracture sur l'échantillon de réservoir (Figure 80). Le système contenant la calcite est étudié

pour deux concentrations en SO_2 afin d'analyser son comportement en fonction de la quantité de gaz présente :

- Une concentration correspondant au piégeage du gaz à température ambiante, correspondant à un rapport massique gaz / roche proche de 0,3. Le gaz est en défaut par rapport à la roche dans ces conditions.
- Une forte concentration correspondant à un rapport massique gaz / roche proche de 5. Le gaz est en large excès par rapport à la roche dans ces conditions.

Les autres systèmes contenant un solide sont réalisés pour une seule concentration en SO_2 et sont doublés d'une expérience témoin où le dioxyde de soufre est remplacé par de l'azote (gaz inerte chimiquement). Toutes les capsules contiennent en outre un quartz décrépité afin de piéger les phases présentes durant la phase expérimentale au sein d'inclusions fluides synthétiques. Les proportions de chaque phase pour toutes les capsules sont données dans le Tableau 27.

Expérience	**capsule**	**roche (mg)**	**Conditionnement solide**	**eau (mg)**	**gaz (mg)**	**quartz (mg)**
SO_2		-	-	-	505	-
Eau-SO_2-NaCl		-	-	500	440	25
Calcite	LSO_2	115	monocristal	502	30	20
	HSO_2	114		501	535	30
S1	N_2	130	poudre	634	20	50
	SO_2	130		627	502	60
S2	N_2	130	poudre	634	20	50
	SO_2	101		530	580	30
Réservoir	N_2	127	batonnet	434	38	53
	SO_2	103		510	423	41
Couverture	N_2	152	batonnet	550	40	60
	SO_2	130		630	220	46

Tableau 27 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence de SO_2 pur. Le système contenant la calcite est étudié pour deux concentrations différentes de SO_2 : une faible proportion (LSO_2) en défaut par rapport à la roche et une forte proportion, en large excès par rapport à la roche (HSO_2). Les autres expériences contenant un solide sont réalisés pour un rapport massique eau / SO_2 proche de 1 et sont doublées d'un témoin contenant de l'azote à la place du SO_2. (S1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S2) assemblage synthétique calcite – muscovite.

V.3.2. Résultats

Les résultats expérimentaux sur SO_2 seul, SO_2-H_2O-NaCl et solide-SO_2-H_2O-NaCl sont détaillés dans cette partie.

V.3.2.a. Système SO_2 gaz seul

Le gaz résiduel analysé par sonde Raman en fin d'expérimentation montre deux pics à 519 cm^{-1} et 1150 cm^{-1} et léger bombement à 1430 cm^{-1} (Figure 58). Le gaz initial injecté dans la capsule en or présente un unique pic à 1150 cm^{-1}. Tous ces pics correspondent au SO_2 (Clochiatti et al., 1981). Le pic à 1150 cm^{-1} correspond à la raie de vibration principale de la molécule. Les autres pics correspondent aux modes de vibration secondaires. Ils présentent un rapport d'intensité compris entre 30 et 50 par rapport au pic principal. La présence des pics secondaires du SO_2 (519 cm^{-1} et 1430 cm^{-1}) est tributaire de la concentration de ce composé dans la zone d'analyse. Ils sont visibles en fin d'expérimentation car la pression d'analyse est plus élevée que pour la mesure du gaz initial (respectivement 3 et 1,5 bar).

Le gaz n'a donc subi aucune transformation au cours de l'expérimentation.

V.3.2.b. Système SO_2 – H_2O – NaCl

Le gaz résiduel analysé par sonde Raman en fin d'expérimentation montre uniquement la présence de SO_2 (Figure 58). Aucun autre gaz n'est détecté.

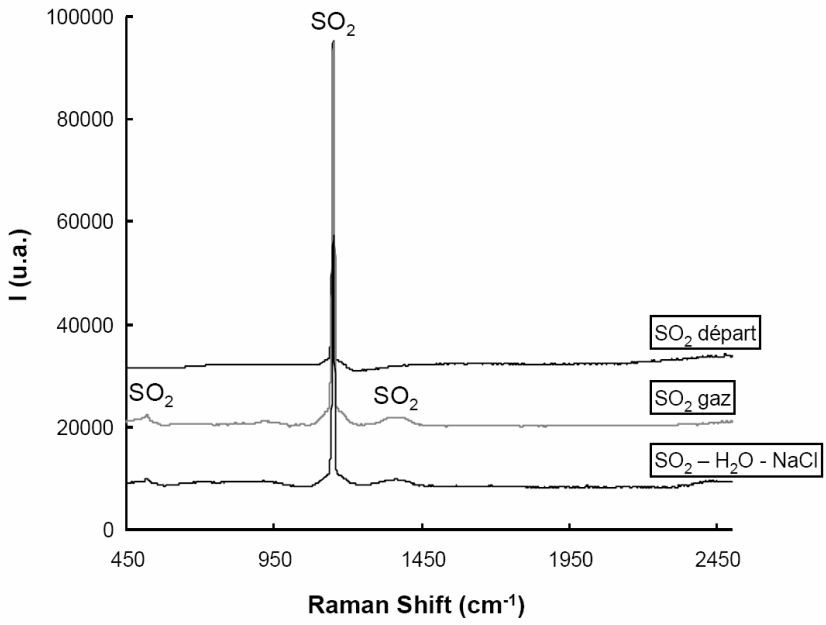


Figure 58 : Analyse Raman des gaz en fin d'expérimentation pour les systèmes H_2O-SO_2-NaCl et SO_2 gaz. Les pics secondaires du SO_2 sont visibles après expérimentation. Ceci est dû à la pression d'analyse plus élevée qu'avant expérimentation.

A l'intérieur de la capsule, la phase aqueuse est toujours présente, mais est accompagnée par un dépôt solide de couleur jaune vif sur la paroi interne de la capsule. L'analyse de cette substance en MEB révèle qu'il s'agit de soufre natif sous forme de gouttelettes amorphes solidifiées (Figure 59).

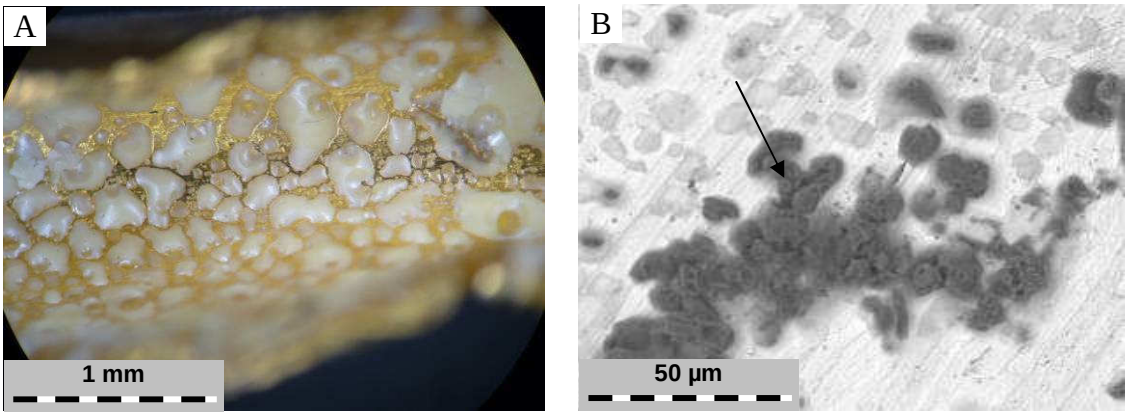


Figure 59 : Image en microscopie optique (A) et en électrons rétrodiffusés (B) de la surface intérieure de la capsule en or. S_8 : soufre natif, Au : surface interne de la capsule en or.

L'analyse des inclusions fluides synthétiques du quartz en microthermométrie et sous microsonde Raman permet de comprendre l'évolution de la phase aqueuse.

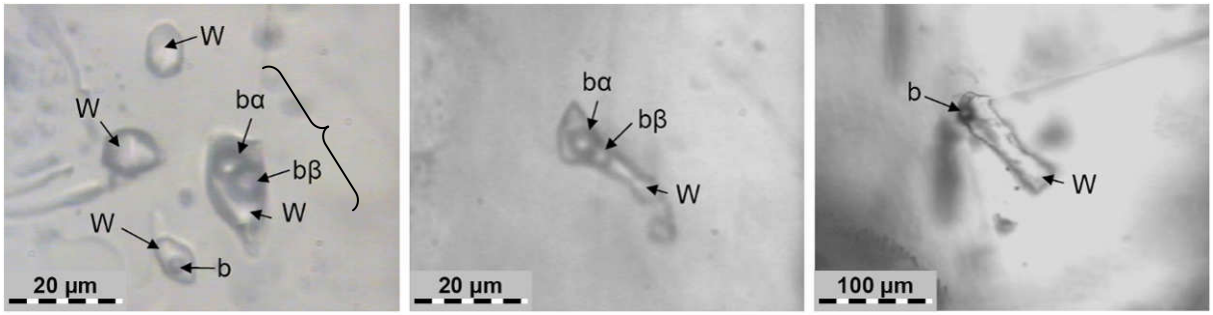


Figure 60 : Inclusions fluides synthétiques du système H_2O-SO_2-NaCl. Les inclusions sont formées pendant l'expérimentation par le piégeage des fluides au sein des inclusions vides du quartz. Elles présentent une ou deux "bulles" de soufre natif (b, bα, bβ) et une phase aqueuse liquide (w) riche en sulfates et SO_2 dissous.

Les inclusions piégées dans le quartz présentent deux faciès reproductibles (Figure 60) : 1) Des inclusions biphasées comprenant une bulle et une phase aqueuse, 2) des inclusions triphasées comprenant deux bulles et une phase aqueuse. Cependant, elles possèdent toutes un ratio volumique bulle / phase aqueuse équivalent. En outre, elles ne présentent aucune transformation lors du chauffage du quartz par microthermométrie jusqu'à la température utilisée lors de la phase expérimentale (150°C). L'analyse en microsonde Raman (Figure 61) révèle que les bulles observées correspondent au soufre natif S_8. Son état est difficile à définir et doit correspondre à une forme visqueuse proche d'une forme solide vitrifiée. La phase aqueuse contient plusieurs espèces soufrées telles que des ions SO_4^{2-} (450 et 983 cm^{-1} Meyer et al., 1980), HSO_4^- (420, 595, 885, 1050 et 1340 cm^{-1} Meyer et al., 1980), ainsi que l'espèce SO_2 sous forme dissoute (1150 cm^{-1} Clochiatti et Massare, 1981). Au vu de l'intensité des pics, les ions hydrogénosulfates sont plus concentrés que les ions sulfates, mais restent dans des concentrations de même ordre de grandeur puisque les ions sulfate restent détectables par Raman. Ceci indique un pH proche ou inférieur à zéro (Kruus et al., 1985).

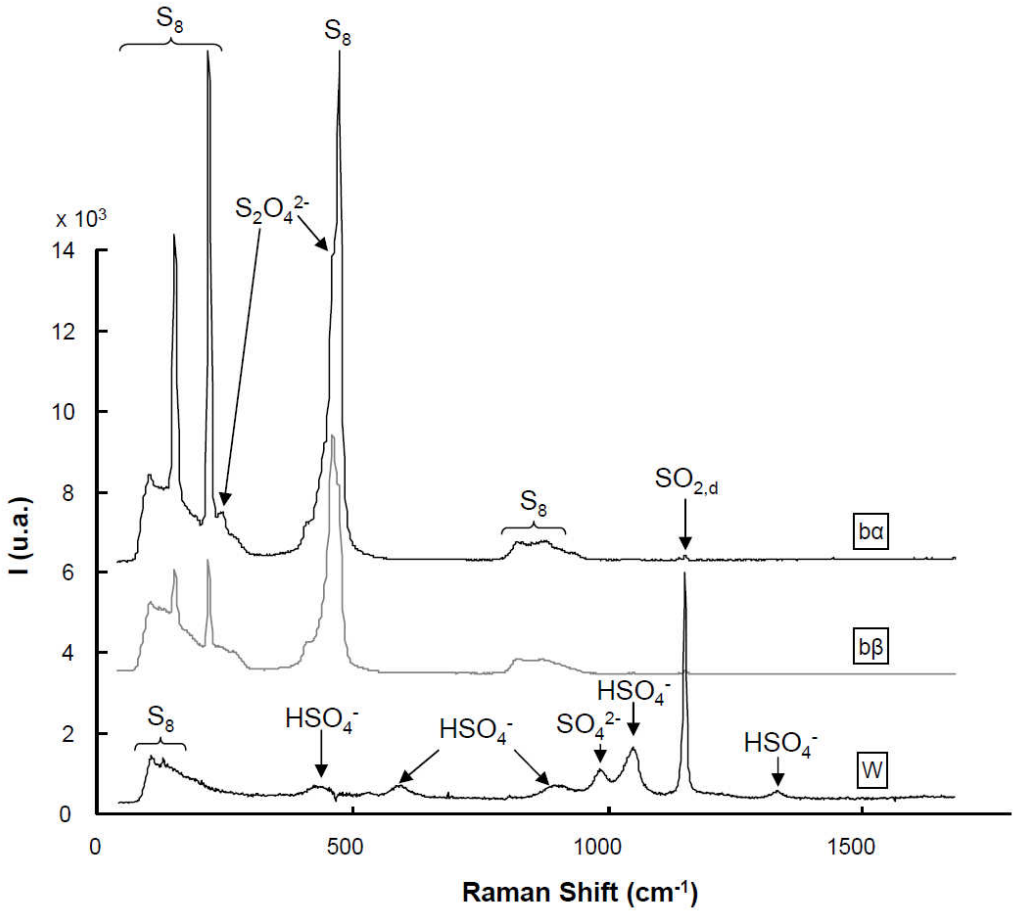


Figure 61 : Spectre Raman du soufre natif et de la phase aqueuse de l'inclusion A (Figure 60). Les bulles ont la même composition : soufre natif (S_8) associé à des formes proches de $S_2O_4^{2-}$. La phase aqueuse contient des sulfates et du SO_2 dissous ($SO_{2,d}$).

V.3.2.c. Système Calcite – SO_2 – H_2O – NaCl.

V.3.2.c.i. Gaz et phase aqueuse liquide

En fin d'expérimentation, la phase gaz résiduelle est analysée. La capsule 1 (SO_2 en défaut) ne révèle pas de SO2 détectable. Dans la capsule 2, on retrouve les pics à 519 et 1150 cm^{-1} correspondant à l'espèce SO_2. Il est à noter la présence dans les capsules de pics à 1285 et 1388 cm^{-1} correspondant à l'espèce CO_2 gaz, initialement absent de l'expérimentation.

Le calcul de la proportion des espèces dans la phase gaz à partir des aires de pics donne un mélange final à 28,4% de CO_2 et 71,6% de SO_2.

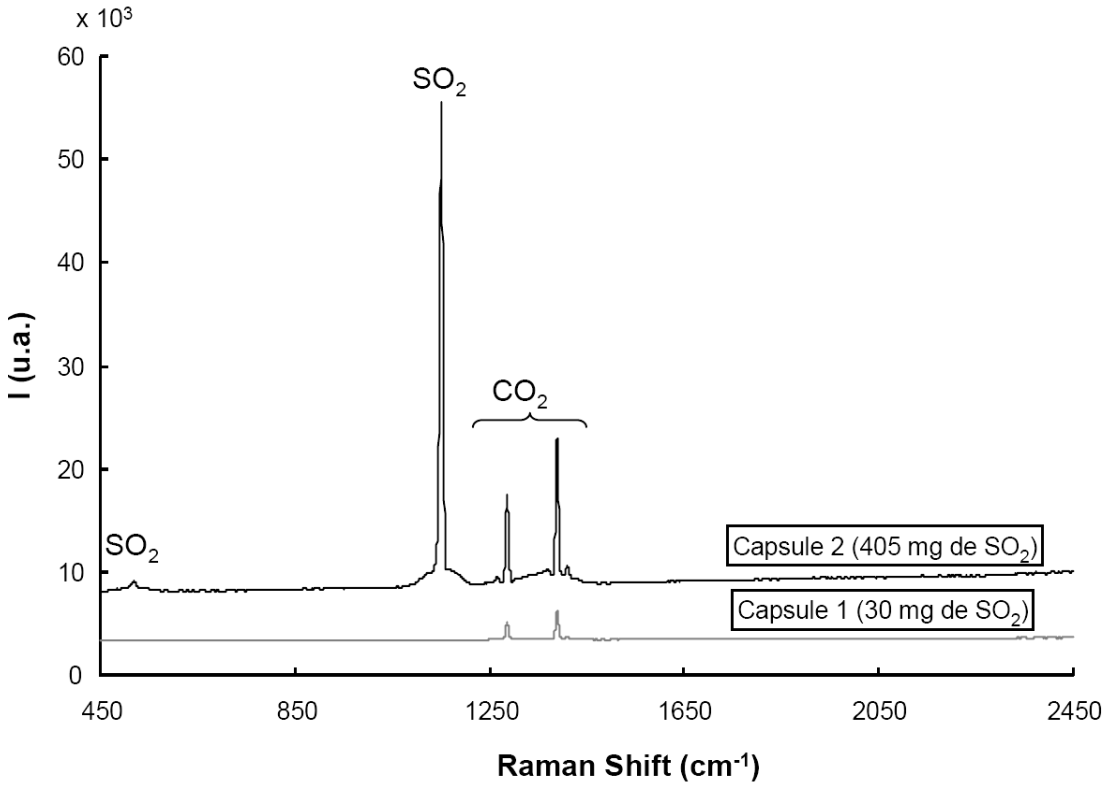


Figure 62 : Spectres Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation. Les numéros des capsules font référence au Tableau 27. Les deux expériences montrent l'apparition de CO_2. Le SO_2 est absent en sortie de la capsule 1.

L'analyse par ICP de la phase aqueuse prélevée en fin d'expérience dans chaque capsule révèle la présence de sulfates en concentrations élevées quelle que soit l'expérience. Cependant, dans l'expérience à forte concentration de SO_2 (capsule 2), la concentration en sulfates est deux cents fois plus élevée et atteint des valeurs supérieures à 1 molal (Tableau 28). Le calcium et le strontium sont quant à eux respectivement 2,5 fois et 5 fois plus élevés dans la capsule 2 que dans la capsule 1.

		Ca	SO_4^{2-}	Sr
Résultats expérimentaux	**1**	$5.3\ 10^{-3}$	$2.8\ 10^{-2}$	$1.7\ 10^{-4}$
	2	$4.5\ 10^{-2}$	6.3	$6.3\ 10^{-4}$

Tableau 28 : Molarités (mol/l) du calcium, strontium et des sulfates de la phase aqueuse prélevée après expérimentation. (1) faible concentration de SO_2 (échantillon 1), (2) forte concentration de SO_2 (capsule 2). Les analyses sont effectuées par ICP.

L'analyse des inclusions fluides du quartz s'est avérée infructueuse pour la capsule à faible teneur en SO_2 car les inclusions n'ont pas été scellées. Concernant la capsule 2 (forte teneur en SO_2), elle apporte des informations supplémentaires sur les phases présentes dans la capsule. Les inclusions du quartz sont multiphasées de plusieurs types (Figure 63) : 1) des inclusions multiphasées formées d'une phase aqueuse liquide et d'une ou plusieurs bulles non gazeuses, 3) des inclusions mutliphasées contenant une phase aqueuse, une ou plusieurs bulles non gazeuses et un solide. Elles ne présentent aucune bulle de retrait.

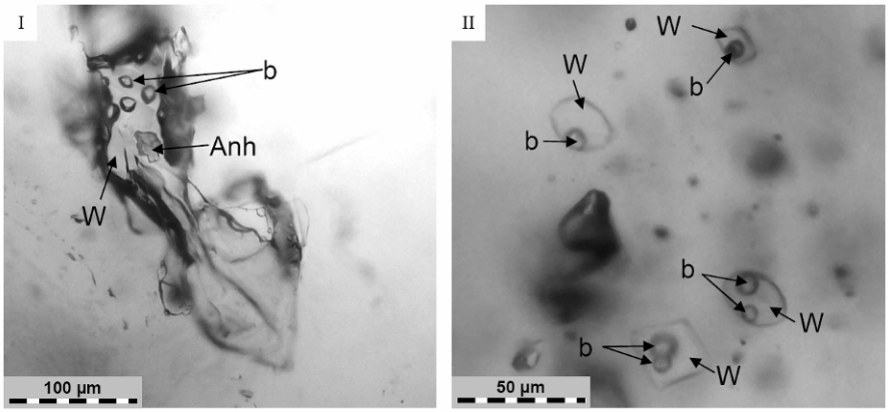


Figure 63 : Inclusions fluides synthétiques présentes dans le quartz issu de la capsule 2 (forte teneur en SO_2). (b) bulle de soufre, (W) phase aqueuse, (Anh) cristal d'anhydrite. Les inclusions fluides sont multiphasées contenant une phase aqueuse et une ou plusieurs bulles de soufre natif (II). Dans certaines inclusions, un cristal d'anhydrite est observé (I).

Le chauffage des inclusions à température d'expérience ne change pas leur faciès. L'analyse Raman a donc été effectuée à température ambiante (20°C) pour plus de facilité (Figure 64). Les bulles correspondent à du soufre natif dans un état visqueux. Il est noté S_8 en Raman car cette formule correspond à la maille élémentaire d'un cristal de soufre. La phase aqueuse présente un spectre similaire à celui observé dans les inclusions synthétiques du système H_2O-SO_2-NaCl (Figure 61). Elle contient des ions SO_4^{2-} (450 et 983 cm^{-1}) et HSO_4^- (420, 595, 885, 1050 et 1340 cm^{-1} Meyer et al., 1980). L'espèce SO_2 sous forme dissoute (1151 cm^{-1}) est détectée. Le pic des ions bisulfate est plus intense que celui des ions sulfate, indiquant un pH proche ou inférieur à zéro (Kruus et al., 1985). Ceci est confirmé par la très forte concentration en sulfates dans la phase aqueuse. L'acide sulfurique étant un acide fort, la quantité de sulfates présents en phase aqueuse équivaut à la quantité de protons libérés. Les sulfates ayant une concentration supérieure à 3 mol/l, il est fort à penser que le pH sera très proche de 0 voire négatif (une estimation du pH sur CHESS© donne une valeur de -0,5).

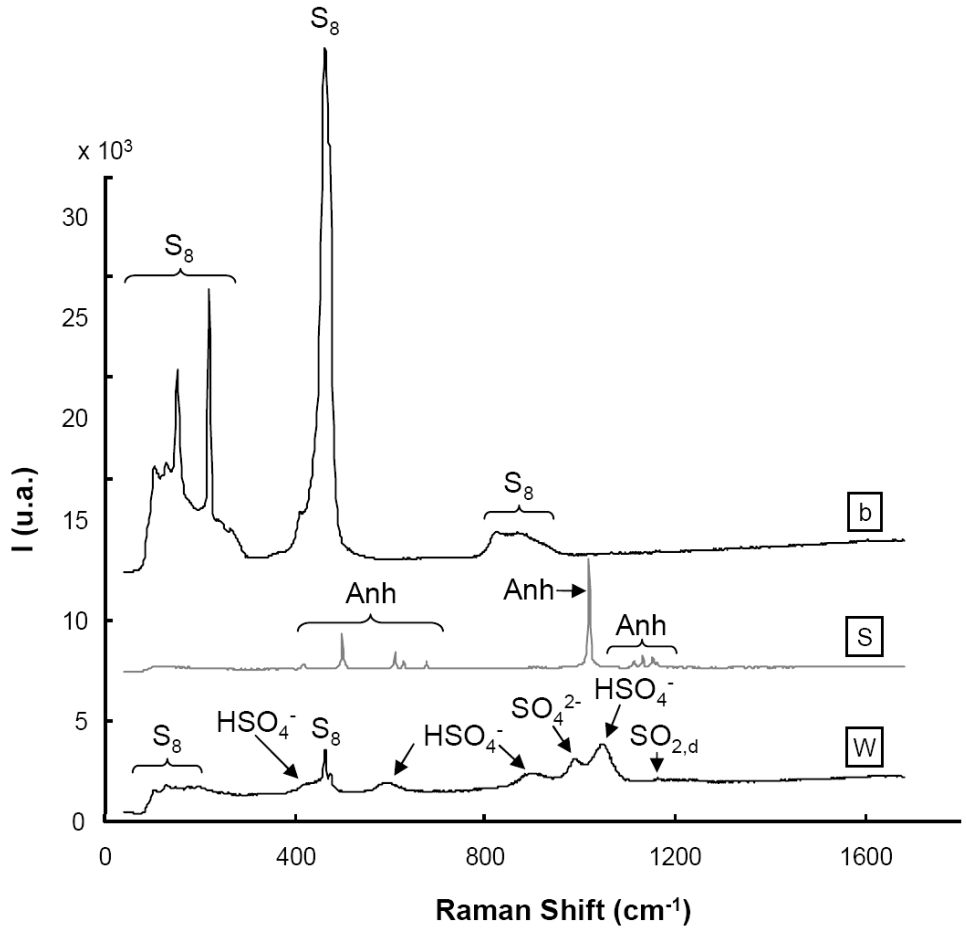


Figure 64 : Spectre Raman des phases contenues dans l'inclusion I de la Figure 63. (b) bulle de soufre, (S) cristal d'anhydrite, (W) phase aqueuse. La phase aqueuse montre une forte présence des ions bisulfates, indiquant un pH très bas. Du SO_2 en phase dissoute est détecté. Le signal du soufre natif (S_8) est dû à la proximité des bulles de soufre.

V.3.2.c.ii. Solides

Dans la capsule 1, la calcite est toujours présente en fin d'expérimentation, mais elle montre un faciès de dissolution net : sous microscopie optique (Figure 65), on observe que le cristal a diminué de taille et que ses angles ont été arrondis. En outre, il a perdu sa transparence. Il est tapissé par des micro-paillettes blanches. Ces micro paillettes sont de même présentes sous forme libre dans la capsule et accompagnées de boules jaune-vert de 20 à 50 µm de diamètre. Dans la capsule 2, aucune trace de calcite n'est observée. Elle a été remplacée par des paillettes et des boules verdâtres similaires. Cependant, elle possède un type de solide supplémentaire présentant un faciès amorphe de même couleur que les bulles, visible en Figure 65.

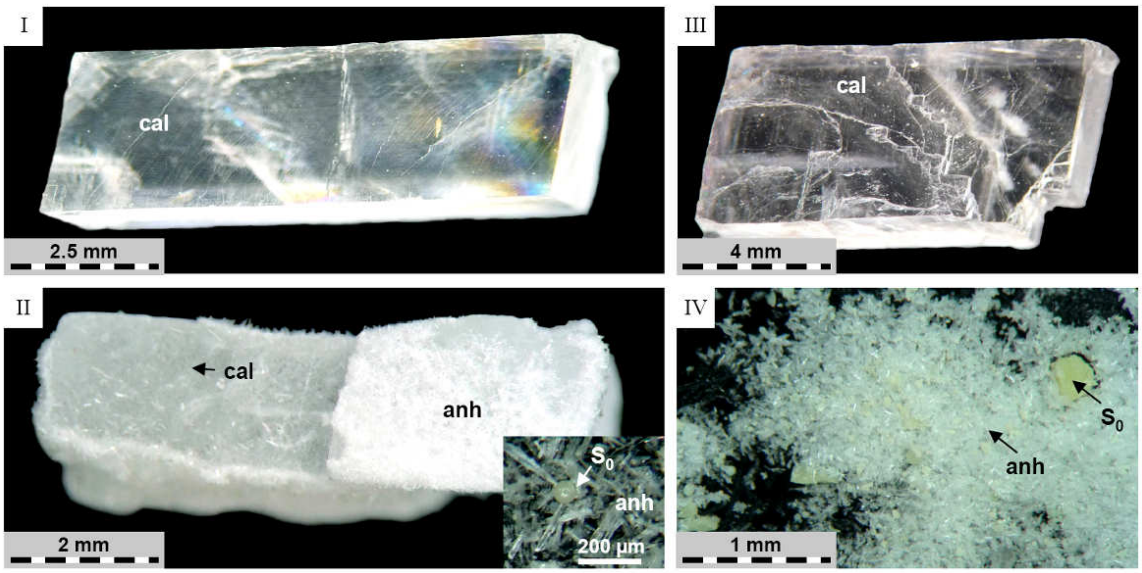


Figure 65 : Echantillons de calcite avant et après expérimentation en présence de SO_2 et d'eau. (I) et (III) calcites de départ, (II) calcite correspondant à la capsule 1 après expérimentation, (IV) calcite correspondant à la capsule 2 après expérimentation. (cal) calcite, (anh) anhydrite, (S_0) soufre natif.

L'analyse en MEB-EDS révèle la composition de ces nouveaux solides : les paillettes correspondent à de l'anhydrite ($CaSO_4$) et les bulles de matière amorphe verdâtres sont du soufre natif. Dans le cas de la capsule 1 (faible proportion de SO_2), l'anhydrite s'est développée selon un faciès aciculaire en surface du cristal de calcite partiellement dissous (Figure 66). La taille des cristaux varie de 30 à 200µm. La calcite est visible lorsqu'on décolle les cristaux par les zones de clivages (Figure 66 I). Les bulles de soufre présentent quant à elles une surface presque lisse (Figure 66 II). L'anhydrite issue de la capsule 2 (forte proportion de SO_2) montre des cristaux plus massifs et beaucoup moins aciculaires. De même, les bulles de soufre sont formées de microcristaux mal cristallisés, noyés dans une phase de soufre vitrifiée (Figure 66 III). Les morceaux de soufre non sphériques peuvent atteindre 1 cm et ne présentent pas de cristallisation (Figure 66 IV). On observe des grains d'anhydrite à l'intérieur. Il semble donc que cette partie du soufre a été liquide dans les conditions d'expérience et qu'elle s'est solidifiée très rapidement, piégeant ainsi les cristaux d'anhydrite qui baignaient dedans.

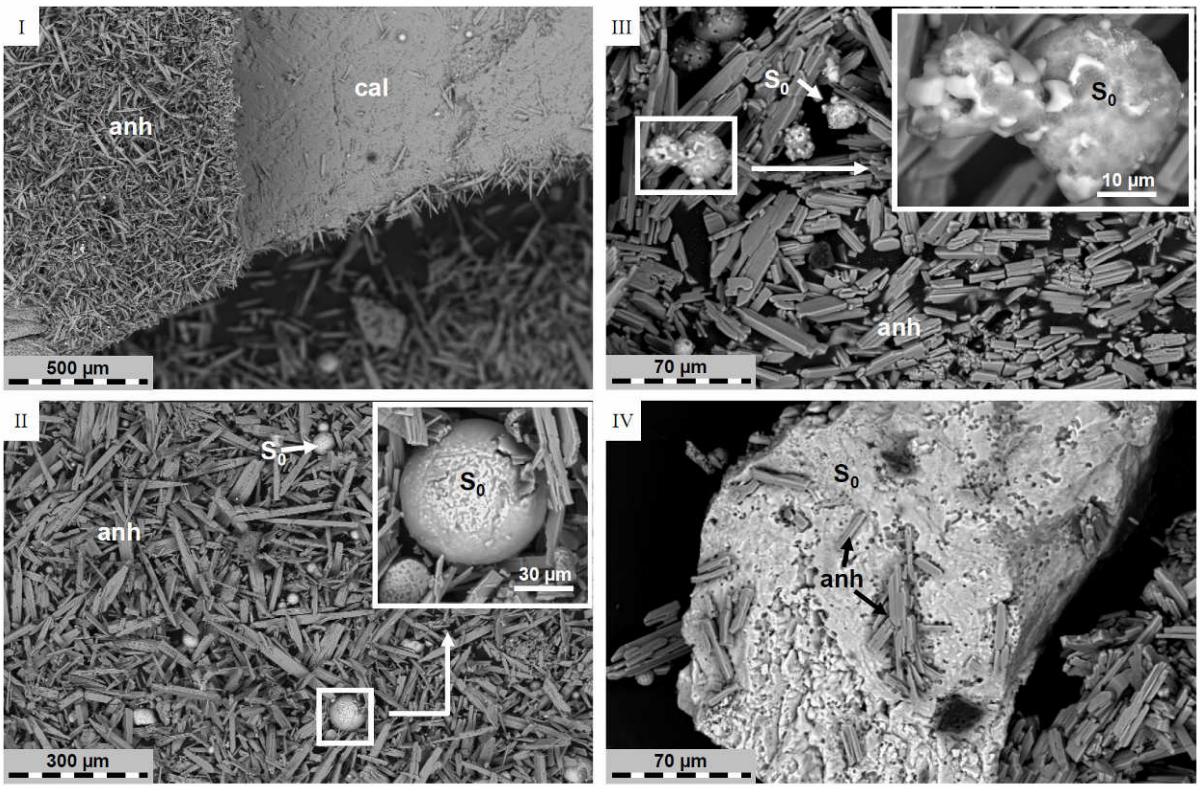


Figure 66 : Images MEB en électrons rétrodiffusées des solides issus des capsules 1 et 2 contenant de la calcite, du SO_2 et une phase aqueuse salée. (I) calcite en fin d'expérimentation 1, (II) phases solides associées à la calcite dans la capsule 1, (III) solides en fin d'expérimentation 2, (IV) zoom sur une particule de soufre natif de la capsule 2. (anh) anhydrite, (cal) calcite, (S_0) soufre natif.

V.3.2.d. Système dolomite - pyrite – SO_2 – H_2O – NaCl

V.3.2.d.i. Gaz et phase aqueuse liquide

L'analyse du gaz résiduel en fin d'expérience révèle la présence de SO_2 (pic à 1150 cm^{-1}) et CO_2 gazeux (pics à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} plus les doublets associés). Le calcul de la proportion des espèces dans la phase gaz à partir des aires de pics donne un mélange final à 73,7% de CO_2 et 26,3% de SO_2.

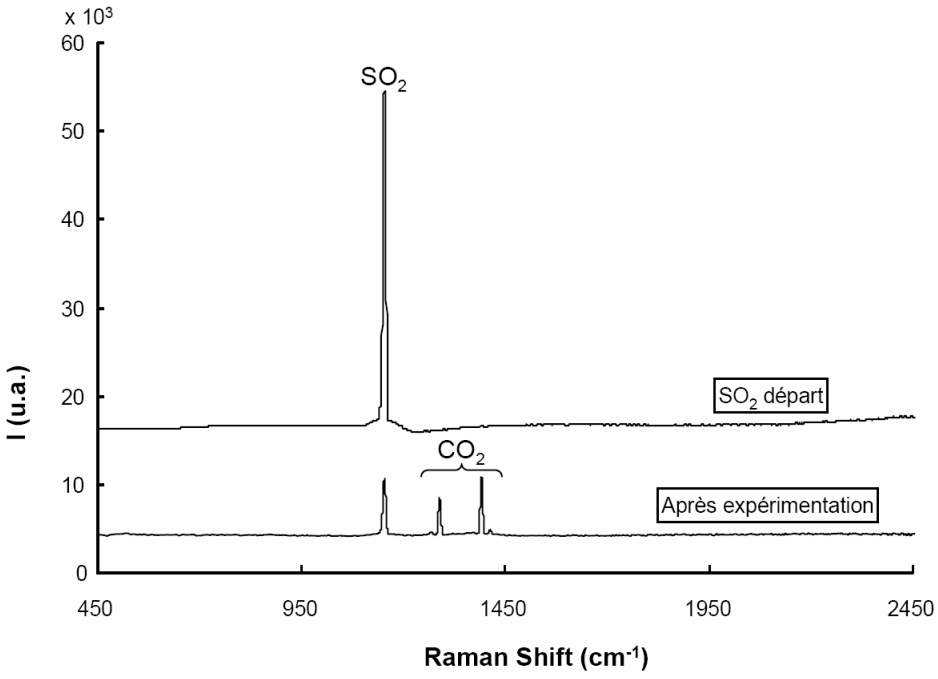


Figure 67 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant le système dolomite-pyrite-SO_2-H_2O-NaCl. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la calcite avec le SO_2.

Aucune phase aqueuse n'a pu être récupérée en fin d'expérimentation au SO_2. La seule eau présente correspondait à un film recouvrant les solides en fond de capsule. Néanmoins, la phase aqueuse a été analysée par microspectrométrie Raman sur les inclusions fluides synthétiques du quartz ajouté dans la capsule. Les inclusions remplies pendant l'expérience montrent des similitudes : elles possèdent toutes une ou plusieurs bulles et une phase aqueuse. Le rapport volumique liquide / bulle semble être constant au vu des observations en microscopie optique (Figure 68). Un solide est quelquefois présent dans les inclusions. Les inclusions ne présentent pas de changement flagrant lors du chauffage du quartz jusqu'à température expérimentale (150°C). Les analyses Raman sont donc réalisées à température ambiante.

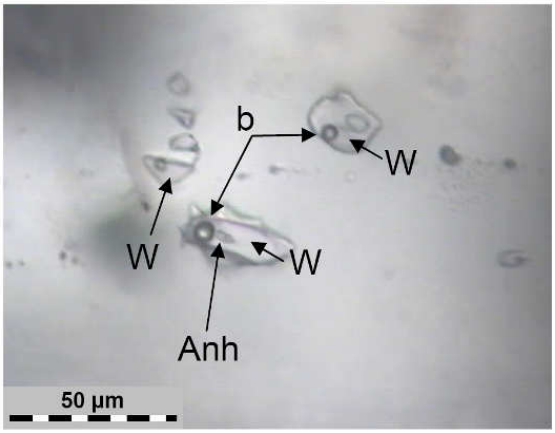


Figure 68 : Inclusions fluides synthétiques formées dans le quartz décrépité présent dans la capsule, durant l'expérimentation concernant la réactivité de l'assemblage dolomite + pyrite et SO_2 en milieu aqueux. Les inclusions se sont remplies dans les conditions de l'expérience (150°C et 100 bar). (b) "bulle de soufre natif", (anh) cristal d'anhydrite, (w) phase aqueuse liquide.

Les spectres obtenus pour chaque phase permettent de définir les espèces en présence (Figure 69). Les bulles correspondent au soufre natif. La phase aqueuse présente un spectre similaire à celui observé dans les inclusions synthétiques des systèmes H_2O-SO_2-NaCl et Calcite-H_2O-SO_2-NaCl. Elle contient des ions SO_4^{2-} (450 et 983 cm^{-1}) et HSO_4^- (420, 595, 885, 1050 et 1340 cm^{-1}). L'espèce SO_2 en forme dissoute (1151 cm^{-1}) est détectée mais semble être en très faible proportion par rapport aux sulfates. Au vu de l'intensité des pics, les ions bisulfates sont plus concentrés que les ions sulfates. Ceci indique un pH autour de 0 (Kruus et al., 1985).

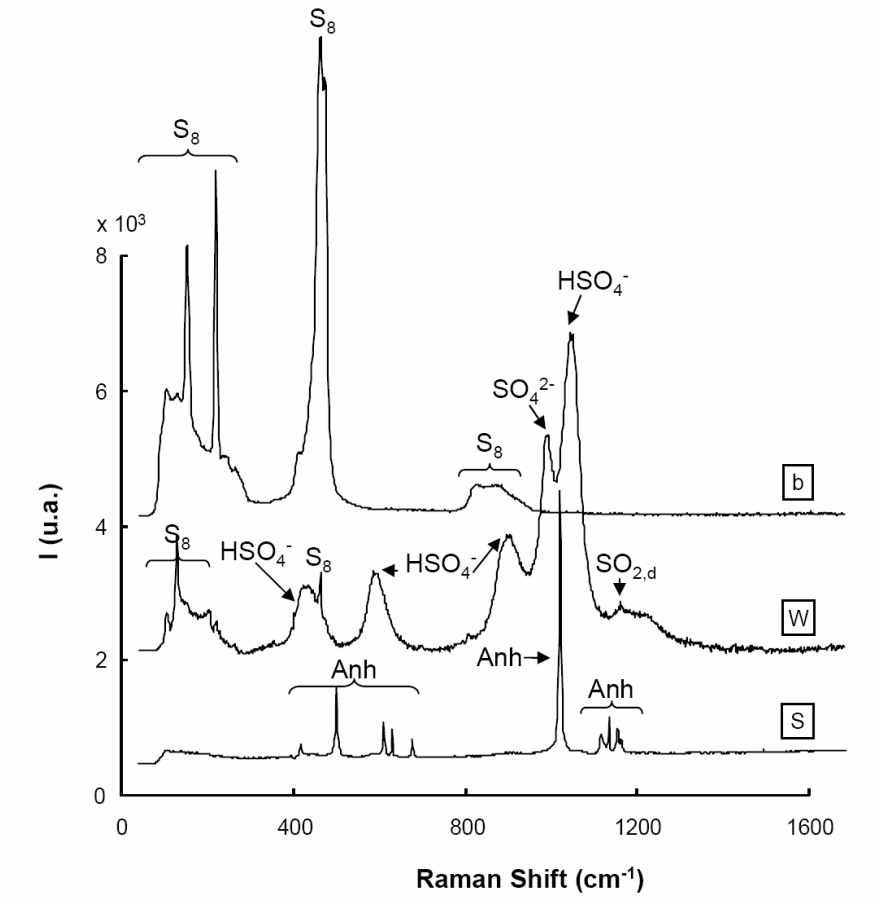


Figure 69 : Spectre Raman des phases contenues dans l'inclusion du bas de la Figure 68. (b) bulle de soufre, (S) cristal d'anhydrite, (W) phase aqueuse. La phase aqueuse montre une forte présence des ions bisulfates, indiquant un pH très bas. Du SO_2 en phase dissoute est détecté, mais en très faibles proportions par rapport aux sulfates. Le signal du soufre natif (S_8) dans la phase aqueuse est dû à la proximité des bulles de soufre.

V.3.2.d.ii. Solides

L'échantillon témoin vieilli sous atmosphère d'azote ne présente pas de réactivité observable : les microcristaux de dolomite et pyrite sont toujours présents en fin d'expérience.

Concernant l'expérience au SO_2, les phases solides récupérées en fin d'expérimentation sont différentes des phases minéralogiques initiales. Une observation sous loupe binoculaire (Figure 70) montre que la dolomite et la pyrite initiale ont laissé place à des paillettes translucides et des blocs massifs jaune-vert.

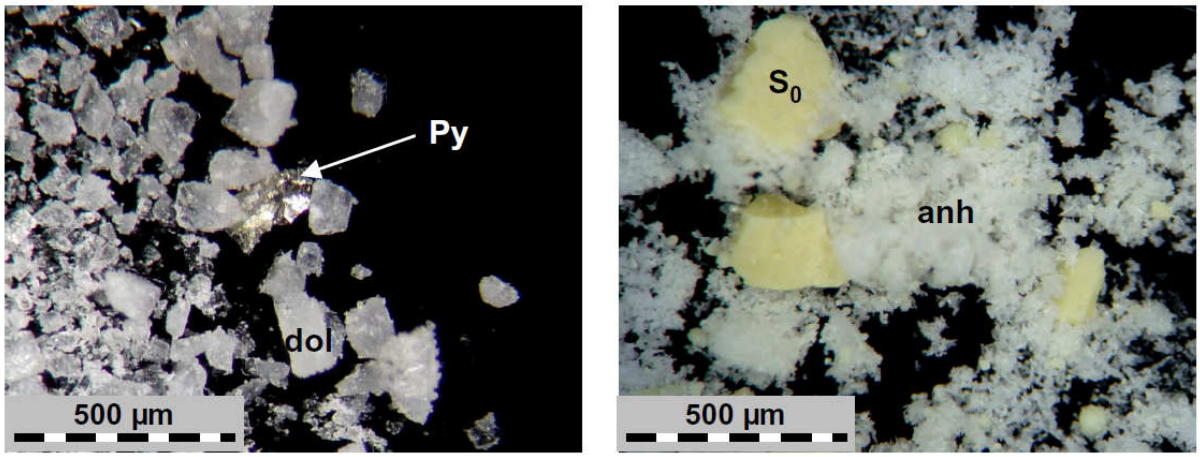


Figure 70 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique dolomite + pyrite avant et après expérimentation. La poudre minérale a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de dioxyde de soufre. (anh) anhydrite, (dol) dolomite, (Py) pyrite, (S_0) soufre natif.

L'analyse en microscopie électronique de ces phases révèle qu'il s'agit de soufre natif et d'anhydrite, comme observé pour la calcite seule. Le soufre est aussi présent sous forme de bulles vitrifiées, comme observé dans les inclusions fluides synthétiques (Figure 71). Ces deux phases minéralogiques, dont la taille varie de 20 µm à 200 µm, représentent la majeure partie de la phase solide issue de l'expérimentation.

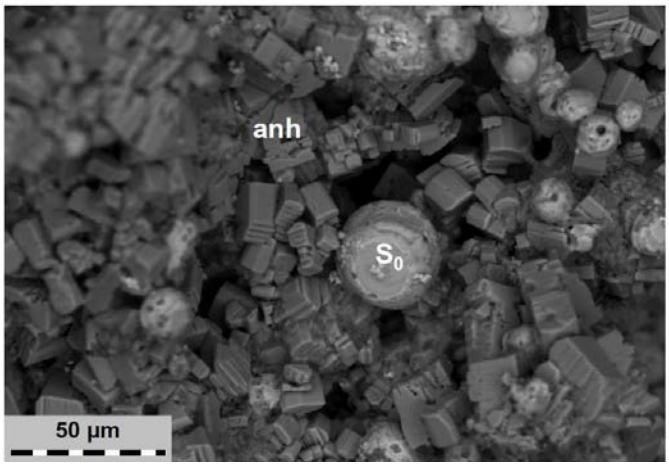


Figure 71 : Image BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de dioxyde de soufre. L'anhydrite (anh) et le soufre natif (S_0) représentent la majeure partie de la phase solide.

Il a été possible de détecter une autre phase en procédant à des analyses EDS sur de zones complètes (200 µm × 200 µm puis 100 µm × 100 µm). Une cartographie de répartition élémentaire par imagerie X a été réalisée sur les éléments décelés (Mg, Ca, S et O - Figure 72). L'image BSE de la zone a ensuite subi un traitement d'images afin de faire ressortir les

formes solides associées aux éléments selon la méthode décrite dans le protocole expérimental (chapitre IV). On constate que la phase correspond à un sulfate de magnésium ($MgSO_4$) toujours associé au soufre natif ou à l'anhydrite. Néanmoins, cette phase est très minoritaire et possède des formes typiques d'une cristallisation par assèchement (fleurs minéralogiques). Il est donc fort probable qu'elle ait précipité lors du séchage de l'échantillon sous hotte après la phase expérimentale.

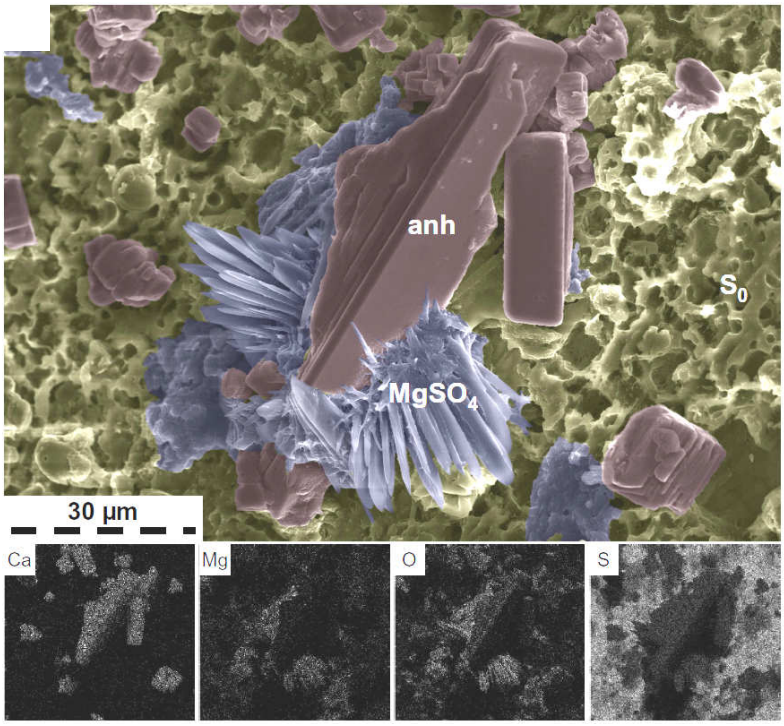


Figure 72 : Image en MEB BSE traitée sous Photoshop à partir de cartographies élémentaires X. les images (Ca, Mg, O, S) correspondent aux cartographies élémentaires utilisées pour la colorisation de l'image (I). (anh) anhydrite, (S_0) soufre natif.

V.3.2.e. Système Calcite – muscovite – SO_2 – H_2O – NaCl

V.3.2.e.i. Gaz et phase aqueuse liquide

L'analyse du gaz résiduel en fin d'expérimentation révèle la présence de CO_2 gazeux (pics à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} plus les doublets associés), comme constaté dans les autres expériences mettant en relation SO_2 pur et carbonates. Le SO_2 est toujours présent (pics à 1151 et à 519 cm^{-1}). Le calcul de la proportion des espèces dans la phase gaz à partir des aires de pics donne un mélange final à 34,2 mole % de CO_2 et 65,8 mole % de SO_2.

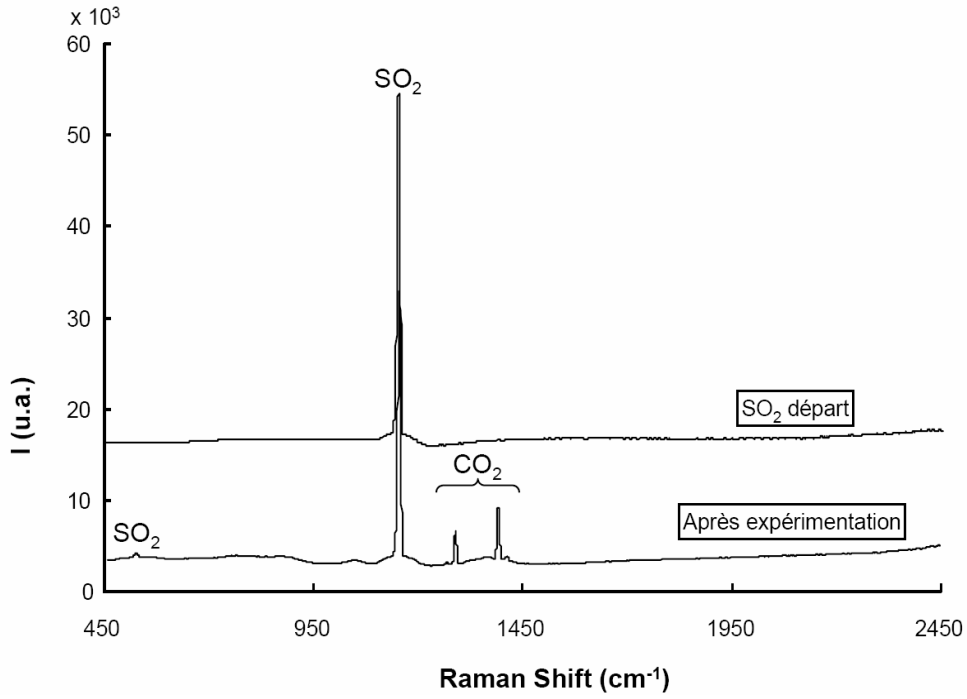


Figure 73 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation avec le dioxyde de soufre. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de l'expérimentation.

La phase aqueuse prélevée en fin d'expérience (Tableau 29) montre une molarité en sulfates très élevée (proche de 3 mol/l). Excepté le sodium, et le silicium, les autres éléments constitutifs des minéraux initialement présents sont sept à vingt fois plus concentrés que dans l'expérience témoin. Le sodium quant à lui est deux fois plus concentré dans l'expérience témoin, mais reste néanmoins inférieur à la quantité initiale ajoutée à l'eau (0.4 mol/l). Le silicium est constant à 2,1 10^{-3} mol/l quelle que soit l'expérimentation.

		Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	SO_4^{2-}
Résultats expérimentaux	**SO_2**	2.1 10^{-2}	4.1 10^{-2}	4.3 10^{-3}	2.9 10^{-3}	1.1 10^{-2}	8.6 10^{-2}	6.9 10^{-2}	2.6
	N_2	2.1 10^{-2}	1.7 10^{-3}	3.0 10^{-4}	0.0	1.5 10^{-3}	1.7 10^{-1}	4.0 10^{-3}	0.0

Tableau 29 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin, (SO_2) expérience roche, SO_2 et eau salée. Le silicium est constant quelle que soit l'expérimentation. Les autres éléments, excepté le sodium, sont sept à vingt fois plus concentrés dans l'expérience avec le SO_2 pur que dans l'expérience témoin. Les analyses sont effectuées par ICP.

Les inclusions fluides synthétiques analysées dans le quartz après expérimentation sont de deux types (Figure 74) : des inclusions contenant une phase aqueuse et une ou plusieurs bulles de soufre reconnue par analyse Raman (Figure 75), et des inclusions contenant une phase aqueuse, une phase gaz et une ou plusieurs bulles de soufre. Dans chacun de ces groupes d'inclusions fluides, il est possible de trouver parfois un solide.

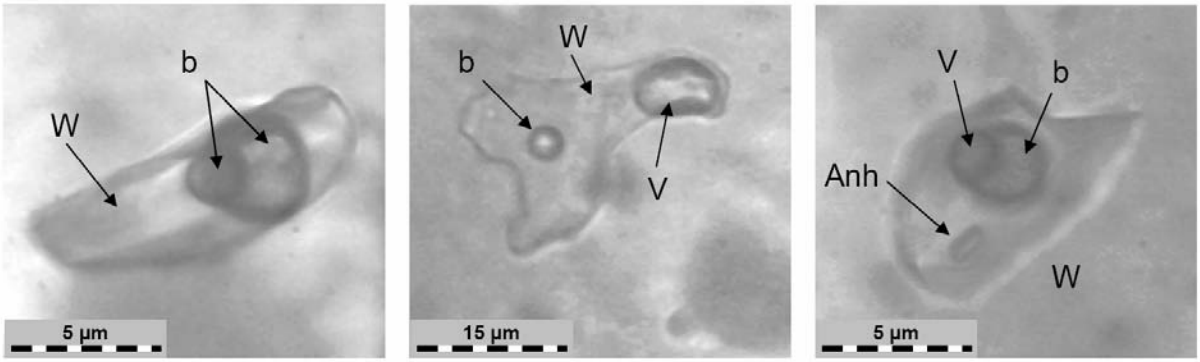


Figure 74 : Inclusions fluides synthétiques formées lors de l'expérimentation concernant l'assemblage synthétique calcite + muscovite en milieu SO_2 pur et eau salée. (Anh) cristal d'anhydrite, (b) bulle de soufre, (V) phase vapeur, (W) phase aqueuse.

Chacune des phases a été analysée en microscopie Raman. La phase vapeur contient à la fois du CO_2 et du SO_2. Le signal est peu intense, indiquant une très faible densité du gaz. La phase aqueuse présente une fois de plus un spectre similaire à celui observé dans les inclusions synthétiques du système H_2O-SO_2-NaCl. Elle contient des ions SO_4^{2-} (983 cm^{-1}) et HSO_4^- (595, 885 et 1050 cm^{-1}) ainsi que l'espèce SO_2 en forme dissoute (1151 cm^{-1}). Au vu de l'intensité des pics, les ions bisulfates sont plus concentrés que les ions sulfates. Ceci indique un pH autour de 0 (Kruus et al., 1985).

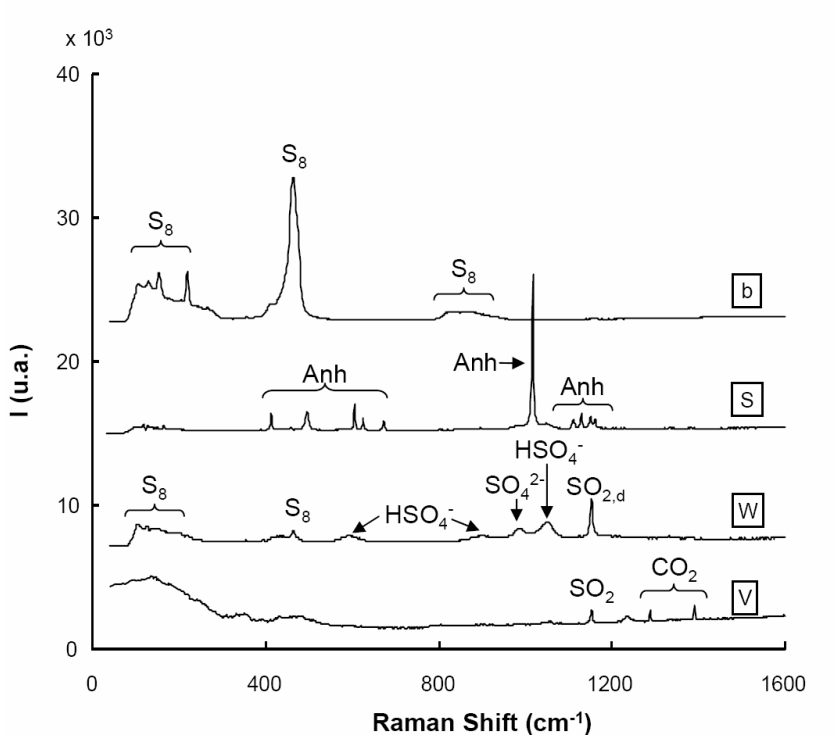


Figure 75 : Spectre Raman de chaque phase contenue dans les inclusions fluides présentées en Figure 74. (b) "bulle" de soufre (S_8), (S) cristal d'anhydrite (Anh), (w) phase aqueuse liquide, (v) phase vapeur.

V.3.2.e.ii. Solides

L'expérience témoin (sous atmosphère d'azote) ne présente aucune différence observable sous microscopie optique par rapport à l'échantillon solide de départ. La calcite et la muscovite sont toujours présentes. Concernant l'expérience au SO_2, les phases minérales initiales ne sont pas décelables sous microscopie optique, ni par analyse DRX. Seuls le soufre, l'anhydrite et la silice sont détectés.

L'échantillon solide final est composé de boules et de solides amorphes verdâtres mélangés à des baguettes blanches translucides (Figure 76).

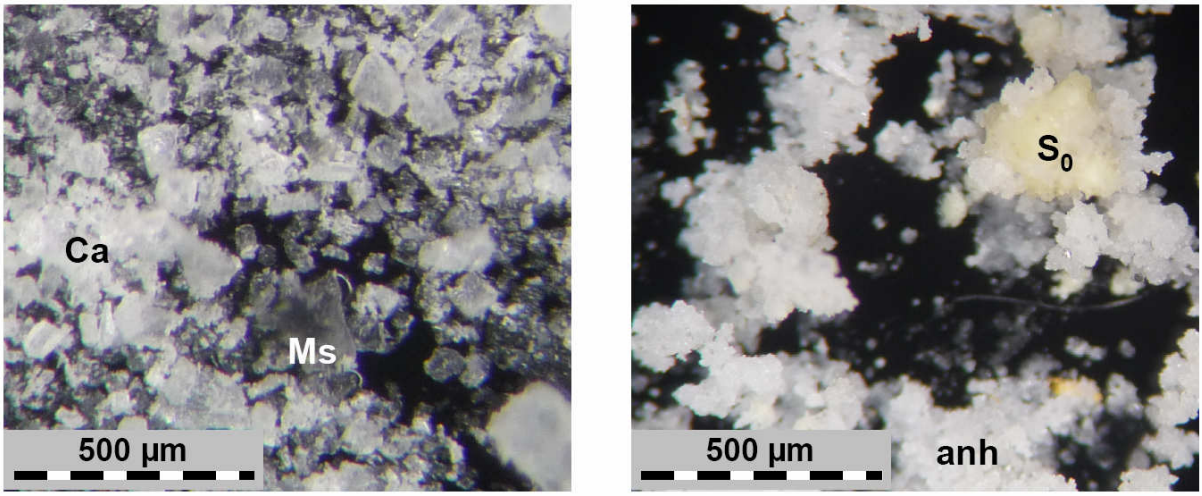


Figure 76 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant et après expérimentation. La poudre minéralogique a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de dioxyde de soufre. (anh) anhydrite, (Ca) calcite, (Ms) muscovite, (S_0) soufre natif.

L'analyse en microscopie électronique révèle qu'il s'agit de soufre et d'anhydrite, comme observé pour le mélange dolomite + pyrite (Figure 77). Le soufre est présent sous ses deux formes déjà observées dans les autres expériences concernant le SO_2 pur, à savoir sous forme de boules ou de solides amorphe de taille millimétrique. L'anhydrite est facilement reconnaissable car elle a pu pousser de façon automorphe sous forme de baguettes caractéristiques. En outre, ces minéraux sont accompagnés par des phases plus ou moins amorphes où sont mélangées à de la silice, associée à différents éléments tels que le soufre, l'aluminium ou le calcium à et des phases semblant être des reliquats des muscovites de départ.

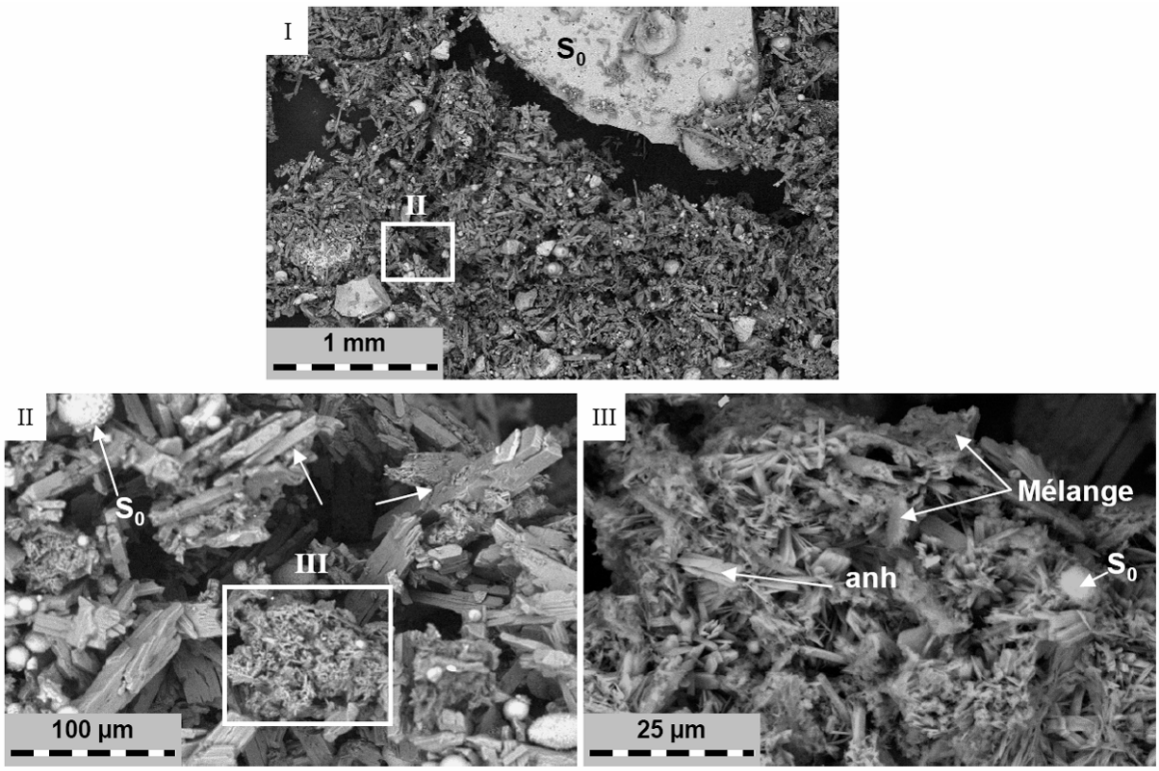


Figure 77 : Images BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique calcite + muscovite sous atmosphère de dioxyde de soufre. L'anhydrite (anh) et le soufre natif (S_0) représentent la majeure partie de la phase solide. Cependant, on peut trouver des solides mal définis où sont mélangés les éléments S, Si, Al, Ca et K.

Ces solides mal définis ont été analysés en MET après avoir été dilués dans l'éthanol et dispersés aux ultrasons pendant 1 minute à température ambiante. Dans le cas de l'échantillon témoin les muscovites montrent une composition constante en silicium, aluminium et fer (Tableau 30). Le potassium varie à l'inverse du sodium et du calcium, laissant penser à des substitutions potassium-sodium et dans un moindre degré potassium-calcium. Dans le cas du SO_2 pur, les muscovites se font très rares, et la phase majoritaire correspond à l'analyse n°3 du Tableau 30 dévoilant une silice amorphe ayant incorporé du soufre, du sodium, du calcium, de l'aluminium et du fer. Les quelques cristaux silico-alumineux encore présents ont quasiment tous incorporé du soufre et montrent une variabilité dans la quantité de silicium et d'aluminium (augmentation de la quantité de silicium et baisse de la proportion en aluminium), s'éloignant ainsi de la composition initiale de la muscovite.

	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O	S
N_2	**1**	15,44	14,52	0,99	0,04	3,97	0,26	0,06	64,73	0
	2	17,32	16,41	1,13	0	4,6	0,5	0,24	59,79	0
	3	15,88	15,08	0,96	0	4,85	0,25	0,08	62,9	0
	4	15,59	14,7	1,05	0	4,85	0,34	0,04	63,43	0
	5	17,96	16,95	1,16	0	4,99	0,49	0,25	58,2	0
	6	18,08	16,54	0,88	0	4,89	0,51	0,3	58,81	0
	7	16,08	14,41	0,91	0	4,56	0,38	0,08	63,58	0
	8	15,61	15,13	0,9	0	4,48	0,14	0,13	63,61	0
	9	16,22	15,52	0,58	0,01	4,22	0,12	0,02	63,32	0
	10	15,72	14,87	0,94	0	4,69	0,15	0,09	63,54	0
	Moyenne	**16,39**	**15,41**	**0,95**	**0,01**	**4,61**	**0,31**	**0,13**	**62,19**	**0**
	Médianne	**15,98**	**15,11**	**0,95**	**0,00**	**4,65**	**0,30**	**0,09**	**63,38**	**0**
	Ecart type	**1,01**	**0,91**	**0,16**	**0,01**	**0,32**	**0,15**	**0,10**	**2,32**	**0**
SO_2	**1**	18,15	14,24	1,07	0	4,47	0,04	0	62,02	0
	2	18,93	11,55	1,07	0,86	3,42	0,06	0,2	62,93	0,99
	3	31,82	0,07	0,03	0	0	0,19	0,01	66,64	1,22
	4	17,18	16,17	1,07	0	5,74	0,12	0	59,4	0,32
	5	16,09	14,72	0,91	0	4,75	0	0	63,53	0
	6	15,23	14,26	0,88	0	4,45	0,11	0	65,05	0,03
	7	15,09	14,34	0,89	0	4,58	0,29	1,2	62,57	1,05
	Moyenne	**18,93**	**12,19**	**0,85**	**0,12**	**3,92**	**0,12**	**0,20**	**63,16**	**0,52**
	Médianne	**17,18**	**14,26**	**0,91**	**0,00**	**4,47**	**0,11**	**0,00**	**62,93**	**0,32**
	Ecart type	**5,86**	**5,52**	**0,37**	**0,33**	**1,85**	**0,10**	**0,45**	**2,30**	**0,55**

Tableau 30 : Analyses MET sur les muscovites de l'échantillon témoin et les minéraux silico-alumineux de l'expérience avec SO_2 pur.

V.3.2.f. Système roche réservoir – SO_2 – H_2O – NaCl.

V.3.2.f.i. Gaz et phase aqueuse liquide

Le CO_2 est de nouveau détecté dans le gaz (pics à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} plus les doublets associés), comme constaté dans les autres expériences de même type. Absent initialement, il a été produit durant l'expérience par réactivité de la roche avec le SO_2 toujours présent lors de l'ouverture de la capsule en or (1151 cm^{-1}). Le calcul de la proportion des espèces dans la phase gaz à partir des aires de pics donne un mélange final à 61,5 mole % de CO_2 et 38,5 mole % de SO_2 (Figure 78).

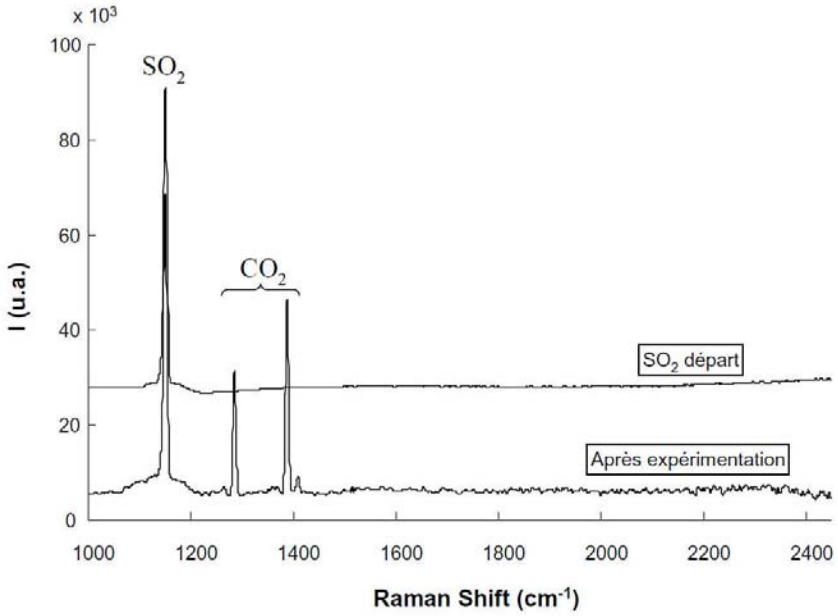


Figure 78 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant le système roche réservoir – SO_2 en présence d'eau salée. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la roche avec le SO_2.

La composition de la phase aqueuse diffère beaucoup de la composition de l'eau issue de l'expérience témoin (Tableau 31). La majorité des éléments y sont plus concentrés, dans des ordres de grandeur différents : le potassium, le sodium et l'aluminium présentent des concentrations deux à dix fois plus élevées, alors que le reste des éléments montre des valeurs 20 à 100 voire 2000 fois plus élevées pour les sulfates. Seul le silicium semble rester constant autour de 2 à 3 10^{-2} mol/l. Il est en outre intéressant de noter que le magnésium a une concentration de même ordre que celles des sulfates.

		Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba	Sr
résultats expérimentaux	N_2	4,3 10^{-1}	6,1 10^{-3}	0	1,2 10^{-3}	4,2 10^{-4}	2,8 10^{-2}	1,5 10^{-3}	1,6 10^{-3}	1,3 10^{-5}	1,1E^{-10}
	SO_2	8,5 10^{-1}	6,4 10^{-2}	1,2	3,1	1,4 10^{-2}	1,8 10^{-2}	7,3 10^{-3}	2,8 10^{-3}	2,0 10^{-6}	1,5 10^{-4}

Tableau 31 : Molarité (mol/l) des éléments dissous dans la phase aqueuse prélevée après l'expérimentation concernant la roche réservoir sous atmosphère de SO_2 et en présence d'eau salée.

L'étude des inclusions fluides synthétiques complète les analyses de la phase aqueuse. Les inclusions présentent toutes une phase aqueuse, complétée d'une ou plusieurs bulles de soufre natif. Le rapport volumique entre phase aqueuse et bulles de soufre semble rester constant, comme observé dans les précédentes expérimentations au SO_2 pur. Certaines inclusions contiennent un ou plusieurs solides (Figure 79) correspondant à l'anhydrite. La phase aqueuse présente une forte concentration en sulfates et bisulfates. Leur rapport de pic montre que le

pH est très proche de 0 voire négatif (Kruus et al., 1985). Le signal du soufre est présent sur tous les spectres du fait de sa forte présence dans l'inclusion, et donc de sa proximité avec le point d'analyse dans l'inclusion.

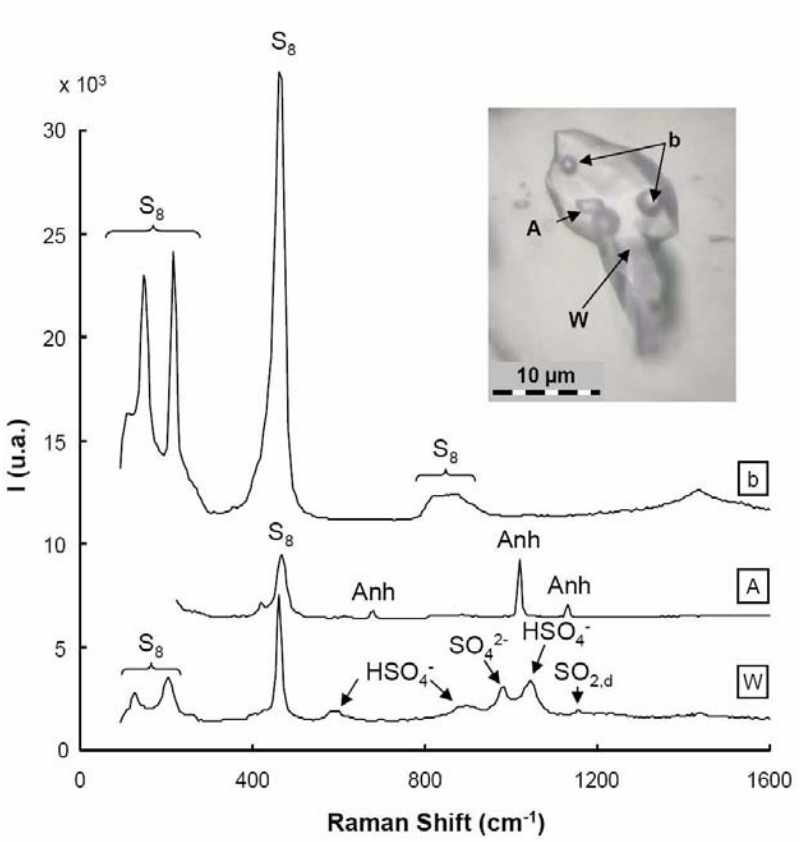


Figure 79 : image en microscopie optique d'une inclusion fluide synthétique et spectres Raman issus de l'analyse de ses phases. L'inclusion contient des bulles (b) de soufre natif (S_8), une phase aqueuse (W) riche en sulfates (SO_4^{2-} et HSO_4^-), ainsi qu'un solide (A) correspondant à l'anhydrite (Anh). La phase aqueuse contient en outre une faible proportion de SO_2 dissous.

V.3.2.f.ii. Solides

Le bâtonnet initial de roche a complètement disparu et a été transformé en une poudre verdâtre. L'observation sous microscopie optique révèle que la poudre contient des éléments de différents types : des cristaux fibreux blancs et des morceaux massifs jaune-vert (Figure 80). Les minéraux initiaux n'ont pas été détectés après expérience

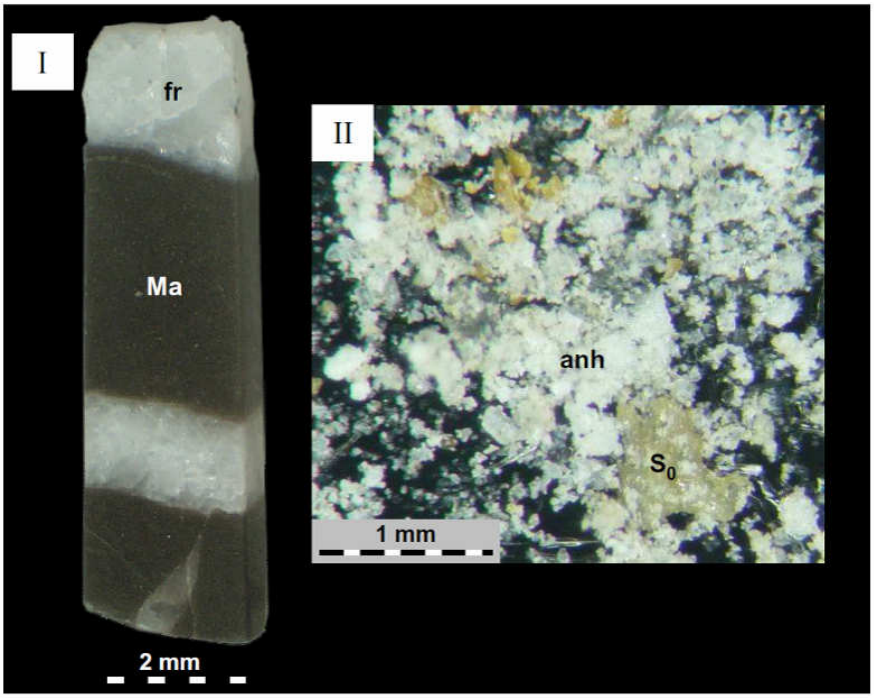


Figure 80 : Images en microscopie optique de la roche réservoir avant (I) et après (II) expérimentation. (anh) anhydrite, (fr) fracture, (Ma) matrice, (S_0) soufre natif. La roche initiale est complètement remplacée par une poudre principalement composée d'anhydrite et de soufre natif.

L'analyse en microscopie électronique (Figure 81) montre qu'il s'agit essentiellement de soufre natif et d'anhydrite associés à une phase siliceuse amorphe. Celle-ci se compose de silicium, fer et soufre ainsi que d'aluminium et potassium en moindres proportions. Elle ne présente aucune organisation privilégiée. L'anhydrite existe sous forme massive (image IV Figure 81) ou sous forme fibreuse (image III Figure 81). Le soufre présente des faciès similaires à ceux observés pour la réactivité de la calcite au SO_2 : un faciès massif amorphe de taille millimétrique à centimétrique (en fond sur l'image IV), un faciès de boule vitrifiée de taille millimétrique (image I) et un faciès de boule semi-cristallisée de taille micrométrique (image III). Plus rarement, du sulfate de magnésium associé à du sodium est décelé sous forme de fleur évaporitique.

Les carbonates ont donc été complètement dissous et les minéraux argileux ont été fortement altérés. Les quartz ainsi que la pyrite issus de la roche n'ont pas été détectés.

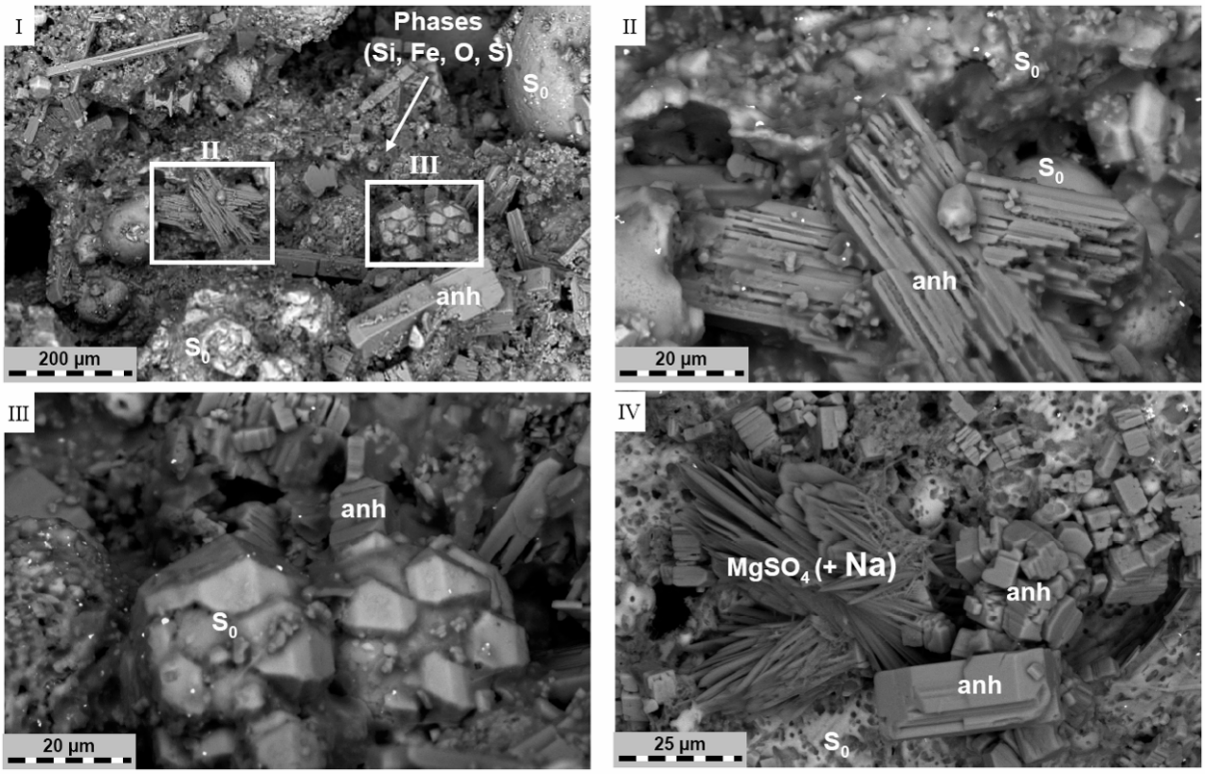


Figure 81 : Images MEB en BSE de la roche réservoir après expérimentation sous atmosphère de SO_2 en présence d'eau salée. (Anh) anhydrite, (S_0) soufre natif. La roche initiale a été complètement remplacée par l'anhydrite, le soufre et des phases riches en silice contenant du fer et du soufre, ainsi que des proportions plus faibles en aluminium et potassium. Plus rarement, il est possible de trouver du sulfate de magnésium associé à du sodium.

La réactivité des argiles a été analysée en MET, après dispersion de la poudre dans de l'éthanol. Les particules argileuses sont très rares : seulement quatre analyses révèlent la présence de minéraux de composition argileuse (Tableau 32). En outre, au vu de leur composition, ils se sont fortement enrichis en fer qui a remplacé l'aluminium et les autres éléments dans le feuillet octaédrique. Les éléments octaédriques ne sont pas les seuls affectés : le sodium interfoliaire a complètement disparu et le potassium a vu sa proportion diminuer de moitié. Seul le calcium semble ne pas avoir été modifié. De même, le silicium a diminué de 2 à 3 mole % par rapport à l'échantillon témoin de roche réservoir ayant réagi sous atmosphère d'azote dans les mêmes conditions d'expérience.

Sample	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
SO_2	**1**	16,38	5,99	13,31	0,56	1,58	0	0,1	62,06
	2	19,94	9,43	4,26	1,41	2	0	0,3	62,66
	3	16,15	4,27	15,45	0,69	0,9	0	0,12	62,41
	4	15,22	7,48	11,04	0,14	0,24	0	0,08	65,79
	Moyenne	**16,92**	**6,79**	**11,02**	**0,70**	**1,18**	**0,00**	**0,15**	**63,23**
	Médiane	**16,27**	**6,74**	**12,18**	**0,63**	**1,24**	**0,00**	**0,11**	**62,54**
	Ecart type	**2,07**	**2,19**	**4,85**	**0,53**	**0,77**	**0,00**	**0,10**	**1,72**
Témoin	**Moyenne**	**19,53**	**12,90**	**0,34**	**1,84**	**3,60**	**0,29**	**0,16**	**61,35**
	Médiane	**19,80**	**12,84**	**0,29**	**1,61**	**3,85**	**0,07**	**0,16**	**61,29**
	Ecart type	**1,88**	**1,14**	**0,24**	**1,08**	**1,21**	**0,79**	**0,09**	**2,56**

Tableau 32 : Analyse en MET des rares particules argileuses encore présentes après l'expérimentation concernant la roche réservoir sous atmosphère de SO_2 en milieux aqueux salé. Les valeurs sont exprimées en mole %.

La formule cristalline de chaque particule argileuse de la roche témoin et de l'expérience avec SO_2 a été calculée via la méthode de Harvey, (Harvey, 1943), basée sur 11 oxygènes et Fe^{3+}. Leur emplacement dans le diagramme Si versus charge interfoliaire (Figure 82) confirme les observations réalisées sur leur composition brute. Alors que l'échantillon témoin montre uniquement un vidage de l'espace interfoliaire de ses illites, l'échantillon de roche en présence de SO_2 montre des points dans le domaine des interstratifiés illite-chlorite, se rapprochant du pôle kaolinite. Ainsi, la composition moyenne mais aussi la structure interne des argiles rémanentes a été drastiquement transformée.

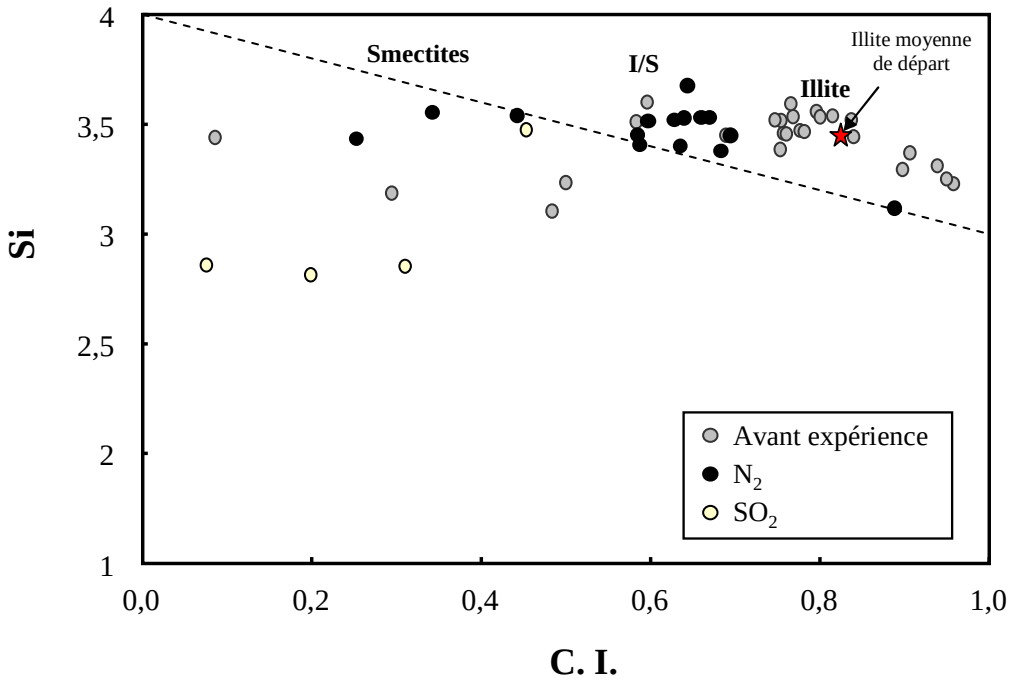


Figure 82 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche réservoir avant et après réactivité en présence de SO_2 et d'eau salée. (cercles gris) échantillon sain, (cercles noirs) échantillon témoin (azote), (cercles jaunes) échantillon après expérimentation au SO_2. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943). Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit.

V.3.2.g. Système roche couverture – SO_2 – H_2O – NaCl.

V.3.2.g.i. Gaz et phase aqueuse liquide

L'analyse Raman sur le gaz résiduel de l'expérience témoin (N_2) révèle l'azote comme unique composant. Ainsi que le montre le spectre Raman (Figure 83), le gaz en fin d'expérimentation contenant initialement le SO_2 pur se compose de deux espèces : le dioxyde de soufre (1151 cm^{-1}) et le dioxyde de carbone (pics à 1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} plus les doublets associés) généré par la réactivité de la roche. Le calcul de la proportion des espèces dans la phase gaz à partir des aires de pics donne un mélange final à 63,1 mole % de CO_2 et 36,9 mole % de SO_2.

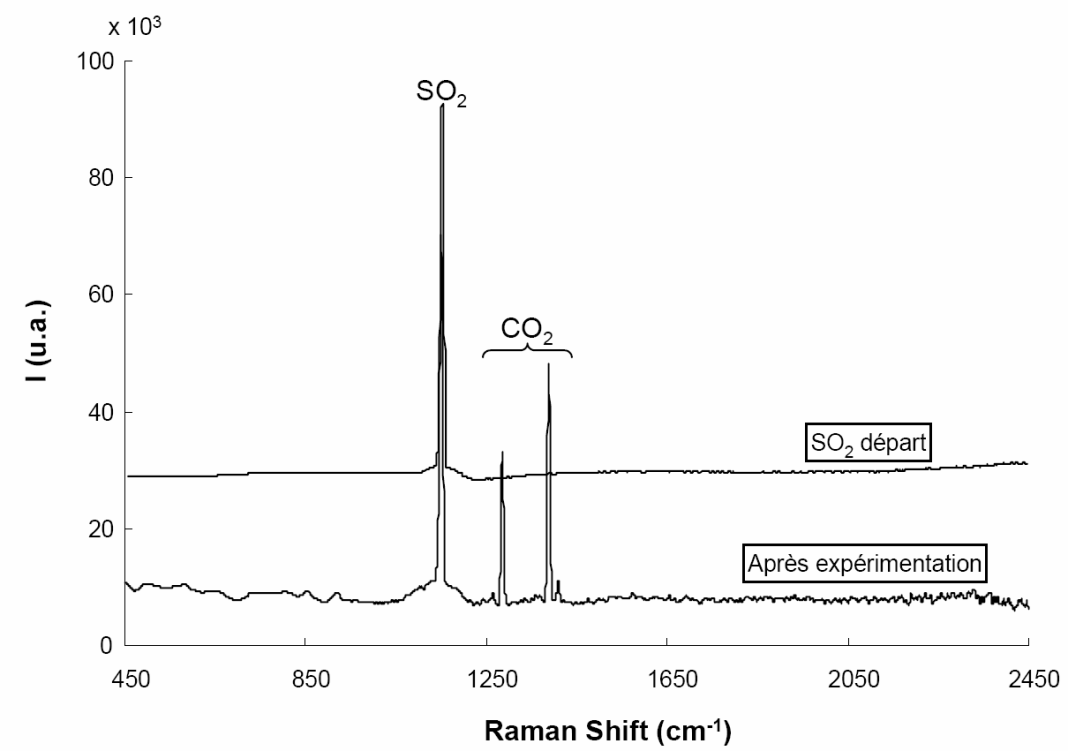


Figure 83 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant le système roche couverture – SO_2 en présence d'eau salée. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la roche avec le SO_2.

La composition de la phase aqueuse (Tableau 33) montre des teneurs très différentes de l'eau issue du témoin. Le magnésium, le fer, l'aluminium et le potassium ont des concentrations 10 à 500 fois plus élevées (voire plus pour le magnésium), indiquant une forte réactivité des minéraux argileux et carbonaté (dolomite et sidérite). Il en va de même pour le calcium mais dans une proportion moins élevée (seulement trois fois plus). Les sulfates quant à eux sont multipliés par 3000. Ceci est dû à la forte solubilisation du dioxyde de soufre dans l'eau. A l'inverse, le sodium, le silicium et le baryum ont des concentrations de 1 à 15 fois moins élevées que dans le témoin.

		Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba
résultats expérimentaux	N_2	$4{,}8\ 10^{-1}$	$5{,}0\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-5}$	$5{,}2\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-4}$	$1{,}4\ 10^{-2}$	$5{,}2\ 10^{-4}$	$7{,}8\ 10^{-4}$	$1{,}3\ 10^{-5}$
	SO_2	$9{,}3\ 10^{-2}$	$1{,}6\ 10^{-2}$	$9{,}0\ 10^{-3}$	1,4	$5{,}4\ 10^{-2}$	$8{,}4\ 10^{-3}$	$6{,}2\ 10^{-2}$	$8{,}9\ 10^{-3}$	$8{,}0\ 10^{-7}$

Tableau 33 : concentrations en mol/l des éléments présents dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation. (N_2) témoin, (SO_2) expérience de réactivité de la roche couverture face au SO_2 pur. La concentration de magnésium pour le témoin est inférieure à la limite de détection de l'appareil.

Les inclusions fluides synthétiques formées au sein du quartz décrépité présentent des faciès similaires à ce qui a été observé précédemment : une phase aqueuse dominante, avec une plusieurs bulle de soufre natif et un ou plusieurs solides (Figure 84).

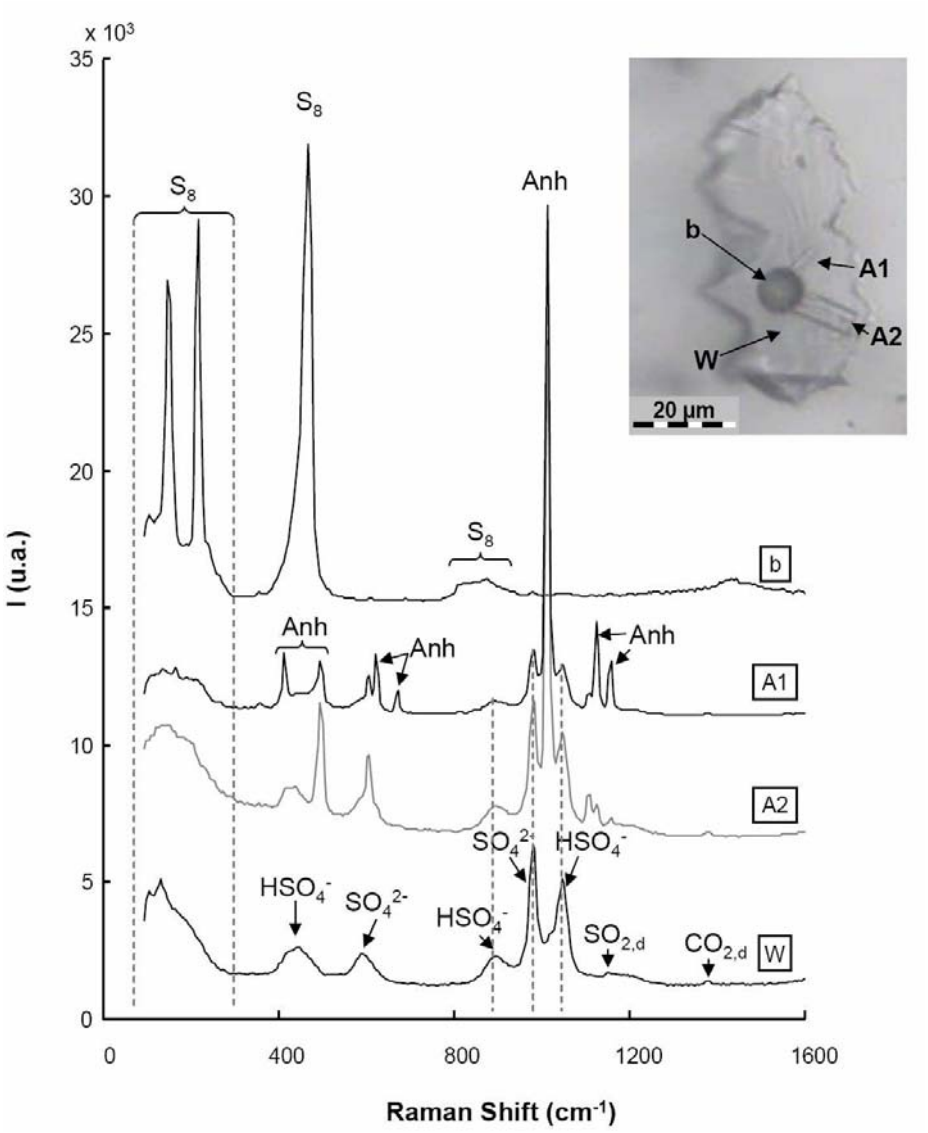


Figure 84 : spectres Raman de chacune des phases contenues dans l'inclusion fluide issue de l'expérimentation roche couverture-SO_2-eau salée. (A1, A2) cristaux d'anhydrite, (b) bulle de soufre, (w) phase aqueuse. Au vu des intensités relatives des ions sulfates et bisulfates, le pH doit être très légèrement positif tout en restant proche de 0.

Le rapport volumique soufre / eau semble une fois de plus constant. Les solides correspondent tous à l'anhydrite, malgré quelques différences dans l'intensité des pics typiques de ce minéral en microsonde Raman (spectres A1 et A2). La phase aqueuse présente les espèces classiques des sulfates : SO_4^{2-} et HSO_4^-. Cette fois-ci, l'intensité du pic principal des ions sulfates est plus élevé que celui des bisulfates, indiquant un pH très légèrement positif (<0,5 - Kruus et al., 1985). Le signal du soufre est omniprésent quel que soit le spectre.

Ceci est dû à sa forte présence dans l'inclusion, et donc de sa proximité avec le point d'analyse dans l'inclusion. Il en va de même pour les espèces sulfatées aqueuses, visibles sur les spectres des solides.

V.3.2.g.ii. Solides

Alors que l'échantillon témoin ne montre que très peu de différences avant et après expérimentation (légère coloration orangée en surface et conservation du poli), la roche issue de l'expérimentation en présence de SO_2 pur a complètement disparu et est remplacée par une poudre beige. L'observation sous microscopie électronique permet de distinguer trois types de phases en plus du quartz décrépité toujours présent (Figure 85) : des solides jaune-vert sous forme de bulles ou amorphes, des micro-baguettes blanches et une phase amorphe beige.

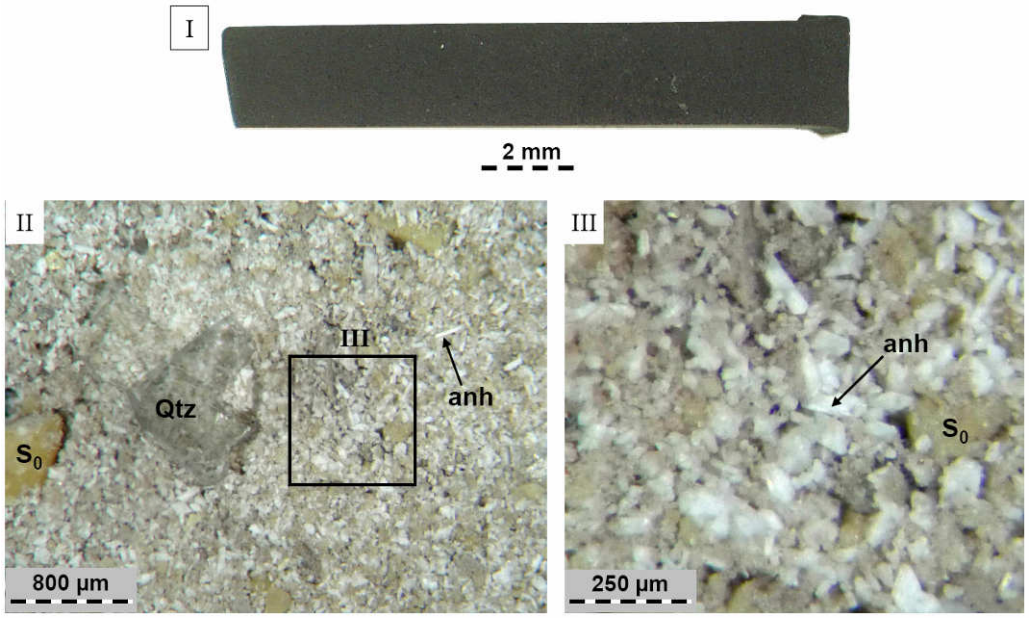


Figure 85 : Roche couverture avant et après expérimentation en présence de SO_2 et eau salée chargée à 25 g/l NaCl. (I) échantillon initial, (II) échantillon final, (III) zoom sur l'échantillon final. (anh) baguettes d'anhydrite, (Qtz) quartz, (S_0) soufre natif.

L'analyse en microscopie électronique de ces phases montre qu'il s'agit respectivement de soufre natif, d'anhydrite et d'une phase silicatée amorphe, contenant des proportions variables de fer, soufre, mais aussi d'aluminium et de sodium (Figure 86). Les cristaux d'anhydrite sont tous massifs et automorphes de taille comprise entre 20 et 300 µm. Le soufre natif est principalement représenté sous forme de billes amorphes vitrifiées ne présentant aucun début de cristallisation. Une quatrième phase correspondant à un précipité de sulfate de magnésium

associé à du sodium est décelée par l'analyse en MEB. Ce solide est toujours sous forme de fleur évaporitique et est beaucoup moins abondant que les autres minéraux.

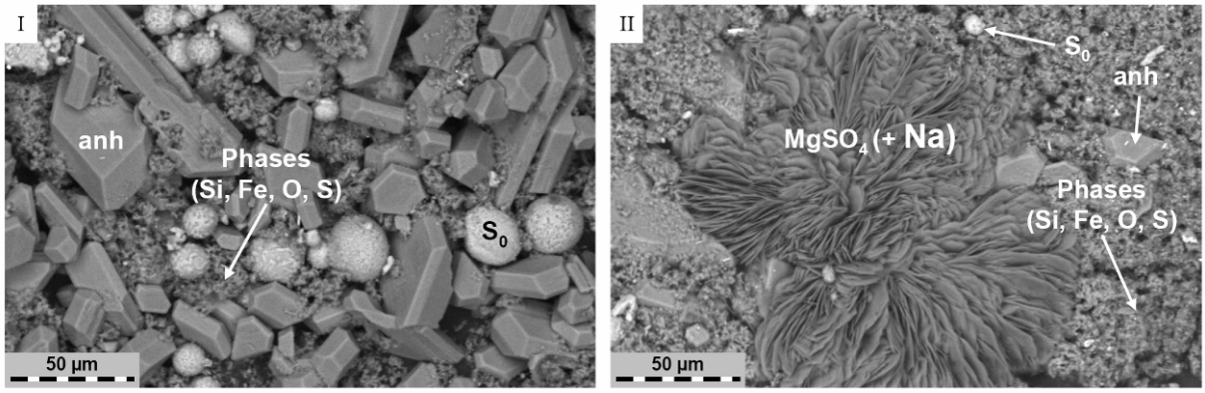


Figure 86 : images en MEB-BSE des différentes phases solides présentes dans la capsule en or en fin d'expérimentation. (I) cristaux d'anhydrite (anh) associés au soufre natif (S_0) et à une phase de silice amorphe, (II) précipité de sulfate de magnésium.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse en DRX qui ne montre que la présence de soufre, anhydrite et quartz. En outre, des particules faisant penser à des argiles ont été décelées en MET, mais aucune ne possède la composition d'une argile : elles ont perdu la majorité de leur aluminium et potassium. Elles correspondent à de la silice amorphe enrichie en soufre.

V.3.3. Discussion

Alors que les capsules-témoin présentent des réactivités très limitées, tous les minéraux excepté le quartz sont atteints par la réactivité du dioxyde de soufre. Il en résulte l'apparition de nouvelles phases comme l'anhydrite et le soufre natif. Les mécanismes sont d'abord discutés et débouchent sur l'analyse quantitative de la réactivité pour chaque expérimentation. Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont également confrontés à des simulations réalisées en reprenant les conditions de l'expérimentation.

V.3.3.a. Mécanismes réactionnels

Les réactions qui se sont produites lors des expériences présentent des mécanismes reprodutibles et complémentaires les uns des autres en fonction des phases solides en présence. Ils sont discutés dans cette partie. Les observations sur les différentes expériences montrent qu'une majeure partie du SO_2 réagit d'abord avec l'eau puis avec les solides associés par réaction acide-base, excepté pour la pyrite où les réactions d'oxydo-réduction entrent en jeu.

V.3.3.a.i. Réactivité du dioxyde de soufre avec la phase aqueuse

Le point critique du SO_2 correspond à 78 bar et 157°C. Dans les conditions expérimentales, à savoir 150°C et 100 bar, le SO_2 est donc sous une forme liquide proche de l'état supercritique lorsqu'il est seul et ne possède aucune réactivité intrinsèque. Cependant, en présence d'une phase aqueuse, il se comporte différemment : dans chaque capsule en or, la fraction molaire d'eau est comprise entre 0,6 et 0,9 et dans ces conditions le système H_2O-SO_2 est monophasique liquide indiquant que tout le SO_2 est dissous dans la phase aqueuse (Figure 87 – Van Berkum et al., 1979). Bien qu'aucune donnée thermodynamique expérimentale n'existe pour le système SO_2-H_2O-NaCl à pressions et températures élevées, les concentrations de sulfates dans la phase aqueuse de chaque expérience montrent que la plus grande partie du gaz présent s'est ionisée ou transformée (transformation supérieure à 95 mole %).

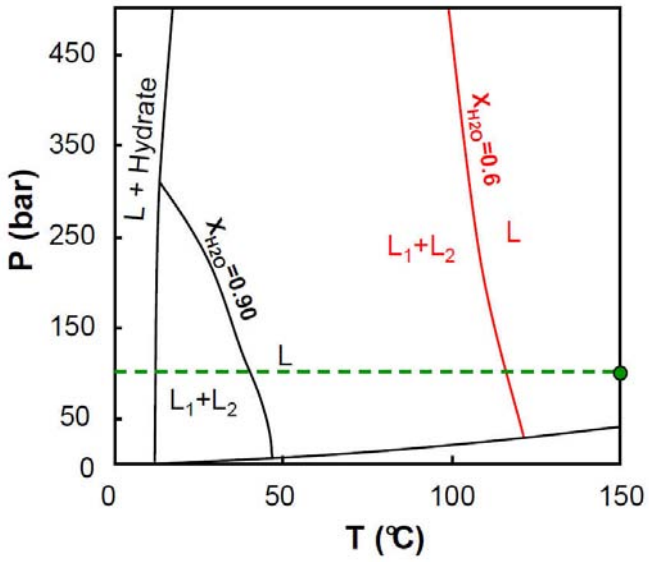


Figure 87 : Diagramme de phase P-T-x du système SO_2-H_2O adapté à partir de Van Berkum et al., 1979. (L_1) liquide à dominante H_2O, (L_2) liquide à dominante SO_2, (L) une seule phase liquide. Dans les conditions expérimentales représentées par le point vert, la proportion d'H_2O est comprise entre 0,6 et 0,9. Le système est donc monophasique liquide.

En outre, les inclusions synthétiques observées dans le quartz ne présentent aucune phase à dominante SO_2 gaz, contrairement à ce qui est classiquement observé lors d'un piégeage hétérogène d'un fluide multiphasé. Il est donc fort à raison de penser que la quantité de NaCl en phase aqueuse influe peu sur cet équilibre à 150°C et 100 bar. Ainsi, le système fluide expérimental est monophasé liquide, composé de H_2O, SO_2 et NaCl.

Dans ce cas, le système ne peut plus être considéré comme un système aqueux liquide dilué. L'activité de l'eau ne peut donc être considérée égale à 1. Le système étant complexe et mal connu, il est difficile de calculer sa valeur finale précise pour chaque expérience. Cependant, elle est l'entité principale dans la phase liquide (le rapport molaire initial H_2O/SO_2 est compris entre 3 et 10 dans les expériences), il est donc raisonnable de penser que sa valeur d'activité doit se situer entre 0,75 et 1.

A une température supérieure à 300°C, le dioxyde de soufre est stable en équilibre avec d'autres composés soufrés comme H_2S ou HSO_4^- dans des conditions de pH très bas (inférieur à 4 – Bondarenko et Gorbaty, 1997, Prokrovsky et al., 2009). A des températures inférieures, comme dans le cas des simulations expérimentales, il n'est thermodynamiquement pas stable. Ainsi, une fois passé en phase aqueuse, le gaz réagit avec l'eau pour donner différentes phases soufrées décrites par Drummond, 1984.

Lorsque la concentration de soufre aqueux est inférieure à 10^{-3} molal, le soufre natif n'est pas stable d'après les calculs issus de SUPCRT92. Le dioxyde de soufre se dismute alors en HSO_4^- et H_2S selon l'équilibre suivant :

III.3.1 $$4\ H_2O + 4\ SO_{2,aq} = 3\ HSO_4^- + H^+ + H_2S_{aq}$$

A pression et température d'expérimentation en milieu aqueux et pour des pH faibles (inférieurs à 3, selon les données expérimentales), le SO_2 ne présente pas de domaine de stabilité comme le confirme la Figure 88 : les domaines de prédominance du SO_2 par rapport aux espèces HSO_4^- et H_2S ne s'intersectent pas.

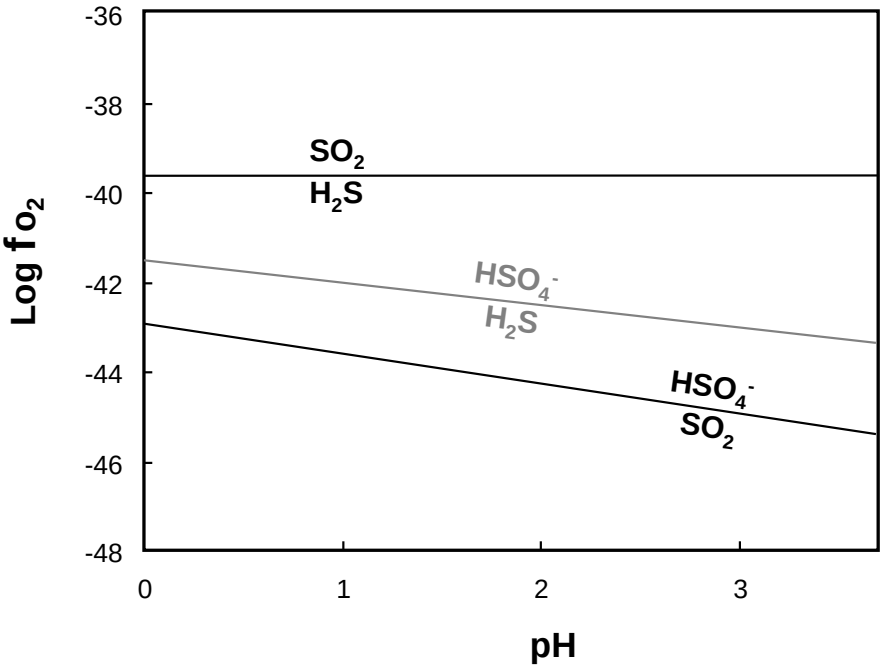


Figure 88 : Diagramme pH vs fO_2 montrant les droites d'équilibre SO_2/H_2S, HSO_4^-/H_2S, HSO_4^-/SO_2. Les équilibres ont été calculés sur SUPCRT92 pour 150°C et 100 bar. Pour chaque couple, l'espèce prédominante est écrite du côté de la droite d'équilibre qui lui correspond. Les réactions et leurs constantes sont répertoriées en annexes.

Dans les expériences, H_2S n'est détecté dans aucune phase fluide et on note la présence de soufre natif. Sa présence est due à sa stabilité dans les conditions expérimentales : la totalité des espèces aqueuses soufrées représente initialement des concentrations allant de 1 molal (expérience calcite - faible proportion de SO_2) à 10 molal (roches naturelles). Dans ces conditions le soufre natif possède un vaste domaine de stabilité à faible pH (Figure 89), expliquant sa prédominance par rapport à l'H_2S dans les expériences.

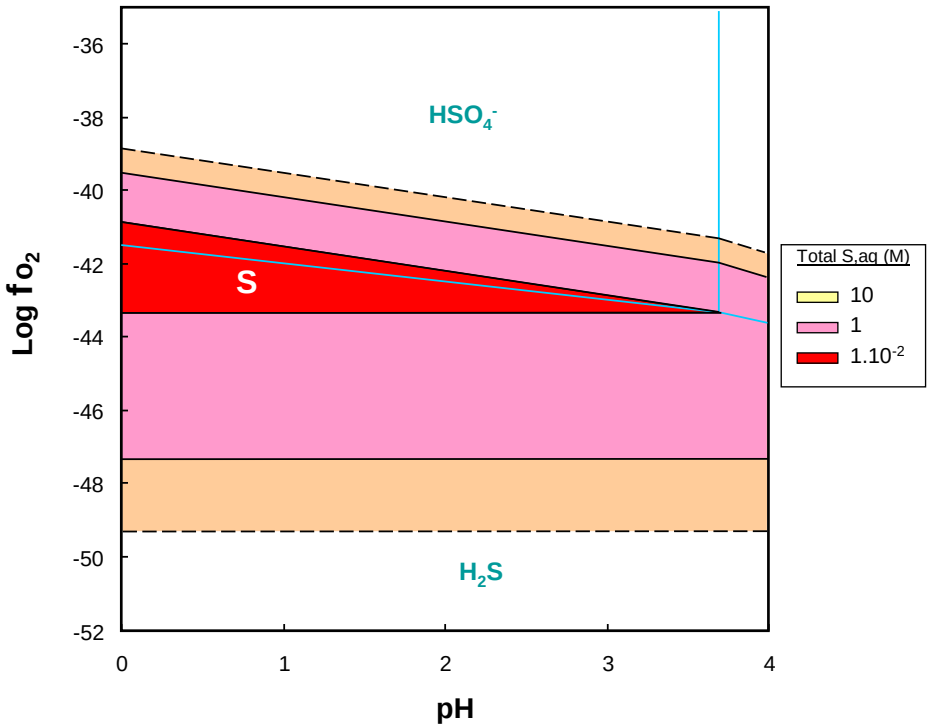


Figure 89 : Diagramme pH vs log fO2 du système S-H2O pour des molalités de soufre aqueux variables. Le diagramme montre l'évolution du domaine de stabilité du soufre natif. Les équilibres ont été calculés sur SUPCRT92 pour 150°C et 100 bar. Equations en annexes.

Ainsi, le dioxyde de soufre se dismute selon la réaction suivante :

III.3.2: $2\ H_2O + 3\ SO_{2,aq} = 2\ H_2SO_4 + S_{natif}$

Cet équilibre est vérifié par une simulation de l'expérience sous CHESS© en reprenant les conditions initiales du système expérimental SO_2-H_2O-NaCl en supposant que tout le SO_2 est dissous dans la phase aqueuse : l'activation du rédox dans le modèle induit une dismutation totale du gaz. D'après le diagramme pH versus log (fO_2) du système SO_2-H_2O (Figure 90) en considérant les équilibres $SO_{2,aq}$-S-HSO_4^-, la réaction est de nouveau totale :

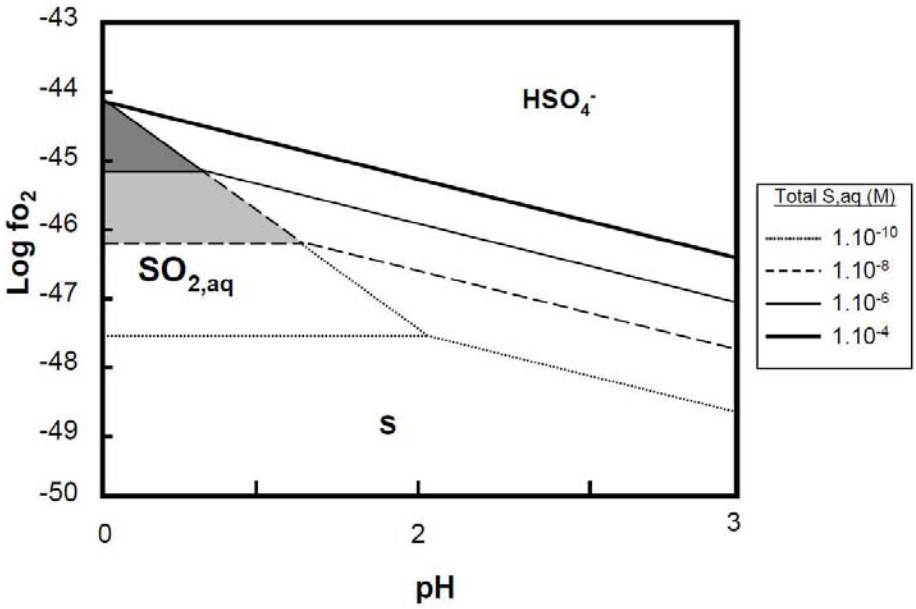


Figure 90 : Diagramme pH versus log (fO_2) du système HSO_4^- / $SO_{2,aq}$ / S pour 150°C, 100 bar et des molalités variables de soufre dissous. Le diagramme est tracé à partir de SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Le domaine de stabilité du SO_2 dissous disparaît très vite pour des molalités en soufre faibles. Equations en annexes.

Le domaine de stabilité du SO_2 disparaît pour une molalité totale en soufre aqueux de 10^{-4} M. Or, cette valeur est inférieure à la valeur minimale de soufre dissous dans toutes les capsules expérimentales, si on considère la dissolution complète du SO_2 dans l'eau.

Cependant, contrairement à la prédiction du modèle, le SO_2 n'est pas complètement dismuté en fin d'expérience, puisqu'il est retrouvé en phase dissoute dans la plupart des inclusions fluides et en phase gaz en sortie d'expérimentation. Ceci peut s'expliquer par deux hypothèses :

1) Une saturation de la phase aqueuse en sulfates, empêchant le reste du dioxyde de soufre de réagir. Cet équilibre n'est pas modélisable par les simulateurs classiques car le système H_2O-SO_2 ne peut plus être considéré comme un système aqueux (trop forte proportion de soufre dans le mélange).
2) Une rétro-réactivité. Il est possible que l'équilibre de dismutation soit en partie réversible lors de la redescente en température.

Le soufre natif obtenu par la réactivité du SO_2 (équation III.3.2) est sous forme liquide dans la plupart des conditions de stockage géologique (Figure 91), y compris dans les conditions expérimentales comme le montre son faciès de trempe observé dans toutes les

capsules. Il peut donc se déplacer dans la phase aqueuse par transport. Néanmoins, il se déplacera beaucoup moins facilement que l'eau potentiellement présente dans le réservoir car il présente une plus grande viscosité à température d'expérimentation, due à la formation de molécules cycliques S_8 (environ 1 cP contre 0,2 cP pour l'eau à 150°C). Cette différence s'accroît avec la température, jusqu'à un maximum atteint à 190°C (20 000 cP) et est due à la création de longues chaînes Sn (Meyer, 1976). La viscosité redescend ensuite graduellement pour atteindre de nouveau 1cP à 440°C.

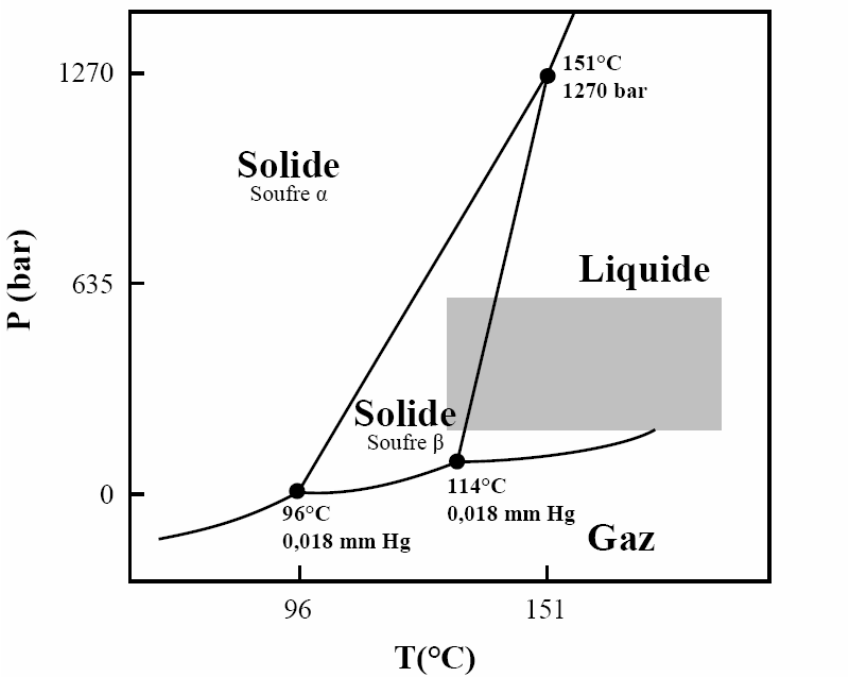


Figure 91 : Diagramme de phase du soufre pur, adapté à partir de Heydari, 1997. Le carré gris correspond aux conditions générales de stockage des gaz en réservoir géologique. Ces conditions sont généralement inscrites dans le domaine du soufre liquide.

La réaction de dismutation (équation III.3.2) n'est pas immédiate. En effet, les inclusions possèdent toutes une phase aqueuse sulfatée associée à une ou plusieurs bulles de soufre natif dans les mêmes proportions. Or, le soufre est beaucoup plus visqueux que la phase aqueuse dans les conditions d'expérience (cf. ci-dessus). Les inclusions étant connectées à la surface du cristal par des canaux de diamètre inférieur au micromètre, il est impossible d'avoir pu piéger un mélange hétérogène de façon identique dans tout le quartz. Le mélange H_2O-SO_2 homogène s'est infiltré dans le quartz et a été piégé par la fermeture des microcanaux. Une fois les inclusions scellées, chaque système a évolué indépendamment des autres et de façon synchrone selon l'équilibre III.3.2. On estime le processus de scellement des inclusions

compris entre quelques heures et quelques jours à température et pression de l'expérience (Teinturier, 2003). La cinétique de dismutation du dioxyde de soufre n'est donc pas une réaction instantanée. L'équation de dismutation III.3.2 se déroule en plusieurs étapes : en présence de minéraux calciques sensibles aux variations de pH comme les carbonates (calcite, dolomite, sidérite calcique), de l'anhydrite a précipité à l'intérieur des inclusions fluides, indiquant la présence préliminaire de calcium aqueux. Le SO_2 possède donc une réactivité pré-dismutation. Celle-ci s'explique par l'ionisation précoce du gaz dissous en sulfites, abaissant le pH :

III.3.3 $$SO_2 + H_2O = HSO_3^- + H^+$$

Ce sont donc les sulfites qui subissent la dismutation selon l'équation :

III.3.4 $$H^+ + 3\ HSO_3^- = 2\ HSO_4^- + S_{natif} + H_2O$$

V.3.3.a.ii. Réactivité induite du SO_2 sur les solides

Dans l'expérience concernant la calcite en présence d'une faible proportion de dioxyde de soufre, on a considéré les mêmes équilibres que dans l'expérience témoin pour calculer un pH final (voir la discussion du chapitre V.1) : ces équilibres sont basés sur la réactivité de la calcite jouant le rôle de tampon pH. L'hypothèse d'un milieu dilué est nécessaire pour ce calcul. Le pH obtenu est de 7 donc très proche du pH d'équilibre calculé pour l'expérience témoin.

Concernant les autres systèmes, la réactivité de chaque type de phase minérale est reproductible dans les différentes expériences : les minéraux initiaux disparaissent au profit de nouvelles phases à l'exception du quartz. Le principal facteur responsable de ces transformations correspond à la chute brutale du pH, stabilisé près de 0 même après réaction des solides. Quel que soit le type de roche carbonatée, les fortes concentrations ioniques de la phase aqueuse associée ne suffisent pas à stabiliser les phases minérales initiales face au pH. Ainsi, les carbonates calco-magnésiens sont dissous au profit de l'anhydrite précipitant à partir du calcium libéré et des sulfates en solution comme le montre la Figure 92 pour chaque expérimentation où la phase aqueuse a pu être échantillonnée.

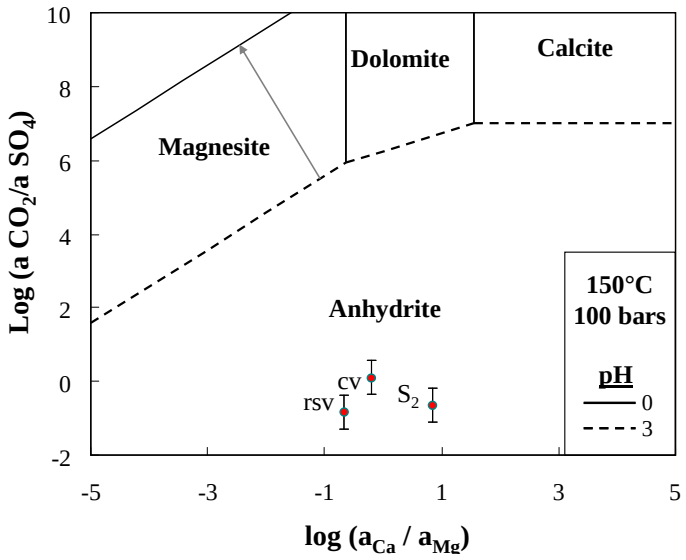


Figure 92 : Diagramme log (a_{Ca} / a_{Mg}) vs Log (a_{CO2}/a_{SO4}) définissant la stabilité des carbonates calco-magnésiens face à l'anhydrite pour les expériences de réactivité des roches face au SO_2. Le diagramme est tracé pour deux valeurs de pH (0 et 3) à partir des équilibres calculés sous SUPCRT92 (Johnson et al. 1992). Les points rouges correspondent à l'équilibre final de chaque expérience. Les activités ioniques de chaque expérience calculées par le modèle B-dot sous CHESS©. L'activité du CO_2 a été estimée selon deux valeurs : 1) sa solubilité dans une eau salée à 25 g/l de NaCl dans les conditions expérimentales (valeur minimale), 2) sa quantité totale finale, en supposant que le CO_2 ne se soit pas désolubilisé (valeur maximale). (cv) roche couverture, (rsv) roche réservoir, (S_2) assemblage synthétique calcite-muscovite. Le pH final étant inférieur à 3, les carbonates laissent place à l'anhydrite et sont complètement dissous. Equations en annexes.

Les minéraux argileux et la muscovite sont de même dissous par attaque acide. Le silicium aqueux libéré a précipité sous forme de silice amorphe. La réactivité de certains minéraux comme la muscovite peut être analysée par le calcul de constantes de dissolution sur SUPCRT92, bien que leur composition initiale ne soit pas exactement la même que celle de la base de données :

III.3.5 $Si_3Al_3KO_{10}(OH)_2 + 10\ H^+ = 3SiO_{2,aq} + 3Al^{3+} + K^+ + 6\ H_2O$

Muscovite — silice amorphe

Avec :

$\log K_{III.3.4} = -1.211$

III.3.6 $\text{Log } Q = 3 \log (a_{Al^{3+}}) + 3 \log (a_{SiO_{2,aq}}) + \log (a_{K^+}) + 10.pH + 6 \log (a_{H_2O})$

En considérant un pH égal à zéro au vu des spectres Raman dans les inclusions fluides synthétiques, les activités de chaque ion ont été calculées par le modèle B-dot sous CHESS©.

L'activité de l'eau étant inférieure à 1 (x_{H2O} comprise entre 0,6 et 0,8), on obtient :

$\text{Log } (a_{H_2O}) < 0$

Ceci implique donc d'après l'équation III.3.6 :

$\text{Log } Q < -5,03 < \text{Log } K$

La réaction est donc très favorisée, ce qui explique la faible présence de ce minéral. Il en va de même pour les argiles des roches réservoir et couverture, comme le confirment les analyses MET.

Les minéraux argileux peuvent contenir une fraction de fer^{III}, notamment les illites connues pour être plus riches en fer^{III} qu'en fer^{II}. Celui-ci risque donc de se retrouver libre en solution lors de la dissolution des argiles. Or, le dioxyde de soufre est un puissant réducteur du fer, comme le montrent Palandri et al., 2005 en observant la réduction de l'hématite en en fer^{II} (Fe^{2+} et sidérite) et l'apparition de sulfates en présence d'un mélange SO_2-CO_2 à 300 bar et 150°C. Etant dans des conditions similaires (150°C et 100 bar) et sachant que la pression n'influe que très peu sur les constantes de réactions, il est donc logique de retrouver les mêmes processus dans les expériences, avec le fer^{III} des argiles (équation III.3.7) :

III.3.7 $2\ Fe^{3+} + SO_{2,aq} + 2\ H_2O = 2\ Fe^{2+} + HSO_4^- + 3\ H^+$

D'après le calcul réalisé sous SUPCRT92 dans les conditions expérimentales :

$$\text{Log } K_{\text{III.3.6}} = 18,16 = 2 \log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} + \log \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{SO_{2,aq}}} - 3\,pH - 2 \log (a_{H_2O})$$

Ainsi :

III.3.8 $$\log \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} = \frac{1}{2}\left(\text{Log } K_{150°C} - \log \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{SO_{2,aq}}} + 3\,pH \right) + \log(a_{H_2O})$$

Le pH étant proche de 0, le terme le concernant dans l'équation III.3.8 peut être négligé. Les activités des différentes espèces soufrées sont déterminées par le modèle B-dot sous CHESS© pour chaque expérience contenant du fer en solution et des argiles (roche couverture et roche réservoir). L'activité de l'eau est approximée à la valeur de sa proportion molaire initiale dans le système H_2O-SO_2, soit entre 0,6 et 0,8. Les résultats montrent que le fer^{II} est prépondérant (concentrations sept à neuf ordres de grandeur plus grande, l'activité de l'eau n'influant que peu sur ces valeurs). Au vu du pH final, la sidérite ne peut être présente. Le fer^{II} n'est donc pas incorporé dans une phase minérale et reste en solution.

Les pyrites présentent en outre une réactivité bien spécifique en raison de la présence de soufre. Dans ce minéral, le soufre est à l'état réduit (nombre d'oxydation égal à – II et 0) alors qu'il est oxydé dans le dioxyde de soufre (nombre d'oxydation + IV). La forme d'équilibre entre les deux éléments ne peut qu'être le soufre natif (nombre d'oxydation 0) car situé entre les deux espèces sur une échelle d'oxydo-réduction et stable dans les conditions expérimentales. Le fer restant sous forme réduite (Fe^{2+}), l'équilibrage rédox s'opère donc uniquement sur l'espèce du soufre :

III.3.9 $$4H^+ + SO_{2,aq} + 2\,FeS_2 = 2\,Fe^{2+} + 5\,S_0 + 2\,H_2O \qquad \text{Log K} = 1.43$$

Pyrite soufre natif

Comme l'indique l'équation, cet équilibre est fortement favorisé en milieu très acide.

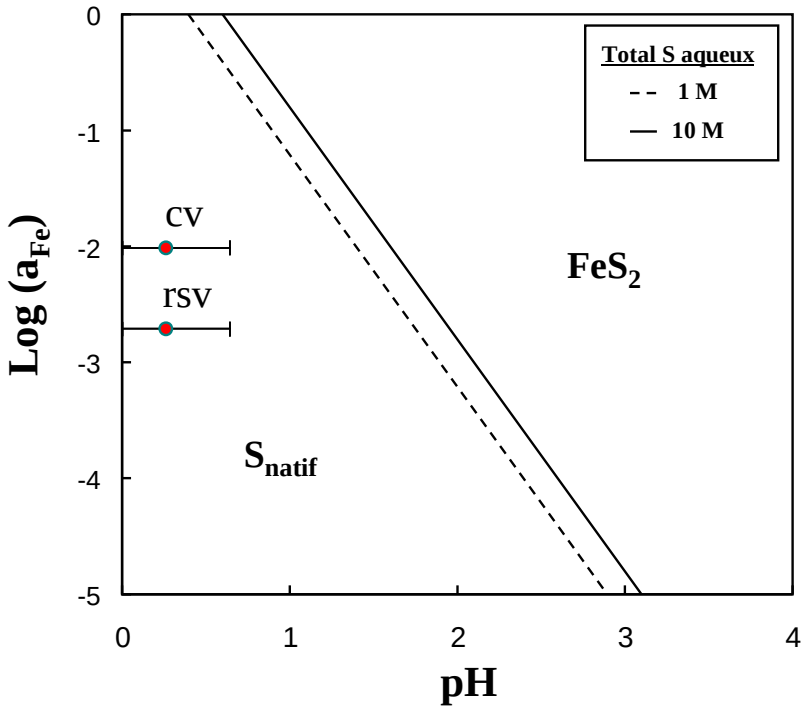


Figure 93 : Diagramme log (a_{Fe}) vs pH de l'équilibre III.3.9 calculé à partir de SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) pour 150°C, 100 bar et deux molalités de soufre total dissous. Dans les expérimentations contenant des pyrites, la molalité de soufre dissous dans la phase aqueuse est comprise entre 1 et 3 M. Les points correspondent aux valeurs expérimentales des capsules contenant la roche réservoir (rsv) et couverture (cv). L'activité en fer dissous est calculée par le modèle B-Dot sous CHESS© à partir des données finales de la phase aqueuse. Le pH est estimé inférieur à 1, comme le montrent les inclusions fluides synthétiques. L'activité de l'eau est estimée comprise entre 0,5 et 1.

Cette réaction est favorisée dans les conditions expérimentales (Figure 93) : les systèmes contenant la roche réservoir et la roche couverture sont situés dans le domaine de stabilité du soufre natif en fin d'expérimentation.

V.3.3.a.iii. Comportement du dioxyde de carbone issu de la réactivité minérale

Le dioxyde de carbone initialement absent du système est produit par la dissolution des différents carbonates en réponse à la chute brutale du pH :

III.3.10 $$CaCO_3 + 2\ H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Calcite

III.3.11 $$CaMg(CO_3)_2 + 4\ H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ CO_2 + H_2O$$

Dolomite

III.3.12 $Fe_{0.74}(CaMg)_{0.13}CO_3 + 2\ H^+ = 0.13\ Ca^{2+} + 0.13\ Mg^{2+} + 0.74\ Fe^{2+} + 2\ CO_2 + H_2O$

Sidérite

L'effet du CO_2 sur le pH est ici négligeable face à l'acidification par le dioxyde de soufre. Le pH de l'équilibre acido-basique CO_{2aq} / HCO_3^- est égal à 6,68 à 150°C. Le pH final des solutions expérimentales étant bien inférieur à cette valeur, le dioxyde de carbone libéré par la dissolution des carbonates passe sous forme $CO_{2,aq}$ comme le décrivent les équilibres III.3.10, III.3.11 et III.3.12. Il peut ainsi s'équilibrer instantanément avec la phase vapeur et se désolubiliser. Si l'on considère l'expérience correspondant à la calcite seule en présence d'une forte proportion de SO_2, la dissolution de ce minéral provoque la formation 1,2 10^{-3} mol de CO_2 dans les 500 mg de la phase aqueuse. De telles proportions dans un système H_2O-CO_2 donneraient une molalité de CO_2 proche de 2. Or, à pression, température et salinité expérimentales en considérant le système CO_2 - H_2O - NaCl, la solubilité du CO_2 est inférieure au molal (0,7 molal pour 150°C et 100 bar, Dubessy et al., 2005). En outre, les spectres Raman réalisés sur la phase aqueuse des inclusions fluides synthétiques montrent que le CO_2 dissous est présent en d'infimes quantités comparativement aux autres espèces aqueuses. Le "salting out effect" dû à la salinité du fluide (Takenouchi et Kennedy, 1964) et à la forte présence des sulfates n'est donc pas négligeable. Il est fort à penser que dans les conditions de l'expérience le CO_2 se soit partiellement désolubilisé, créant une deuxième phase à dominante CO_2 supercritique. Ceci est appuyé par le fait que le CO_2 est retrouvé en phase gazeuse en fin d'expérimentation. Néanmoins il est très difficile de connaître la proportion de CO_2 démixée car on ne connait pas l'effet d'une très forte concentration en sulfates sur le comportement de la phase aqueuse vis-à-vis des gaz.

V.3.3.b. Approche quantitative

V.3.3.b.i. Mode de calcul

Les quantités finales de gaz et solides sont estimées à partir des données issues des différents résultats expérimentaux (Raman, microscopie, ICP).

Concernant les gaz, la quantité de SO_2 consommée est estimée à partir des rapports molaires du gaz en sortie d'expérience (analyses Raman) et de la quantité de CO_2 produite durant l'expérience à partir des carbonates.

Les phases carbonatées sont considérées comme complètement dissoutes au vu de l'estimation du pH en fin d'expérimentation, excepté pour le cas de la calcite en présence d'une faible proportion de SO_2 (échantillon LSO_2). Dans les expériences concernant la réactivité de la calcite seule, l'origine des cristaux utilisés est identique. Ainsi, la quantité de strontium dans la phase aqueuse est considérée comme directement issue de la dissolution de la calcite, ce qui permet de recalculer le taux de Strontium au sein de ce minéral à partir des résultats de l'expérience à forte proportion de SO_2 (calcite - HSO_2). La valeur obtenue correspond à un rapport Ca/Sr de 9630 et permet d'estimer la quantité de calcite dissoute dans l'expérience à faible proportion de SO_2 (calcite - LSO_2). Concernant les roches réservoir et couverture, la quantité de carbonates dissous est estimée à partir de leur composition moyenne définie dans le chapitre III du présent manuscrit.

De même, les pyrites sont considérées comme dissoutes entièrement au vu de l'interprétation de leur réactivité. Cette hypothèse est vérifiée à partir de la proportion de fer en solution dans les expériences où ce minéral est initialement présent (roche réservoir, roche couverture)

La calcite de ces roches contient du baryum en traces avec un rapport Ca / Ba proche de 1560), détecté par analyse MSE-WDS. La quantité de barytine produite est estimée à partir de la quantité initiale de ce minéral et de la quantité finale de Ba^{2+} pour chacune de ces deux expériences, considérant une très faible solubilité de la barytine (Ks = $10^{-9.8}$ à 150°C et 100 bar).

La quantité d'anhydrite produite est calculée en fonction du type de carbonate présent initialement pour chaque expérience comme suit :

$$n_{anhydrite} = (n_{calcite} + n_{dolomite} + 0{,}13\ n_{sidérite}) - n_{Ca^{2+}}$$

Le facteur devant la sidérite (uniquement présente dans la roche couverture) correspond à sa teneur molaire en calcium. La quantité de calcium libérée par la dissolution des argiles n'est pas prise en compte car négligeable par rapport aux carbonates. La quantité de Ca^{2+} est inconnue dans l'expérience concernant l'assemblage synthétique dolomite – pyrite car la phase aqueuse n'a pas pu être échantillonnée en fin d'expérimentation, sa présence étant réduite à une petite pellicule englobant les phases solides. Il est donc considéré comme complètement incorporé dans l'anhydrite.

Le soufre natif est estimé en considérant la quantité d'anhydrite produite et de sulfates dissous en fin d'expérimentation (équation III.3.2) :

$$S_{produit} = ½ \times (n_{barytine} + n_{anhydrite} + n_{sulfates})$$

Le résultat est vérifié en comparant la quantité de SO_2 consommée lors de la réactivité à la somme anhydrite + sulfates + soufre natif.

Le quartz est faiblement soluble en milieu acide. Dans les conditions expérimentales, la silice amorphe contrôle la teneur en $SiO_{2,aq}$.

L'évolution quantitative des argiles et de la muscovite sont plus difficiles à estimer dans les systèmes concernant l'assemblage synthétique 2, la roche réservoir et la roche couverture car une fraction infime semble être encore présente dans ces systèmes. Une estimation consiste à considérer la quantité d'aluminium dissous et de le diviser par sa proportion molaire moyenne dans les argiles (réservoir et couverture) ou dans les muscovites (S2) (pris proche de 2 pour les argiles de la roche réservoir et couverture, et égal à 2,85 dans le cas de la muscovite). Les valeurs obtenues seront discutées dans la suite.

La silice amorphe issue de l'altération de ces phases est ensuite estimée en multipliant la quantité d'argiles ou muscovites dissoutes par la proportion molaire moyenne de silicium

dans ces minéraux (considéré proche de 3 pour la roche réservoir et couverture et égal à 3,5 pour les muscovites de la roche synthétique 2).

V.3.3.b.ii. Résultats

Les résultats des bilans de masse sont présentés Tableau 34. Le dioxyde de soufre est un fort agent dissolvant quel que soit le type de minéral de cette étude, le quartz mis à part. Même en faibles proportions, il est source d'une forte altération minérale. Ainsi, dans l'expérience concernant la calcite seule en environnement faiblement enrichi en SO_2 (échantillon calcite – LSO_2), près de 30 mole % de calcite sont dissous pour un rapport molaire calcite / SO_2 de 2,3. Ceci implique une production d'une quantité de CO_2 1,5 fois plus grande que la quantité initiale de dioxyde de soufre. Ce gaz présente en outre une réactivité complète dans cette expérience et 66% de sa quantité initiale est transformée en anhydrite.

Dans les autres systèmes expérimentaux, le dioxyde de soufre est en fort excès. Les carbonates ont complètement disparu impliquant la formation d'une quantité d'anhydrite quasi-équivalente à la quantité initiale de carbonates (représentant 90 à 95 mole % du calcium total disponible) et d'une infime fraction de barytine (500 à 1000 fois plus petite que les quantités initiales de minéraux). La proportion de dioxyde de soufre minéralisé sous forme d'anhydrite est donc limitée et ne dépasse pas 15 mole % dans les conditions expérimentales. Le reste se répartit entre le soufre natif (entre 20 et 30 mole %), les sulfates en solution (35 à 50 mole %) et le SO_2 non transformé (5 à 25 mole %). Ainsi, ce gaz ne se dismute pas en totalité. Ceci s'explique par la saturation de la phase aqueuse en sulfates. En effet, dans ces systèmes, la force ionique est comprise entre 3 et 10 M, soit à la limite de systèmes aqueux classiques. La réaction est limitée par la quantité de molécules d'eau, devenant indisponibles pour réagir avec le dioxyde résiduel.

	Couverture			Réservoir			S_2			S_1		
	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire
Pyrite	$2.7\ 10^{-6}$	0	-100%	$1,3\ 10^{-6}$	0	-100%				$7.0\ 10^{-4}$	0.0	100%
Dolomite	$1.7\ 10^{-5}$	0	-100%	$5,1\ 10^{-4}$	0	-100%				$7.0\ 10^{-6}$	0.0	-100%
Calcite	$5.2\ 10^{-4}$	0	-100%	$1,4\ 10^{-5}$	0	-100%	$8,6\ 10^{-4}$	0,0	100%			
Muscovite							$3,6\ 10^{-5}$	$2,2\ 10^{-5}$	-39%			
Siderite	$1.0\ 10^{-5}$	0	-100%									
Quartz	$8.7\ 10^{-4}$	$8.7\ 10^{-4}$	0%	$2,1\ 10^{-3}$	$2,1\ 10^{-3}$	>-1%						
Argiles	$1.7\ 10^{-4}$	$1.2\ 10^{-4}$	-19%	$9,0\ 10^{-6}$	$7,5\ 10^{-6}$	17%						
SO_2	$3.4\ 10^{-3}$	$3.4\ 10^{-4}$	-90%	$6,9\ 10^{-3}$	$1,9\ 10^{-3}$	-72%	$6,9\ 10^{-3}$	$1,9\ 10^{-3}$	-72%	$7.8\ 10^{-3}$	$5.0\ 10^{-4}$	-94%
CO_2	0	$5.8\ 10^{-4}$		0	$8,6\ 10^{-4}$		0,0	$8,6\ 10^{-4}$		0.0	$1.4\ 10^{-3}$	
Barytine	0	$3.1\ 10^{-7}$	<1%[1]	0	$1,4\ 10^{-8}$	-						
Anhydrite	0	$5.1\ 10^{-4}$	15%[1]	0	$4,8\ 10^{-4}$	12%[1]	0,0	$8,0\ 10^{-4}$	12%[1]	0.0	$7.0\ 10^{-4}$	9%[1]
S_0	0	$9.1\ 10^{-4}$	27%[1]	0	$9,1\ 10^{-4}$	23%[1]	0,0	$1,6\ 10^{-3}$	23%[1]	0.0	$2.4\ 10^{-3}$	33%[1]
Sulfates	0	$1.3\ 10^{-3}$	38%[1]	0	$1,3\ 10^{-3}$	34%[1]	0,0	$2,3\ 10^{-3}$	34%[1]		$4.2\ 10^{-3}$	58%[1]
Silice amorphe[3]	0	$8.0\ 10^{-5}$	-	0	$2,1\ 10^{-5}$		0,0	$2,1\ 10^{-5}$				

		Calcite		
		Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire
LSO_2	**Calcite**	$1.1\ 10^{-3}$	$8.3\ 10^{-4}$	-27.8%
	SO_2	$4.7\ 10^{-4}$	0	-100.0%
	CO_2		$3.2\ 10^{-4}$	
	Anhydrite	0	$3.1\ 10^{-4}$	66.8%[1]
	Soufre	0	$1.5\ 10^{-4}$	32.6%[1]
HSO_2	**Calcite**	$1.20\ 10^{-3}$	0	-100.0%
	SO_2	$8.3\ 10^{-3}$	$3.0\ 10^{-3}$	-66.5%
	CO_2	0	$1.2\ 10^{-3}$	
	Anhydrite	0	$1.2\ 10^{-3}$	14.0%[1]
	Soufre	0	$2.8\ 10^{-3}$	33.5%[1]

Tableau 34 : Analyse quantitative des solides et des gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du SO_2 pur en milieu aqueux salé. (S1) assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. (S2) assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2 (pourcentage de SO_2 minéralisé et transformé en sulfates).

La pyrite est complètement dissoute. Dans ces conditions les minéraux silicatés ont de même subi une forte altération. Les calculs montrent une dissolution allant de 20 à 40mole % des argiles des roches naturelles et des muscovites de l'assemblage synthétique S_2. Ces valeurs restent néanmoins très faibles par rapport aux observations. Ceci s'explique par l'incorporation d'une partie de l'aluminium dans la silice amorphe, pouvant induire une forte sous-estimation des valeurs. En outre, la fraction non dissoute est très fortement altérée dans sa composition et enrichie en soufre.

Ces valeurs doivent cependant être relativisées, car elles présentent une marge d'erreur allant de 3 à 10 %. En effet, il est à noter que le SO_2 consommé (calculé par l'analyse Raman) est toujours surestimé de cette valeur par rapport à la somme de la quantité d'anhydrite, sulfates et soufre natif. Ces écarts proviennent des incertitudes lors du prélèvement de la phase aqueuse en fin d'expérimentation (prélèvement limité à quelques microlitres) mais aussi à la composition théorique des mélanges, notamment pour les roches naturelles, dont la composition réelle peut différer de la composition globale utilisée pour les calculs.

V.3.4. Evolution des simulations géochimiques

Les expériences sont modélisées sous CHESS© en utilisant comme paramètre les conditions expérimentales. Les résultats sont assez comparables entre les différents systèmes. Afin de simplifier l'analyse, seules les évolutions de la roche réservoir et de la roche couverture sont développées ici et comparées aux résultats expérimentaux car elles représentent des systèmes naturels. L'analyse quantitative est divisée par type de roche.

V.3.4.a. Roche réservoir

Les paramètres de simulation sont développés dans le chapitre IV. Les résultats sont présentés ci-dessous.

V.3.4.a.i. Evolution de la simulation

L'état final de la simulation est résumé dans les Tableau 35 et Tableau 36. Le dioxyde de soufre s'est complètement transformé en sulfates aqueux et soufre natif avec un rapport sulfates / soufre de 2. Les minéraux initiaux ont été dissous, excepté le quartz. 88 mole % du baryum initialement présent en phase aqueuse précipite partiellement sous forme de barytine tandis que le calcium s'associe quasi-complètement aux sulfates pour donner naissance à 5,1 10^{-4} mol d'anhydrite (Tableau 31). Seuls 2 mole % du calcium restent en solution (Tableau 35).

		Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba	Sr
Simulation	N_2	4,3 10^{-1}	1,0 10^{-3}	2,8 10^{-5}	5,0 10^{-4}	3,4E^{-10}	1,9 10^{-3}	3,8 10^{-5}	7,9 10^{-5}	1,0 10^{-4}	-
	SO_2	5,0 10^{-1}	2,7 10^{-3}	1,0 10^{-1}	6,1 10^{-2}	3,8E^{-14}	1,5 10^{-3}	6,4 10^{-7}	6,2 10^{-3}	9,8 10^{-7}	-

Tableau 35 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (SO_2) expérience roche réservoir, SO_2 et eau salée.

De même, le silicium issu des minéraux argileux reprécipite à 95 mole % sous forme de quartz, induisant ainsi un accroissement de 5 mole % de sa quantité. Aucun précipité de sulfate de magnésium n'est présent en fin de simulation. Les autres éléments issus de la dissolution de la roche réservoir restent en phase aqueuse (Tableau 31). Le fer reste

essentiellement sous forme Fe^{2+}. Ainsi, le Fe^{3+} issu de l'illite est réduit par un des composés soufrés. Le pH final est de -0,7, indiquant un milieu très acide en dehors des limites des solutions aqueuses.

	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire
Pyrite	$1{,}3\ 10^{-6}$	0	-100,0%
Dolomite	$5{,}1\ 10^{-4}$	0	-100,0%
Calcite	$1{,}4\ 10^{-5}$	0	-100,0%
Quartz	$8{,}9\ 10^{-4}$	$9{,}3\ 10^{-4}$	+5%
Argiles	$9{,}0\ 10^{-6}$	0	-100%
SO_2	$6{,}5\ 10^{-3}$	0	-100%
CO_2	0	$8{,}6\ 10^{-4}$	
Barytine	0	$1{,}4\ 10^{-8}$	<1%[1]
Anhydrite	0	$5{,}1\ 10^{-4}$	7,8%[1]
S_0	0	$2{,}2\ 10^{-3}$	33,8%[1]
Sulfates	0	$3{,}8\ 10^{-3}$	58,4%[1]
Silice amorphe	0	$5{,}3\ 10^{-6}$	-

Tableau 36 : Analyse quantitative de l'évolution des solides et gaz lors des simulations concernant l'expérience roche réservoir-eau salée-SO_2. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2.

La réactivité des carbonates produit 10^{-3} mol de CO_2, contraint à rester en solution selon les critères utilisés lors de la simulation numérique.

V.3.4.a.ii. Comparaison avec les résultats expérimentaux

De manière globale, la réactivité de la roche est bien représentée dans le modèle CHESS©: on obtient une dissolution complète de la roche, donnant naissance à de l'anhydrite et du soufre natif associé dans des proportions typiques de la dismutation du SO_2 observée dans la phase expérimentale. L'anhydrite est accompagnée d'une légère précipitation de barytine.

Néanmoins, on peut déceler des différences assez importantes d'un point de vue quantitatif que ce soit pour les solides ou les éléments en phase aqueuse. Le premier constat concerne les sulfates et le soufre natif. Dans la simulation, 1,5 fois plus de sulfates sont créés

à partir du SO_2 par rapport à l'expérimentation.. Il en va de même pour le soufre. Ceci est dû à une dismutation totale du SO_2 disponible dans la simulation. Or, dans la phase expérimentale, il reste 25 mole % de sa quantité initiale. Les raisons de cette différence ont déjà été discutées dans les parties précédentes et peuvent impliquer des problèmes de compatibilité du modèle d'activité B-dot avec les conditions expérimentales (ce modèle n'est pas développé pour donner les activités ioniques dans un milieu très concentré en sulfates). Cela implique une plus grande quantité d'anhydrite et donc une concentration de calcium réduite dans la simulation par rapport aux données expérimentales (divisée par trois). Le magnésium issu de la dolomite reste une exception puisqu'il est équivalent dans la simulation et les données expérimentales, la dolomite étant complètement dissoute dans la simulation comme dans l'expérience. L'aluminium et le potassium sont trois à cinq fois plus concentrés dans la phase aqueuse de la simulation, alors que le silicium est divisé par vingt. Ceci s'explique par le comportement de la silice : dans la simulation le silicium est régulé par la solubilité théorique du quartz qui est à chaque fois plus faible que dans les données expérimentales. Ce silicium précipite donc sous forme de quartz. Dans les expériences, le silicium précipite sous forme de silice amorphe plus soluble mais cinétiquement favorisée, incorporant en même temps les éléments dissous, comme le soufre mais aussi l'aluminium, le potassium et le fer. Comme le simulateur numérique travaille sur les équilibres thermodynamiques, la silice amorphe n'apparaît pas. En outre, il reste des phases argileuses en fin d'expérimentation contrairement à la simulation. Au vu de leur composition, il est possible qu'elles soient en cours de dégradation mais que leur dissolution complète soit limitée d'un point de vue cinétique.

Du point de vue des solides, le précipité de $MgSO_{4(s)}$ observé en fin d'expérimentation n'a pas précipité dans la simulation. Ceci confirme donc l'hypothèse que ce minéral est lié à l'évaporation de la phase aqueuse en surface des solides lors du séchage, concentrant les ions jusqu'à atteindre la saturation.

V.3.4.b. Roche Couverture

Les paramètres de simulation sont développés dans le chapitre IV. Les résultats sont présentés ci-dessous.

V.3.4.b.i. Evolution de la simulation

L'état final de la simulation est résumé dans les Tableau 37 et Tableau 38. Les espèces dissoutes montrent les mêmes évolutions face à la simulation témoin que pour les résultats expérimentaux : magnésium, aluminium, fer, calcium et sulfates sont nettement plus concentrés (de quatre fois pour le calcium à plus de cinq cent mille fois pour les sulfates).

		Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba
Simulation	N_2	$4{,}2\ 10^{-1}$	$8{,}8\ 10^{-4}$	$2{,}4\ 10^{-5}$	$5{,}8\ 10^{-6}$	$5{,}0\ 10^{-6}$	$1{,}7\ 10^{-2}$	$2{,}6\ 10^{-6}$	$1{,}0\ 10^{-2}$	-
	SO_2	$4{,}2\ 10^{-1}$	$3{,}5\ 10^{-3}$	$1{,}4\ 10^{-1}$	3,28	$7{,}0\ 10^{-2}$	$9{,}3\ 10^{-4}$	0,83	0,22	$1{,}9\ 10^{-6}$

Tableau 37 : : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (SO_2) expérience roche couverture, SO_2 et eau salée.

Le silicium est moins présent, alors que le sodium ne bouge pas. Concernant le gaz, le dioxyde de soufre s'est complètement transformé en sulfates aqueux et soufre natif avec un rapport sulfates / soufre de 2. Toutes les phases minérales initiales ont disparu excepté le quartz qui a précipité et gagné 66 mole % de sa quantité initiale. Outre le soufre natif, des sulfates ont précipité : l'anhydrite précipitant 98 mole % du calcium libéré par les minéraux initiaux et la barytine incorporant 88 mole % du baryum initialement présent en phase aqueuse. Le silicium est repris à 95 mole % dans le quartz, expliquant ainsi sa faible concentration dans la phase aqueuse. Aucun précipité de sulfate de magnésium n'est présent en fin de simulation. Les autres éléments issus de la dissolution de la roche réservoir restent en phase aqueuse (Tableau 33). Le fer reste essentiellement sous forme Fe^{2+}. Ainsi, le Fe^{3+} issu de l'illite est réduit par un des composés soufrés. Le pH final est de 0,15 indiquant un milieu très acide.

	Début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire
Pyrite	$2.7\ 10^{-6}$	0	-100%
Dolomite	$2.3\ 10^{-4}$	0	-100%
Calcite	$5.2\ 10^{-4}$	0	-100%
Siderite	$1.0\ 10^{-5}$	0	-100%
Quartz	$8.7\ 10^{-4}$	$1.4\ 10^{-3}$	+66%
illite	$1.6\ 10^{-4}$	0	-100%
Beidellite-Ca	$5.1\ 10^{-6}$	0	-100%
Daphnite	$4.2\ 10^{-6}$	0	-100%
SO_2	$3.4\ 10^{-3}$	0	-100%
CO_2	0	$5.8\ 10^{-4}$	
Barytine	0	$3.1\ 10^{-7}$	<1%[1]
Anhydrite	0	$5.4\ 10^{-3}$	15.7%[1]
S_0	0	$1.2\ 10^{-3}$	33,8%[1]
Sulfates	0	$1.7\ 10^{-3}$	50.5%[1]

Tableau 38 : Analyse quantitative de l'évolution des solides et gaz lors des simulations concernant l'expérience Roche couverture-eau salée-SO_2. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2.

La réactivité des carbonates produit $5,8\ 10^{-4}$ mol de CO_2, contraint à rester en solution selon les critères utilisés lors de la simulation numérique.

V.3.4.b.ii. Comparaison avec l'expérimentation

De manière globale, la réactivité de la roche est bien représentée dans le modèle CHESS©: on obtient une dissolution complète de la roche, donnant naissance à la barytine, l'anhydrite et du soufre natif associés dans des proportions typiques de la dismutation du soufre observée pendant la phase expérimentale.

Néanmoins on retrouve les mêmes différences que pour le réservoir : le SO_2 est entièrement consommé dans la simulation, alors qu'il ne l'est qu'entre 80 et 90% dans l'expérience. Ceci entraine une différence dans les quantités des sulfates (deux fois plus concentrés en solution dans la simulation), soufre natif (1,5 fois plus élevée) et anhydrite (induisant une concentration du calcium en solution trois fois plus faible dans la simulation).

Il en va de même pour les argiles, dont la raison a été discutée pour la roche réservoir. La silice issue des minéraux argileux précipite sous forme de quartz et non sous forme de silice amorphe. Ceci est principalement dû à un problème de cinétique de précipitation du quartz dans les conditions expérimentales : les inclusions fluides synthétiques du quartz ne se sont que partiellement rebouchées, indiquant ainsi une vitesse de précipitation très lente par rapport à la silice amorphe qui flocule rapidement à ces pressions et températures.

V.4. Comportement du monoxyde d'azote (NO) en conditions de stockage géologique

Dans ce chapitre on s'attachera à étudier le comportement de roches carbonatées face au NO pur. Le protocole est similaire à celui utilisé pour les autres gaz : une simulation expérimentale, complétée d'une simulation numérique sous Chess. Les systèmes solides étudiés correspondent aux roches décrites précédemment et utilisées pour tous les types de gaz présentés dans ce manuscrit. Ils sont accompagnés d'une phase aqueuse.

V.4.1. Matériel utilisé

Toutes les expériences sont réalisées en capsules en or, placées à 150°C et 100 bar de pression totale sur une durée d'un mois. Le remplissage de chaque capsule suit le protocole expérimental défini en chapitre III. On distingue trois types de systèmes : Le système NO gaz seul, le système NO / H_2O + NaCl, et les systèmes solides NO / H_2O + NaCl. L'eau utilisée pour les expériences contenant un milieu aqueux est chargée à 25 g / l de NaCl. Un quartz décrépité y est ajouté afin de piéger les fluides de la capsule en conditions d'expérimentation.

Les systèmes contenant une phase solide sont conditionnés de telle sorte qu'ils possèdent des rapports massiques eau / roche et eau / gaz respectivement proches de 5 et 1. Ils sont répartis ainsi :

- Assemblage synthétique (S1) 99 mole % dolomite – 1mole % pyrite
- Assemblage synthétique (S2) 96 mole % calcite – 4 mole % dolomite
- Roche réservoir issue du forage Rousse 1 (cote 4580 m)
- Roche couverture issue du forage Rousse 1 (cote 4500 m)

Les assemblages synthétiques sont ajoutés sous forme de poudres de cristaux de taille comprise entre 5 et 300 µm. Les roches issues du forage de Rousse 1 sont conditionnées sous forme de baguettes de 1 cm de long par 2 mm de large. L'échantillon de roche réservoir contient à la fois matrice et fracture selon un rapport de 0,6 (mesuré par traitement d'image via ImageJ). Les proportions de chaque phase pour toutes les capsules sont données dans le Tableau 39.

Expérience	capsule	roche (mg)	Conditionnement solide	eau (mg)	gaz (mg)	quartz (mg)
NO		-	-	-	99	-
Eau-NO-NaCl		-	-	500	96	30
S1	N_2	130	poudre	634	20	50
	NO	130		630	100	50
S2	N_2	130	poudre	634	20	50
	NO	101		500	100	30
Réservoir	N_2	127	batonnet	434	38	53
	NO	130		520	160	99
Couverture	N_2	152	batonnet	550	40	60
	NO	135		510	155	40

Tableau 39 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence de NO pur. (S1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S2) assemblage synthétique calcite – muscovite.

V.4.2. Résultats

Les résultats expérimentaux sur NO seul, NO / H_2O + NaCl et solide / NO / H_2O + NaCl sont détaillés dans cette partie.

V.4.2.a. Système NO gaz

Après traitement thermique à 150°C sous 100 bar de pression, le gaz récupéré dans la capsule n'est plus monoconstituant. L'analyse Raman (Figure 94) révèle la présence de NO_2 (pics à 750 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} – Barker, 1932), N_2O (pics à 1285 cm^{-1} et 2224 cm^{-1} – Langseth et Nielsen, 1932), N_2 (pic à 2330 cm^{-1} – Darimont, 1986) et d'une importante fraction de NO résiduel (pic à 1877 cm^{-1} – Barker, 1932). En outre, des traces d'O_2 sont détectées (pic à 1550 cm^{-1} – Dubessy et al., 1988).

V.4.2.b. Système NO-H_2O-NaCl

Comme précédemment, l'analyse Raman des gaz en sortie de capsule révèle la présence de nouvelles espèces identiques à celles décrites pour l'expérience en présence de NO seul (Figure 94). Cependant, N_2O est l'espèce principale et la quantité de NO résiduel est faible, ce qui indique une transformation plus poussée du gaz en présence de la phase aqueuse. NO_2 et O_2 sont en proportions similaires. La concentration en N_2 est plus faible.

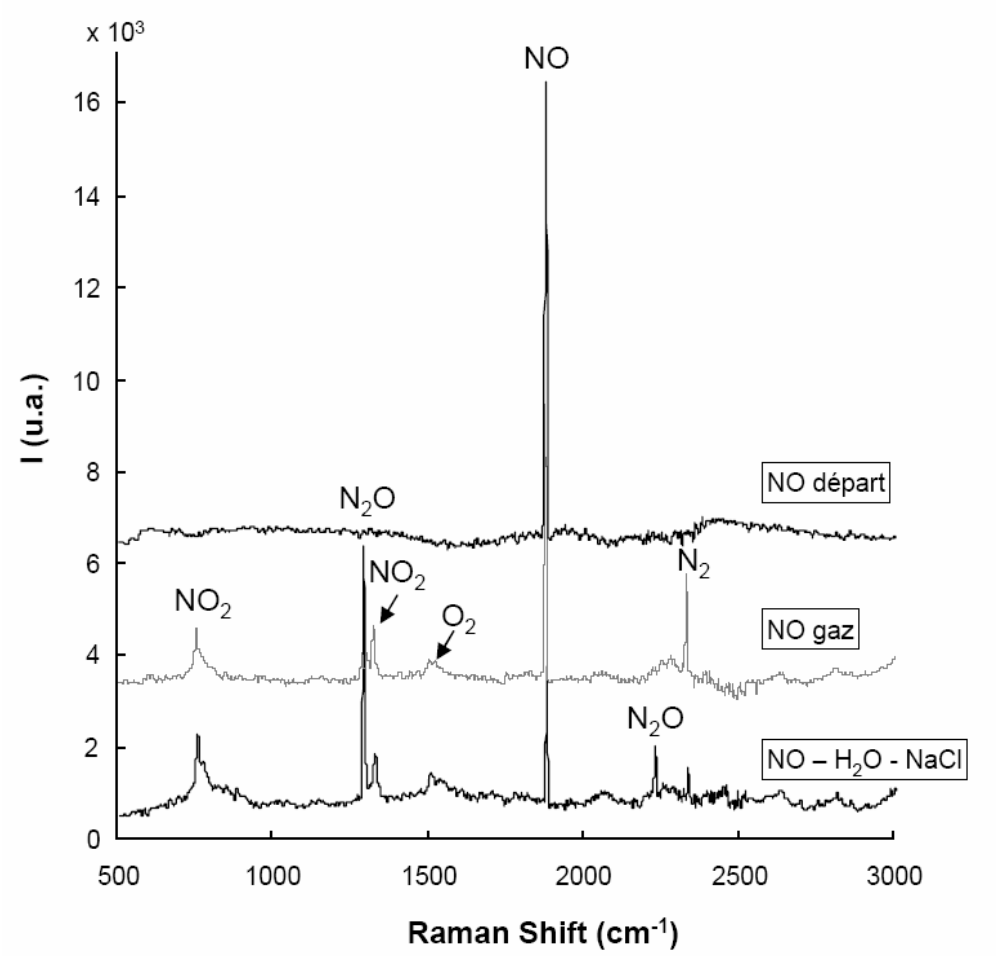


Figure 94 : Analyse Raman du monoxyde d'azote utilisé (NO départ) et des gaz en sortie de capsule pour les systèmes H_2O-NO-NaCl et NO gaz.

L'analyse des inclusions fluides synthétiques en microthermométrie et sous microsonde Raman permet de caractériser les espèces dissoutes azotées.

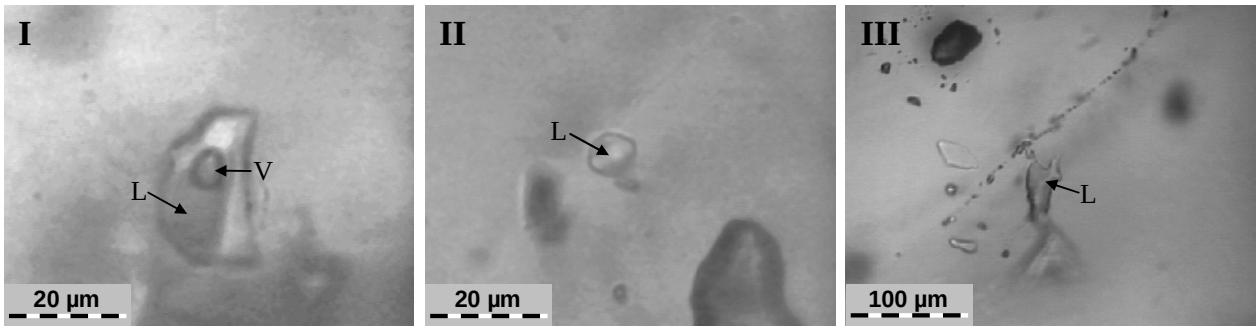
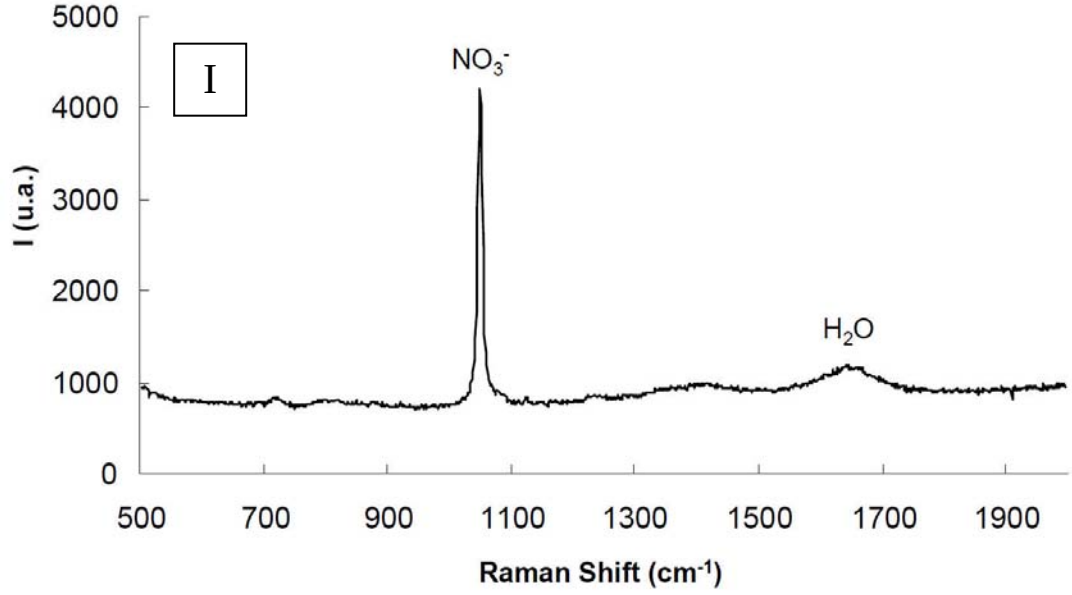


Figure 95 : Inclusions fluides synthétiques du quartz provenant de l'expérimentation NO-H_2O-NaCl. A : inclusion biphasée (L+V). B et C : inclusions monophasiques liquides. (I) Inclusions biphasée liquide - gaz, (II, III) inclusions monophasées liquide.

Les inclusions fluides synthétiques piégées dans le quartz décrépité lors de la phase expérimentale sont de deux types : 1) des inclusions biphasées possédant une phase liquide et une phase vapeur, 2) des inclusions monophasées liquides (Figure 95). Les dernières sont de loin les plus nombreuses. Le chauffage de ces inclusions à la température d'expérimentation ne montre pas d'homogénéisation des inclusions biphasées. Les analyses en Raman ont donc été effectuées à température ambiante. La phase vapeur des inclusions biphasées n'a pu être analysée car instable sous le faisceau laser. Les inclusions monophasiques aqueuses ont tendance à se déstabiliser sous le faisceau en décrépitant.



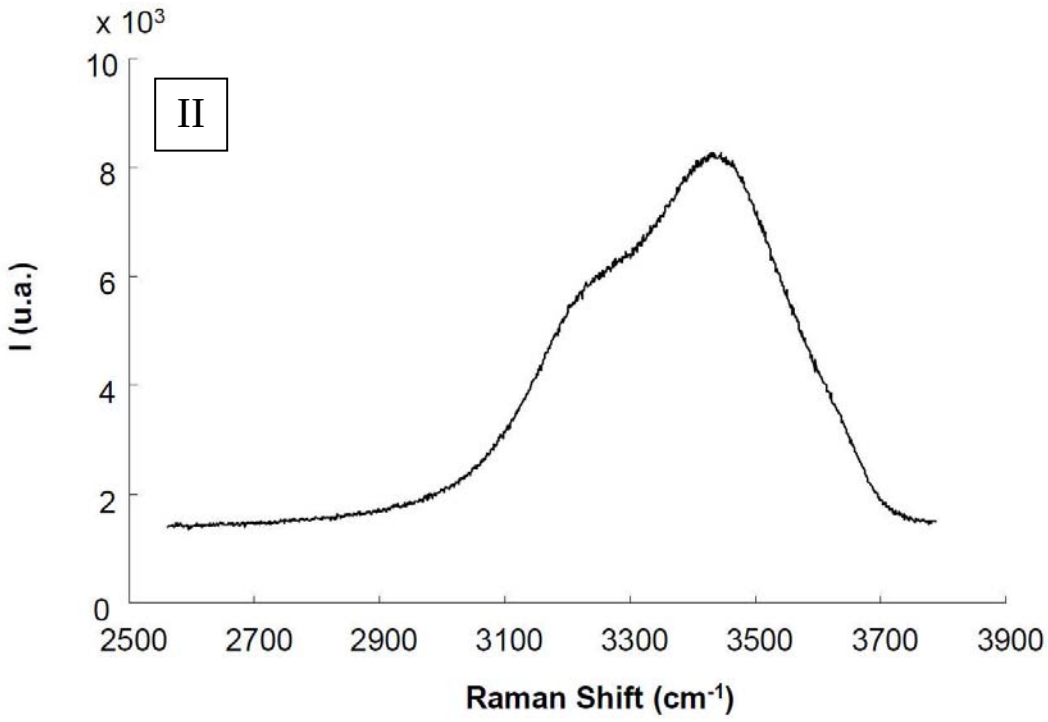


Figure 96 : Spectres Raman de la phase aqueuse liquide de l'inclusion fluide synthétique biphasée A de la Figure 95. (I) Spectre Raman centré sur le pic des nitrates (1049 cm^{-1}), (II) spectre Raman centré sur les bandes principales de l'eau liquide (3260 et 3425 cm^{-1}).

A bas nombres d'onde, la phase aqueuse montre des spectres très similaires dans toutes les inclusions (Figure 96-I) un pic à 1049 cm^{-1} (Sterling et Laird, 1930) correspondant aux nitrates et un pic large autour de 1650 cm^{-1} typique de la bande de déformation de l'eau. Les nitrates sont donc la seule espèce azotée dissoute dans la phase aqueuse. A nombres d'onde élevés, on observe la bande large d'élongation de la molécule d'eau (Figure 96-II). On remarque que le rapport des intensités intégrées A_{NO_3}/A_{H_2O} n'est pas constant ce qui traduit une évolution de la teneur en nitrates de l'eau temporellement et/ou spatialement. Par ailleurs on remarque que ce rapport augmente quand la contribution à 3250 cm^{-1} de la bande d'élongation de l'eau diminue.

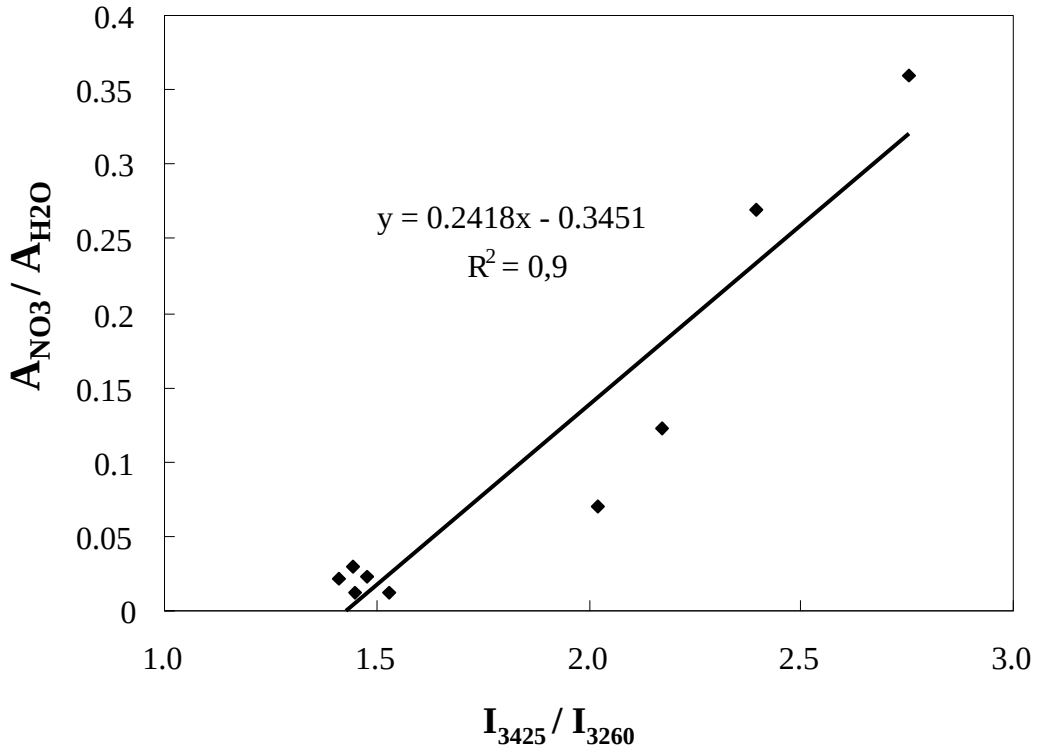


Figure 97 : Evolution du rapport de l'aire des pics des nitrates et de l'eau en fonction du rapport d'intensité des bandes de l'eau à 3260 cm^{-1} et 3425 cm^{-1}.

V.4.2.c. Système dolomite et pyrite / eau + NaCl / NO

V.4.2.c.i. Gaz et phase aqueuse

L'analyse Raman des gaz collectés en fin d'expérience dans la capsule d'or contenant initialement le NO pur montre une phase gaz riche en N_2O (1285 cm^{-1} et 2224 cm^{-1}) et CO_2 (1285 cm^{-1}, 1388 cm^{-1}). Le pic à 1285 cm^{-1} correspond à la somme des vibrations du CO_2 et du N_2O ce qui explique sa forte intensité. Le pic du NO_2 (détecté à 1320 cm^{-1}) est à peine visible comme le pic de N_2 (2330 cm^{-1}). L'oxygène n'est pas détecté.

L'azote est le seul gaz détecté pour l'expérience témoin.

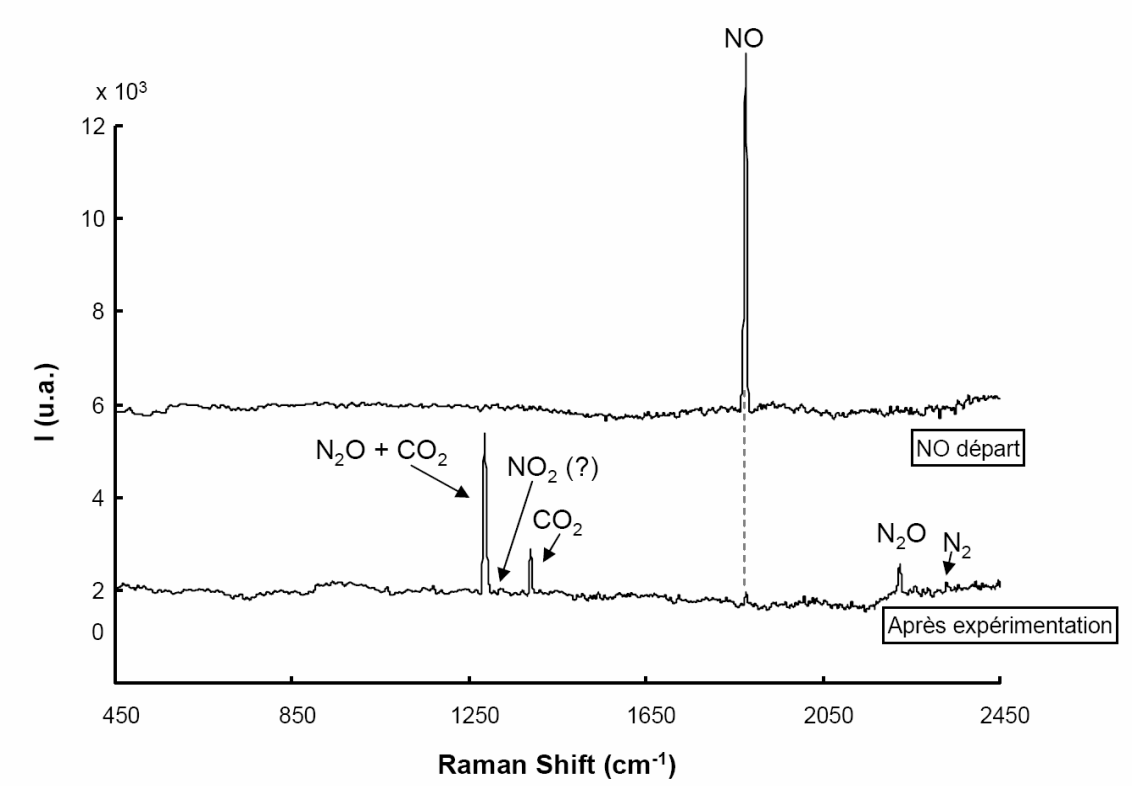


Figure 98 : Spectres Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation (bas) et de la phase gaz initiale (haut). Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la dolomite avec le milieu aqueux. Le monoxyde d'azote a réagi avec la phase aqueuse et la roche pour donner du N_2O et de l'azote. On note la présence hypothétique du NO_2.

La phase aqueuse prélevée en fin d'expérimentation a été analysée par ICPMS. Elle présente des concentrations en mol / l généralement plus élevées que dans l'expérience témoin (Tableau 40) : Le calcium et le magnésium sont 25 et plus de 5000 fois plus concentrés que dans le témoin. Les sulfates, le fer et le silicium présentent une tendance similaire, mais dans de plus faibles proportions (2 à 5 fois). Seul le sodium est moins concentré. Le rapport molaire Ca/Mg reste proche du rapport initial de la dolomite (1,05 contre 1,12 initialement).

	Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si
N_2	$3{,}9\ 10^{-1}$	$3{,}4\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-5}$	$3{,}3\ 10^{-3}$	$1{,}8\ 10^{-4}$	$1{,}6\ 10^{-2}$
NO	$2{,}1\ 10^{-2}$	$6{,}2\ 10^{-2}$	$5{,}9\ 10^{-2}$	$1{,}7\ 10^{-2}$	$4{,}0\ 10^{-4}$	$3{,}3\ 10^{-2}$

Tableau 40 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin, (NO) expérience contenant dolomite et pyrite, NO et eau salée.

Les microcavités du quartz décrépité n'ont pas été scellées. Il n'y a donc aucune analyse possible d'inclusion fluide pour cette expérience.

V.4.2.c.ii. Solides

L'échantillon témoin ne présente pas de transformation notable : les microcristaux de dolomite et pyrite sont toujours présents en fin d'expérience en proportion constante (Figure 99). En sortie d'expérience sous atmosphère de monoxyde d'azote, la dolomite est toujours présente et s'est teintée de rouge-orangé. Les pyrites initiales se sont transformées en minéraux de couleur sombre (noir teinté de rouge), typiques des oxydes de fer.

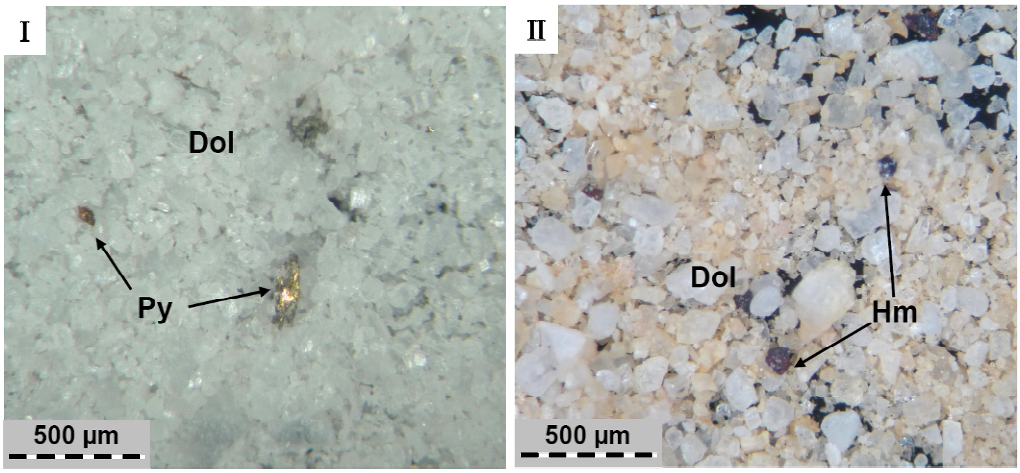


Figure 99 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique Dolomite + pyrite avant (I) et après (II) expérimentation. La poudre minéralogique a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de monoxyde d'azote. (Dol) dolomite, (Hm) hématite, (Py) pyrite.

L'analyse de ces phases en microscopie électronique révèle qu'il s'agit d'hématite (rapport oxygène / fer de 1,5). Ce minéral est présent en pseudomorphose de la pyrite mais aussi sous forme de nanodisques recouvrant les cristaux de dolomite (Figure 100.III). Cependant, ce n'est pas le seul minéral néoformé. L'anhydrite s'est développée sous forme de micro baguettes automorphes à partir du soufre présent en solution dans la phase aqueuse (Figure 100.II).

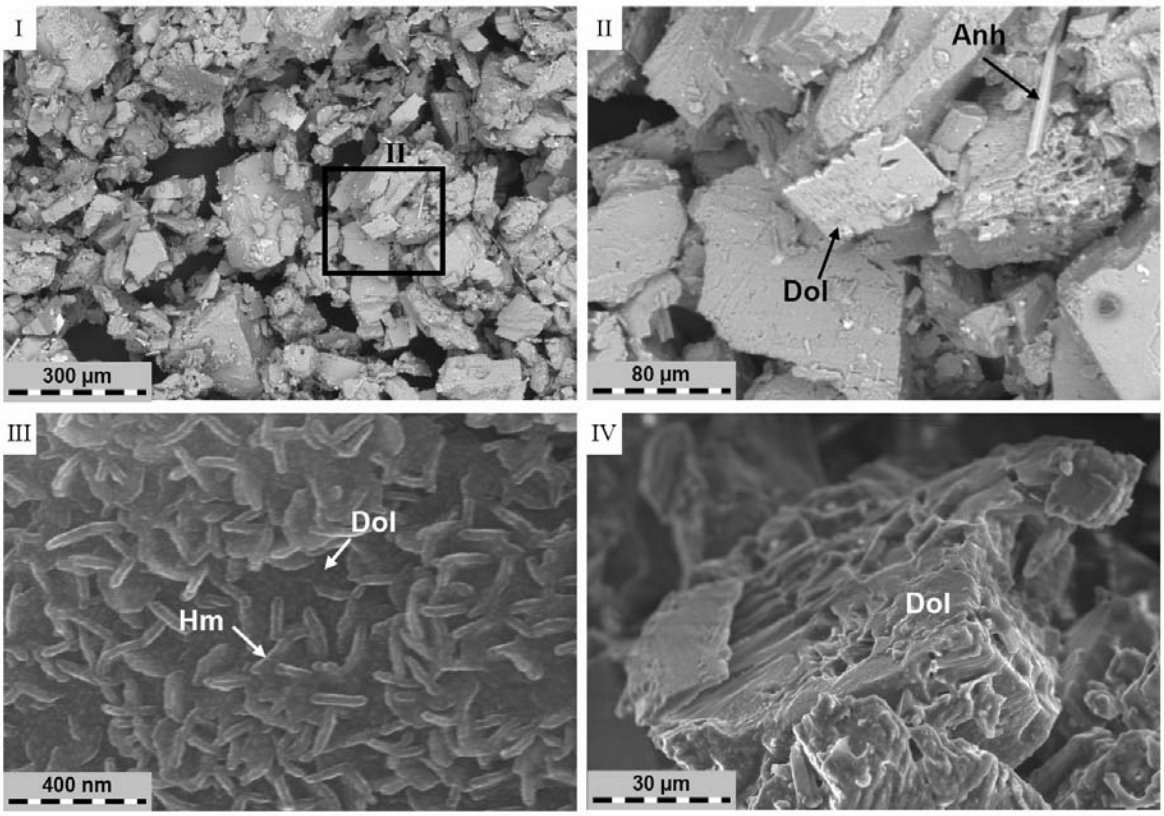


Figure 100 : Images réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de monoxyde d'azote. (I) image BSE d'ensemble des particules, (II) image BSE en zoom sur les dolomites (Dol) et un cristal d'anhydrite (anh). (III) image SE de la surface d'un cristal de dolomite, montrant la présence de nanodisques d'hématite (Hm). (IV) image en SE présentant la surface d'un cristal de dolomite.

La dolomite est toujours la phase minérale principale mais présente un faciès d'altération, avec l'apparition de nombreuses zones de corrosion (Figure 100.IV).

V.4.2.d. Système calcite et muscovite

V.4.2.d.i. Gaz et phase aqueuse

L'expérience contenant le NO pur montre une phase gaz multi composant (Figure 101) dont l'analyse Raman montre N_2O dominant (1285 cm^{-1}, 2224 cm^{-1} et 1170 cm^{-1}) mais aussi CO_2 (1285 cm^{-1}, 1388 cm^{-1}). CO_2 et N_2O ont en commun un pic à 1285 cm^{-1}. N_2, NO_2 et O_2 n'ont pas été détectés. Le monoxyde d'azote a quasiment disparu au profit du protoxyde d'azote.

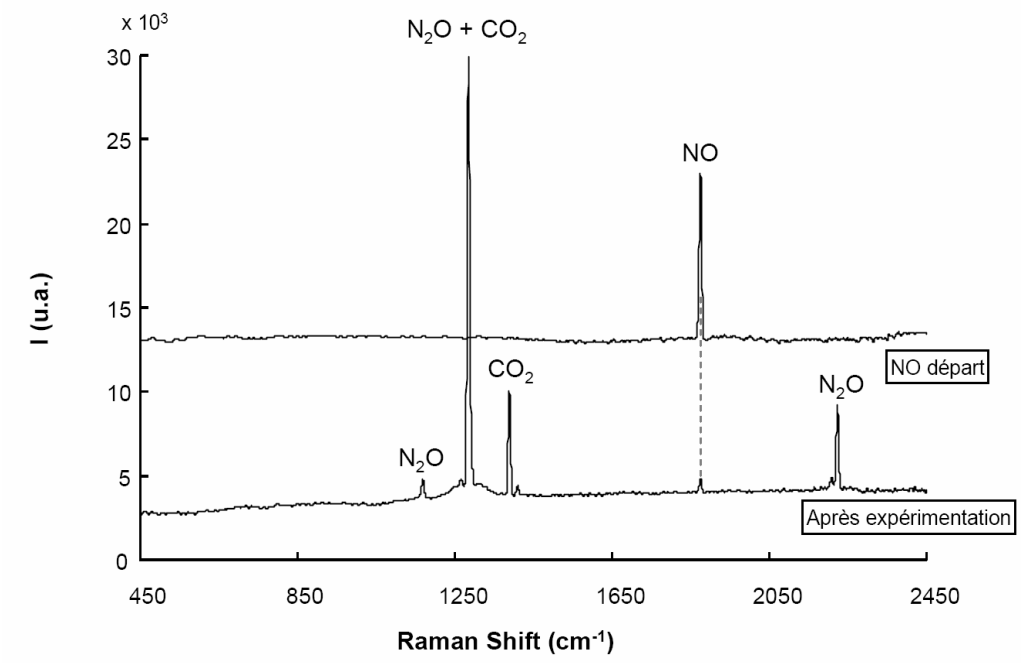


Figure 101 : Spectre Raman de la phase gazeuse en sortie d'expérimentation pour le système calcite – muscovite – NO – eau salée. Le CO_2, absent au départ, est apparu lors de la réaction de la dissolution de la calcite dans le milieu aqueux. Le monoxyde d'azote a réagi avec la phase aqueuse et la roche pour donner du N_2O.

Comparativement à l'expérience témoin, la phase aqueuse prélevée en fin d'expérimentation présente des concentrations légèrement plus élevées en silicium, aluminium, potassium et fer (multipliées par 1,5 à 2 - Tableau 41). Ces éléments proviennent majoritairement de la dissolution du quartz et de la muscovite. Leur évolution indique un faible effet du monoxyde d'azote sur les phases silicatées. Le calcium quant à lui présente une concentration 40 fois plus élevée que pour l'expérience témoin, dû à la dissolution de la calcite.

Le sodium est le seul élément à être relativement constant dans les deux expériences. Il reste cependant inférieur à la concentration initiale dans la phase aqueuse fixée à 0,43 mol / l.

	Na	Ca	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K
N_2	$2{,}7\ 10^{-1}$	$4{,}0\ 10^{-3}$	0	$3{,}0\ 10^{-4}$	$2{,}1\ 10^{-2}$	$1{,}7\ 10^{-3}$	$1{,}5\ 10^{-3}$
NO	$2{,}1\ 10^{-1}$	$1{,}6\ 10^{-1}$	0	$5{,}1\ 10^{-4}$	$5{,}7\ 10^{-2}$	$2{,}9\ 10^{-3}$	$9{,}0\ 10^{-3}$

Tableau 41 : molarité en mol/l des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin contenant calcite, muscovite, N_2 et eau salée, (NO) expérience contenant calcite, muscovite, NO et eau salée.

Les inclusions décrépitées du quartz n'ont pas été scellées lors de l'expérimentation. Il n'y a donc aucune analyse d'inclusion fluide possible pour cette expérience.

V.4.2.d.ii. Solides

L'expérience témoin ne montre aucune transformation observable sous microscopie optique : les cristaux de calcite et muscovite sont toujours présents en proportion identique. La poudre de roche issue de l'expérience sous atmosphère de NO présente une coloration rouge-orangée, typique de la présence d'oxydes de fer (Figure 102), mais la calcite et la muscovite sont toujours présentes.

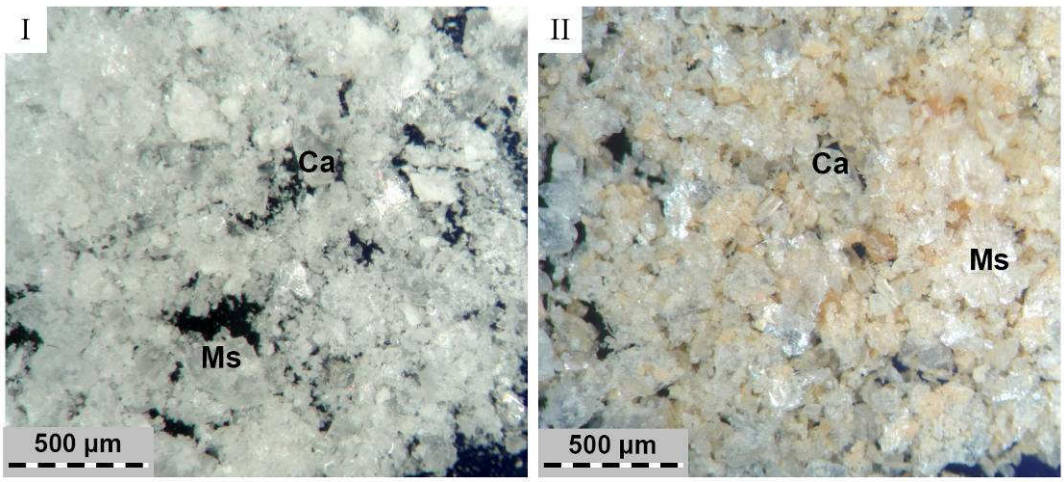


Figure 102 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant (I) et après expérimentation (II) à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de monoxyde d'azote.

Les analyses MEB montrent que des figures de dissolution sont apparues en surface des cristaux de calcite, de façon plus ou moins poussée (Figure 103 II, III, IV). La muscovite quant-à elle semble intacte (Figure 10 I). Les oxydes de fer n'ont pas pu être mis en évidence durant des analyses étant trop petits pour la résolution de 5 µm du MEB utilisé.

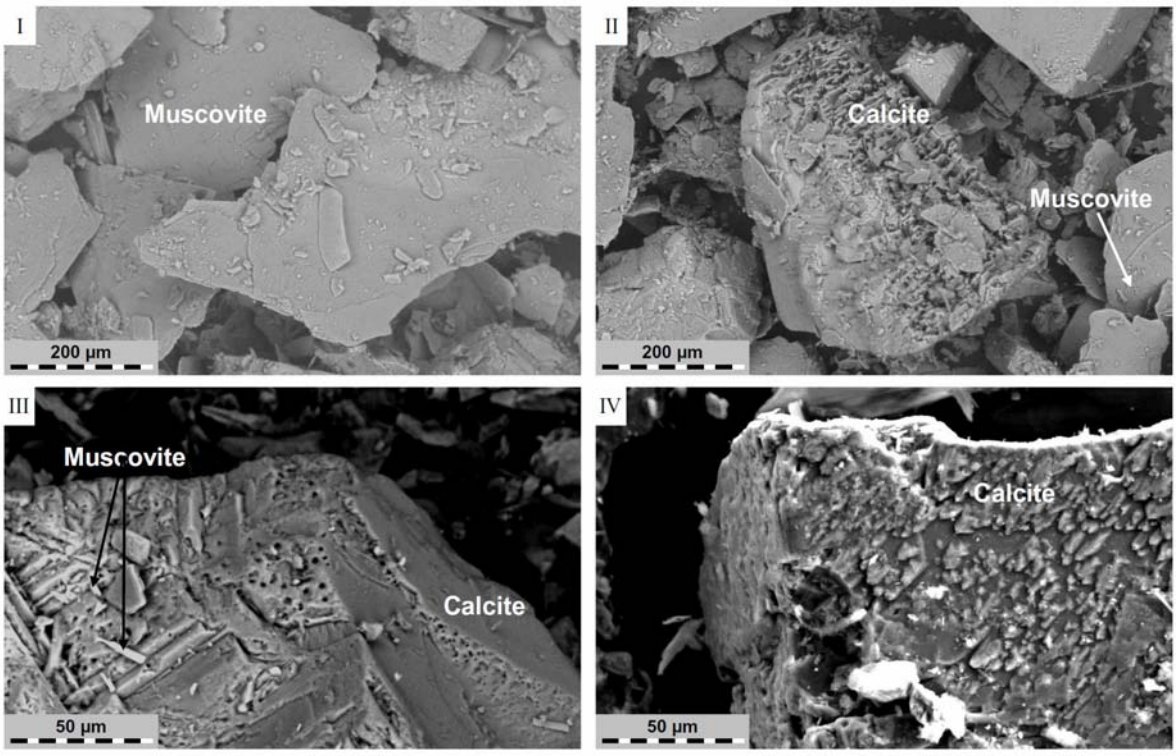


Figure 103 : Images MEB BSE de la muscovite et de la calcite en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage synthétique muscovite – calcite sous atmosphère de NO et en présence d'eau salée. (I) muscovite, (II, III, IV) différentes particules de calcite.

Les analyses MET sont traitées par la méthode de Harvey (Harvey, 1943), et la formule structurale est calculée sur la base de 11 oxygènes. Pour chaque calcul, le fer peut être considéré comme Fe^{2+} ou Fe^{3+}. Ses proportions étant très faibles et ne montrant pas de variation sensible, l'effet de la valence du fer sur la formule structurale des muscovites est donc négligeable. Les données ainsi traitées mettent en évidence de très légers changements de compositions en site interfoliaire (Tableau 42) : les échantillons de muscovite traités montrent un léger enrichissement en calcium et en sodium, pouvant expliquer son déficit en phase aqueuse, et un appauvrissement en potassium. Na et Ca se substituent à K. Les substitutions calciques sont légèrement plus accentuées dans les muscovites sous atmosphère de NO et sont accompagnées par une perte partielle du fer. Ceci concorde avec les observations réalisées par microscopie optique et les analyses sur la phase aqueuse, montrant la présence d'oxydes de fer et une concentration élevée en Ca^{2+} aqueux.

		Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe	K	Na	Ca
Muscovite départ	**1**	2,97	1,03	2,84	1,81	0,20	0,95	0,01	0,02
	2	2,97	1,03	2,86	1,83	0,18	0,94	0,05	0,00
	3	2,99	1,01	2,85	1,83	0,18	0,94	0,04	0,00
	4	2,97	1,03	2,86	1,82	0,19	0,91	0,06	0,01
	5	2,98	1,02	2,83	1,82	0,18	0,93	0,05	0,00
	6	2,99	1,01	2,81	1,80	0,20	0,96	0,04	0,01
	7	2,99	1,01	2,81	1,80	0,19	0,99	0,02	0,02
	8	2,99	1,01	2,84	1,83	0,17	0,91	0,03	0,03
	9	2,99	1,01	2,86	1,84	0,17	0,90	0,06	0,01
	10	2,99	1,01	2,83	1,82	0,18	0,96	0,03	0,02
	Moyenne	**2,98**	**1,02**	**2,84**	**1,82**	**0,18**	**0,94**	**0,04**	**0,01**
	Médianne	**2,99**	**1,01**	**2,84**	**1,82**	**0,18**	**0,94**	**0,04**	**0,01**
	Ecart Type	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,01**	**0,01**	**0,03**	**0,02**	**0,01**
N_2	**1**	3,00	1,00	2,82	1,81	0,19	0,89	0,05	0,01
	2	2,99	1,01	2,83	1,82	0,20	0,79	0,09	0,04
	3	2,99	1,01	2,84	1,83	0,18	0,91	0,05	0,02
	4	2,99	1,01	2,82	1,80	0,20	0,92	0,07	0,01
	5	2,99	1,01	2,82	1,81	0,19	0,83	0,08	0,04
	6	3,05	0,95	2,79	1,84	0,17	0,81	0,09	0,05
	7	2,98	1,02	2,88	1,86	0,17	0,85	0,03	0,02
	8	3,01	0,99	2,88	1,90	0,16	0,90	0,07	0,00
	9	3,00	1,00	2,84	1,84	0,18	0,89	0,03	0,02
	Moyenne	**3,00**	**1,00**	**2,84**	**1,83**	**0,18**	**0,87**	**0,06**	**0,02**
	Médianne	**2,99**	**1,01**	**2,83**	**1,83**	**0,18**	**0,89**	**0,07**	**0,02**
	Ecart Type	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,03**	**0,01**	**0,05**	**0,02**	**0,02**
NO	**1**	3,03	0,97	2,86	1,89	0,12	0,93	0,09	0,00
	2	3,01	0,99	2,89	1,90	0,12	0,88	0,03	0,01
	3	3,00	1,00	2,79	1,78	0,18	0,90	0,04	0,02
	4	3,00	1,00	2,82	1,81	0,16	0,91	0,04	0,00
	5	2,98	1,02	2,81	1,79	0,15	0,95	0,06	0,05
	6	2,98	1,02	2,89	1,87	0,13	0,90	0,06	0,03
	7	2,97	1,03	2,80	1,77	0,18	0,93	0,09	0,03
	8	2,98	1,02	2,87	1,84	0,17	0,84	0,05	0,05
	9	3,02	0,98	2,84	1,86	0,13	0,80	0,05	0,07
	Moyenne	**3,00**	**1,00**	**2,84**	**1,84**	**0,15**	**0,89**	**0,06**	**0,03**
	Médianne	**3,00**	**1,00**	**2,84**	**1,84**	**0,15**	**0,90**	**0,05**	**0,03**
	Ecart Type	**0,02**	**0,02**	**0,04**	**0,05**	**0,02**	**0,05**	**0,02**	**0,02**

Tableau 42 : Formules structurales des muscovites de départ, après expérience sous atmosphère d'azote (N_2) et sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO) recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et de la formule de Harvey sur une base de 11 oxygènes (Harvey, 1943).

V.4.2.e. Roche réservoir

V.4.2.e.i. Gaz et phase aqueuse

Le gaz initial de l'expérience en présence de NO montre sa contribution Raman spécifique à 1877 cm^{-1}. En fin d'expérience (150°C, 100 bar, 1 mois) la phase gaz résiduelle (Figure 101) montre la présence dominante de NO associé aux espèces N_2O (1285 cm^{-1}, 2224 cm^{-1} et 1170 cm^{-1}) et CO_2 (1285 cm^{-1}, 1388 cm^{-1}). CO_2 et N_2O ont en commun un pic à 1285 cm^{-1}. L'azote est présent en infime proportions (2331 cm^{-1}). Le NO_2 et l'oxygène sont absents ou en

proportions telles qu'ils sont indétectables par analyse Raman. Le CO_2 initialement absent est apparu au cours de l'expérience lors de la réactivité du système.

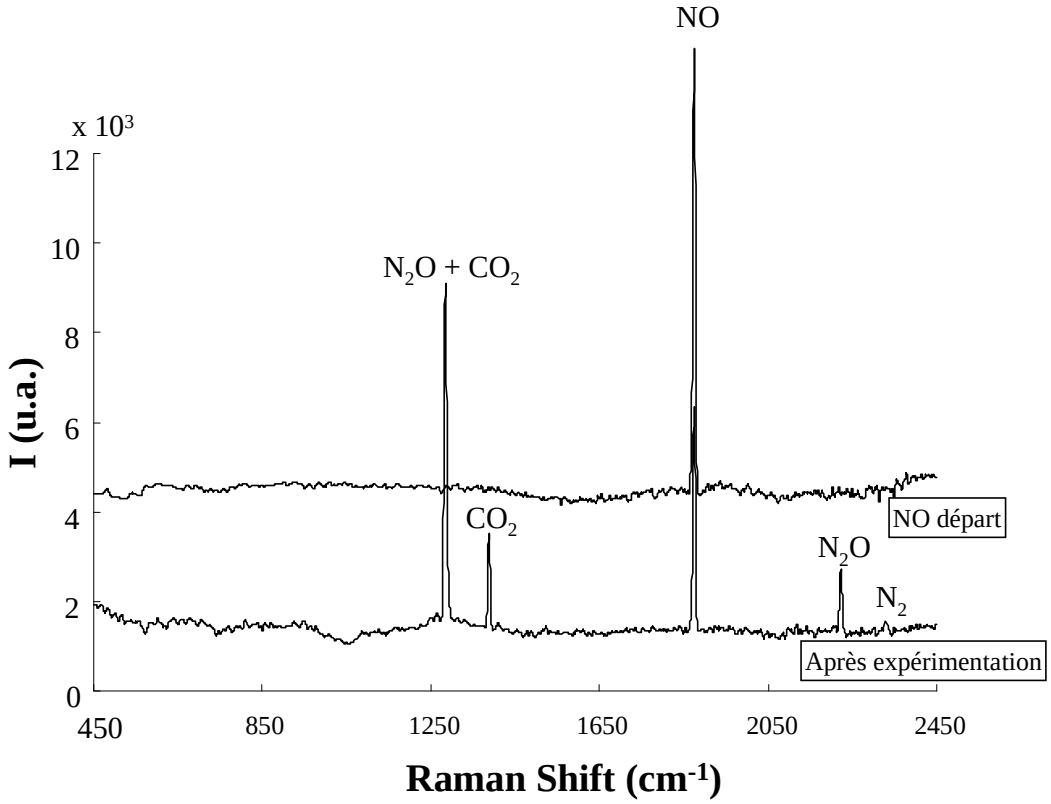


Figure 104 : Spectre Raman du NO initial (haut) et de la phase gaz en sortie d'expérimentation (bas) concernant le système roche réservoir – NO – eau salée (150°C, 100 bar, 1 mois).

Comparativement à l'expérience témoin menée sous atmosphère de N_2, la phase aqueuse prélevée en fin d'expérimentation présente des concentrations nettement plus élevées (20 à plus de 1000 fois) en calcium et magnésium (Tableau 43). La solution récupérée en présence de NO est légèrement enrichie en sulfates et appauvrie en sodium (rapport de trois entre le témoin et l'expérience). Ces différences sont dues à la réactivité de la roche. Les autres éléments ont des concentrations équivalentes. Leurs faibles variations peuvent s'expliquer par les proportions minéralogiques initiales différentes entre l'échantillon de roche témoin et la roche de l'expérience en présence de NO (les masses et le rapport fracture / matrice sont différents).

	Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba
N_2	$4{,}3\ 10^{-1}$	$6{,}1\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-4}$	$1{,}2\ 10^{-3}$	$4{,}2\ 10^{-4}$	$2{,}8\ 10^{-2}$	$1{,}5\ 10^{-3}$	$1{,}6\ 10^{-3}$	$1{,}3\ 10^{-5}$
NO	$1{,}4\ 10^{-1}$	$1{,}3\ 10^{-1}$	$1{,}2\ 10^{-1}$	$3{,}1\ 10^{-3}$	$2{,}4\ 10^{-4}$	$1{,}9\ 10^{-2}$	$8{,}7\ 10^{-4}$	$< 1\ 10^{-4}$	$8{,}5\ 10^{-6}$

Tableau 43 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin, (NO) expérience contenant roche, NO et eau salée.

Le quartz initialement décrépité présente des inclusions fluides néoformées, toute biphasées liquide - gaz (Figure 105). Elles ont été analysées par microspectrométrie Raman. La phase gaz se compose de monoxyde d'azote, mais aussi de protoxyde d'azote et dioxyde de carbone, comme observé sur le spectre du gaz résiduel en sortie de capsule. L'azote est de même potentiellement présent car on peut distinguer un léger pic autour de 2330 cm^{-1}. Néanmoins ce pic pourrait correspondre a une contamination du spectre par l'azote de l'air.

La phase liquide aqueuse présente les pics spécifiques de plusieurs espèces : on retrouve le protoxyde d'azote mais aussi les pics des nitrates (1049 cm^{-1} – Sterling et Laird, 1930) ainsi qu'un pic caractéristique des ions ammonium (1432 cm^{-1} – mesuré sur une solution saturée de NH_4Cl à 20°C sur le même appareil). Les ions hydrogénocarbonates sont de même visibles de façon anecdotique, détectés autour de 1360 cm^{-1}. Le $CO_{2,aq}$ est potentiellement présent dans la phase aqueuse mais est invisible sur le spectre car il se superpose au pic du N_2O_{aq} (proche de 1282 cm^{-1}). Au vu de l'intensité des pics, les ions NO_3^- sont de loin l'espèce principale. La proximité de la bulle de gaz explique la présence des pics du protoxyde d'azote. Il en va de même pour le pic des nitrates sur le spectre de la bulle de gaz. L'inclusion fluide étant petite, le faisceau laser focalisé sur une phase affecte en même temps une partie de l'autre phase. L'analyse en microthermométrie s'est révélée impossible car les inclusions fluides ont décrépité pendant le chauffage.

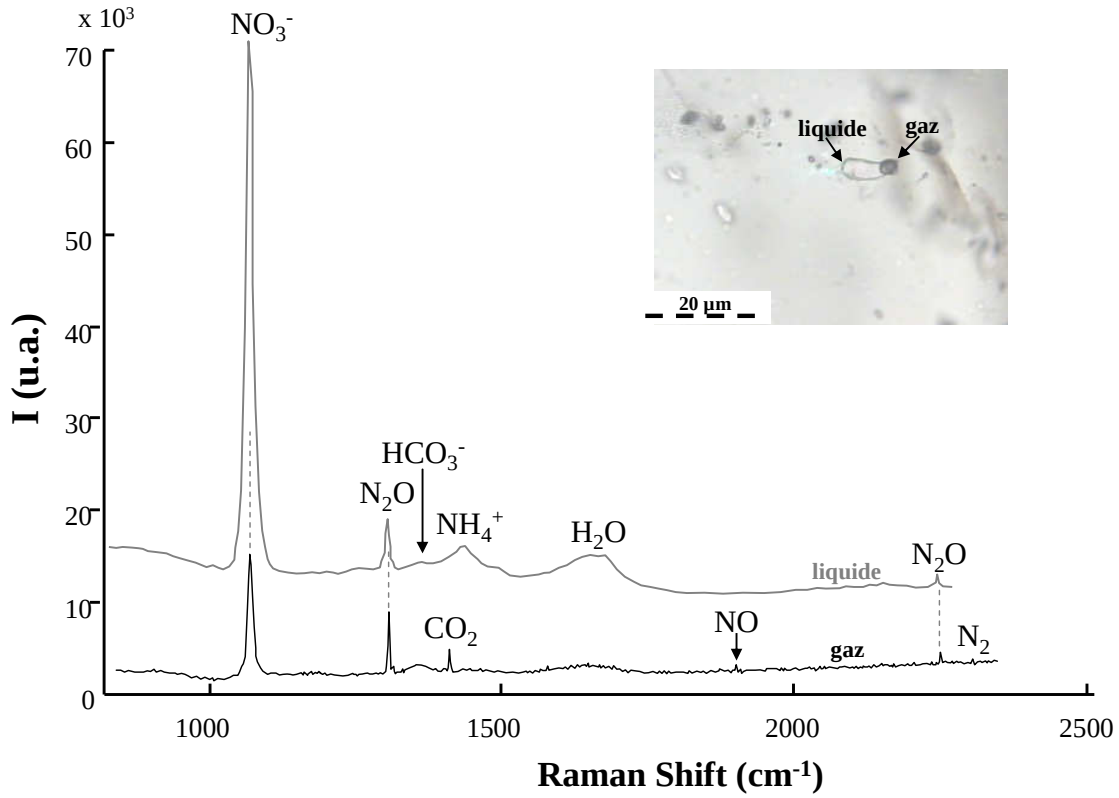


Figure 105 : image en microscopie optique d'une inclusion fluide synthétique et spectres Raman correspondants. L'inclusion contient une phase aqueuse (spectre du haut) contenant du N_2O, NH_4^+, NO_3^-, ainsi qu'une phase gazeuse (spectre du bas) composée de NO, N_2O et CO_2.

V.4.2.e.ii. Solides

Le bâtonnet de roche initial est toujours présent et reconnaissable, mais il a subi des transformations importantes. L'échantillon est dépoli et la roche a pris de nouvelles colorations : les minéraux de fracture se sont colorés en rouge-orangé typique des oxydes de fer et la matrice s'est éclaircie. Ces changements sont accompagnés de la création de porosité dans les deux faciès mais de façon plus accentuée dans la fracture (Figure 106).

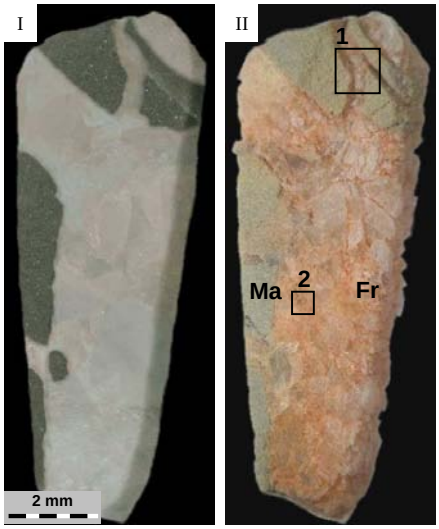


Figure 106 : Images en microscopie optique de la roche réservoir avant (I) et après (II) expérimentation. (Fr) fracture, (Ma) matrice. Les zones 1 et 2 correspondent aux images de la Figure 107.

Les principales transformations minéralogiques ont été observées au MEB. Le faciès de fracture présente un relief négatif par rapport au faciès de matrice, surtout sur les épontes calcitiques des fractures (Figure 107 I). Ceci s'explique par la présence de minéraux résistants dans la matrice comme les argiles et le quartz et par une dissolution plus importante de la calcite que des dolomites. Un zoom dans la fracture (image 2) montre que l'altération des carbonates se localise dans les clivages, avec de profonds golfes de corrosion (plusieurs centaines de microns), pouvant ainsi atteindre les minéraux sous-jacents. Ces dissolutions sont accompagnées de néoformations minérales : la barytine s'est développée en surface de l'échantillon sous forme de fleurs microscopiques éparses sur toute la surface de l'échantillon (images 2 et 3). Un autre sulfate, l'anhydrite, précipite sous forme de fines plaquettes de 100 µm d'extension, préférentiellement fixés sur les silicates de la matrice. Les analyses EDS révèlent que les pyrites se sont complètement oxydées in situ en cristaux d'hématite nanométriques uniformes, le soufre ayant disparu. Cependant, une partie du fer est passée en solution et a précipité sur toute la surface de l'échantillon sous forme d'hématite, responsable de la couleur rosée de la roche.

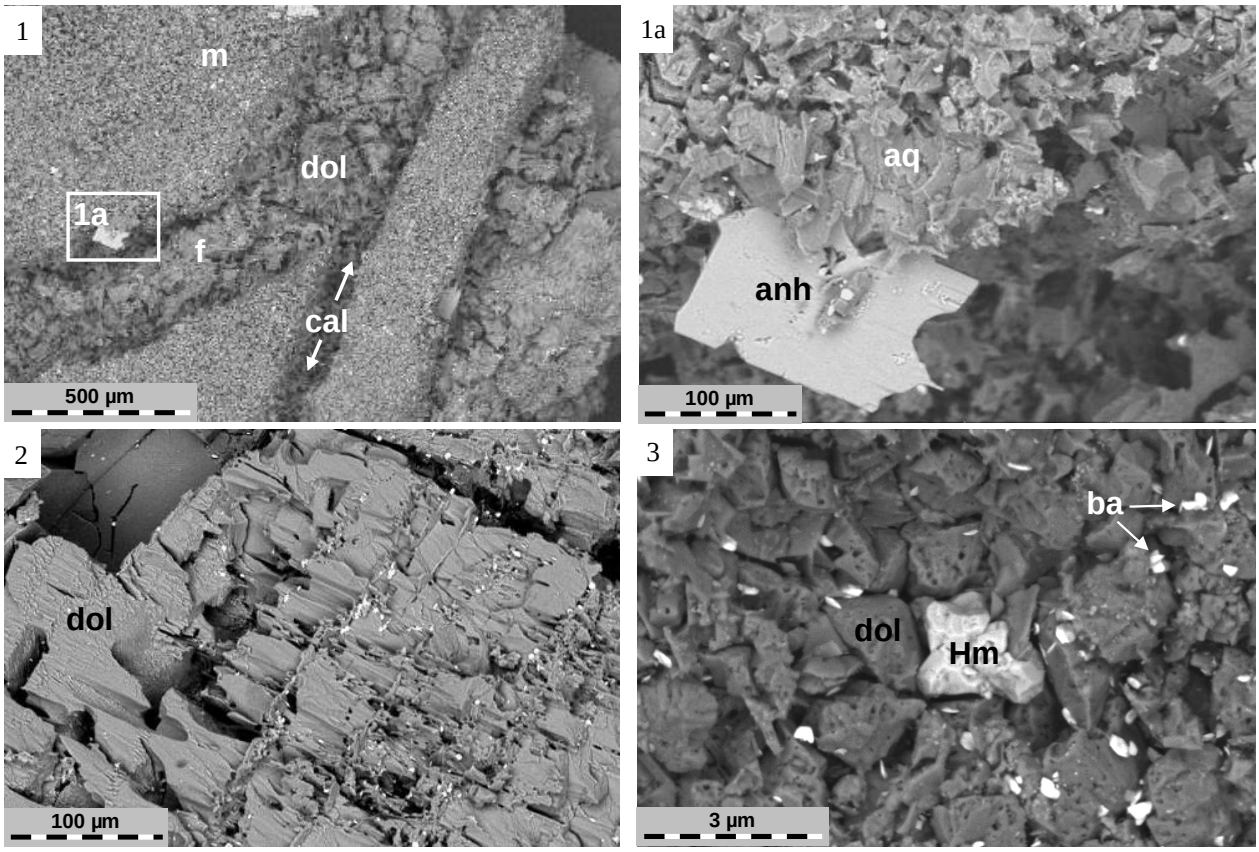


Figure 107 : Images MEB en BSE de l'échantillon de roche réservoir après réactivité en présence de NO pur et eau salée. (1) vue globale sur la matrice et la fracture, (1a) zoom sur un cristal d'anhydrite, (2) zoom sur la porosité créée dans la fracture, (3) cristaux de barytine. (anh) anhydrite, (aq) argiles et quartz, (ba) barytine, (cal) calcite, (dol) dolomite, (m) matrice, (f) fracture.

La chimie des argiles a été analysée en MET, après dispersion de la poudre dans de l'éthanol (Tableau 44). Les données sont traitées par la méthode de Harvey (Harvey, 1943), appliquée pour des minéraux argileux à 11 oxygènes, et comparées aux valeurs moyennes de l'échantillon témoin. On constate une perte légère du silicium tétraédrique, remplacé par de l'aluminium. Cette substitution entraîne une perte de charge en feuillet octaédrique, compensée par l'incorporation de fer et de magnésium. L'évolution du potassium est plus complexe. Les argiles montrent des proportions très disparates depuis un pôle riche vers un pôle quasiment dépourvu de potassium. L'absence de potassium n'est pas compensée par l'incorporation de sodium ou de calcium.

		Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe3+	Mg	K	Na	Ca
NO	1	2,84	1,16	2,72	1,56	0,01	1,08	0,06	0,00	0,11
	2	3,36	0,64	2,43	1,80	0,04	0,21	0,66	0,03	0,01
	3	3,28	0,72	2,48	1,76	0,05	0,26	0,74	0,00	0,02
	4	3,31	0,69	2,44	1,74	0,07	0,25	0,74	0,00	0,02
	5	3,29	0,71	2,44	1,73	0,07	0,27	0,69	0,00	0,03
	6	3,38	0,62	2,35	1,72	0,06	0,28	0,65	0,01	0,02
	7	3,19	0,81	2,46	1,66	0,11	0,27	0,70	0,03	0,12
	8	3,22	0,78	2,42	1,65	0,04	0,64	0,42	0,00	0,01
	9	3,45	0,55	2,18	1,63	0,10	0,34	0,66	0,01	0,01
	10	2,83	1,17	2,80	1,63	0,01	1,11	0,00	0,00	0,02
	11	3,05	0,95	2,53	1,57	0,01	1,06	0,02	0,00	0,04
	12	2,92	1,08	2,68	1,60	0,01	1,05	0,13	0,00	0,01
	13	3,48	0,52	2,22	1,70	0,06	0,27	0,71	0,00	0,00
	14	3,45	0,55	2,31	1,76	0,01	0,28	0,63	0,00	0,02
	15	2,76	1,24	2,88	1,64	0,00	1,14	0,02	0,00	0,01
	16	3,49	0,51	2,17	1,66	0,06	0,36	0,62	0,00	0,00
	17	3,03	0,97	2,58	1,61	0,01	1,02	0,05	0,00	0,01
	18	3,47	0,53	2,22	1,69	0,03	0,33	0,73	0,00	0,00
	19	3,48	0,52	2,19	1,67	0,04	0,37	0,63	0,00	0,02
	20	2,82	1,18	2,77	1,59	0,01	1,16	0,07	0,00	0,00
	21	3,33	0,67	2,39	1,72	0,06	0,29	0,73	0,01	0,00
	22	3,50	0,50	2,15	1,65	0,06	0,38	0,63	0,00	0,01
	23	3,25	0,75	2,61	1,86	0,01	0,19	0,60	0,06	0,04
	24	3,01	0,99	2,99	2,00	0,04	0,01	0,73	0,11	0,00
	25	3,53	0,47	2,18	1,71	0,02	0,32	0,61	0,00	0,02
	26	3,38	0,62	2,48	1,86	0,07	0,15	0,52	0,00	0,00
	27	3,46	0,54	2,22	1,68	0,04	0,33	0,71	0,00	0,01
	28	3,47	0,53	1,64	1,12	0,74	0,25	0,35	0,00	0,05
	29	2,86	1,14	1,41	0,26	2,07	0,03	0,05	0,00	0,02
	Moyenne	**3,21**	**0,79**	**2,29**	**1,51**	**0,29**	**0,45**	**0,46**	**0,01**	**0,02**
	Médianne	**3,29**	**0,71**	**2,42**	**1,66**	**0,04**	**0,29**	**0,62**	**0,00**	**0,02**
	Ecart type	**0,26**	**0,26**	**0,49**	**0,56**	**0,71**	**0,37**	**0,28**	**0,02**	**0,03**
N_2	**Moyenne**	**3,49**	**0,51**	**2,28**	**1,76**	**0,07**	**0,22**	**0,57**	**0,00**	**0,01**
	Médianne	**3,52**	**0,48**	**2,23**	**1,78**	**0,07**	**0,23**	**0,60**	**0,00**	**0,00**
	Ecart type	**0,12**	**0,12**	**0,20**	**0,11**	**0,03**	**0,10**	**0,14**	**0,01**	**0,01**

Tableau 44 : Analyses élémentaires des argiles après expérience sous atmosphère d'azote (N_2) et sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO). Les formules structurales sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943).

Les points d'analyse dans le diagramme Si versus charge interfoliaire (Figure 108) s'organisent en deux groupes pour les argiles vieillies en présence de NO: un premier groupe organisé sur une ligne autour du point correspondant à la beidellite haute-charge théorique et un deuxième groupe à faible charge interfoliaire et silicium tétraédrique réduit à 3. Le premier groupe correspond aux argiles riches en potassium. Il représente les illites initiales, partiellement transformées en beidellites-K, appauvries en silicium (-0,2) et fer (-0,02) et enrichies en aluminium (+0,2), magnésium (+0,1), potassium +(0,1) et calcium (+0,02). Le deuxième groupeest supposé comme étant les résidus d'une transformation des smectites initiales fortement enrichies en magnésium (+0,7), et plus modérément en aluminium (+0,3) et fer (+0,03 voire +1). Il correspond aux points grisés dans le Tableau 44. Leur composition

montre une évolution constante : plus la charge interfoliaire est faible, plus le potassium laisse place au magnésium. Ces points se rapprochent d'un pôle chlorite lorsqu'ils sont placés dans le diagramme Si versus charge interfoliaire (zone entourée en pointillés sur la Figure 108). Ce pôle a été recalculé pour une formule basée sur 14 oxygènes en tenant en compte de l'évolution des smectites depuis leur composition initiale et leur devenir en fin d'expérience (flèche sur la Figure 108) :

$$(Si_{3.43}\ Al_{0.57})^{IV}(Al_{3.15}\ Mg_{1.56})^{VI}O_{12}(OH)_4$$

Cette chlorite magnésienne est di-trioctaédrique et se rapproche du pôle pur Mg-sudoïte de composition $(Si_3Al)^{IV}(Al_3\ Mg_2)^{VI}O_{12}(OH)_4$. Les smectites de la roche réservoir semblent donc se chloritiser.

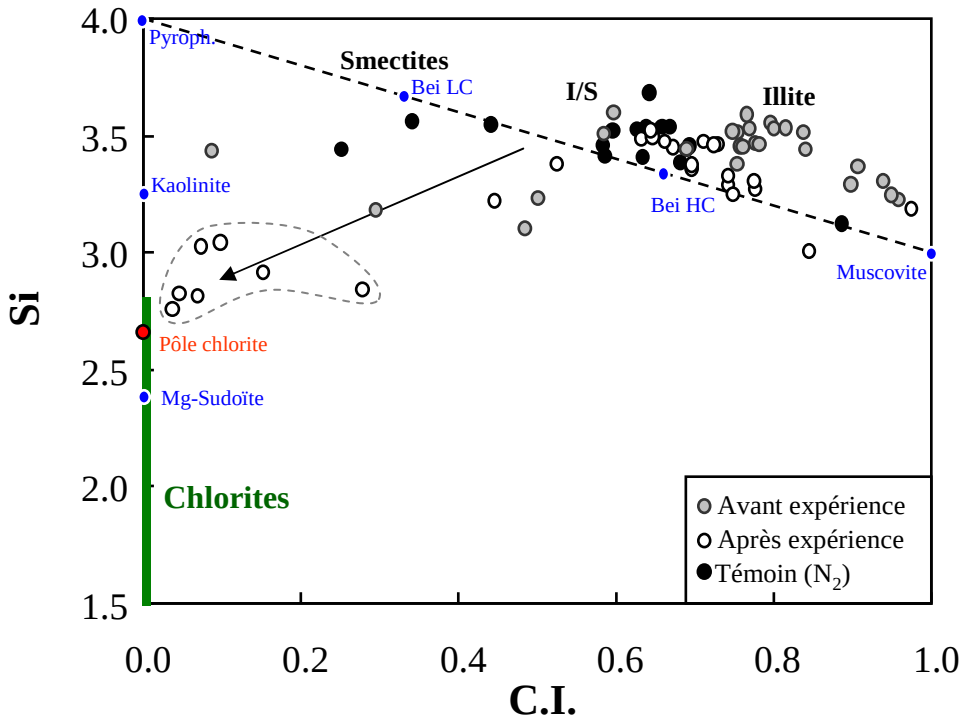


Figure 108 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche réservoir avant et après réactivité en présence de NO et d'eau salée à partir des formules structurales calculées sur 11 oxygènes et Fe^{3+} (Harvey, 1943). Le diagramme est adapté à partir de Hubert, 2009. (cercles gris) échantillon sain, (cercles noir) échantillon témoin (azote), (cercles blancs) échantillon après expérimentation au NO. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre IV du présent manuscrit.

V.4.2.f. Roche couverture

V.4.2.f.i. Gaz et phase aqueuse liquide

Le gaz analysé par sonde Raman en sortie de capsule montre la présence de nouveaux composés en plus du monoxyde d'azote (Figure 109) : le protoxyde d'azote (1285 et 2224 cm^{-1}), l'azote (2335 cm^{-1}), et le CO_2 (1285 et 1388 cm^{-1}). Le CO_2 et le N_2O présentent un pic commun. L'azote est présent dans des proportions infimes par rapport aux autres gaz. Le CO_2 initialement absent est apparu au cours de l'expérience lors de la réactivité du système.

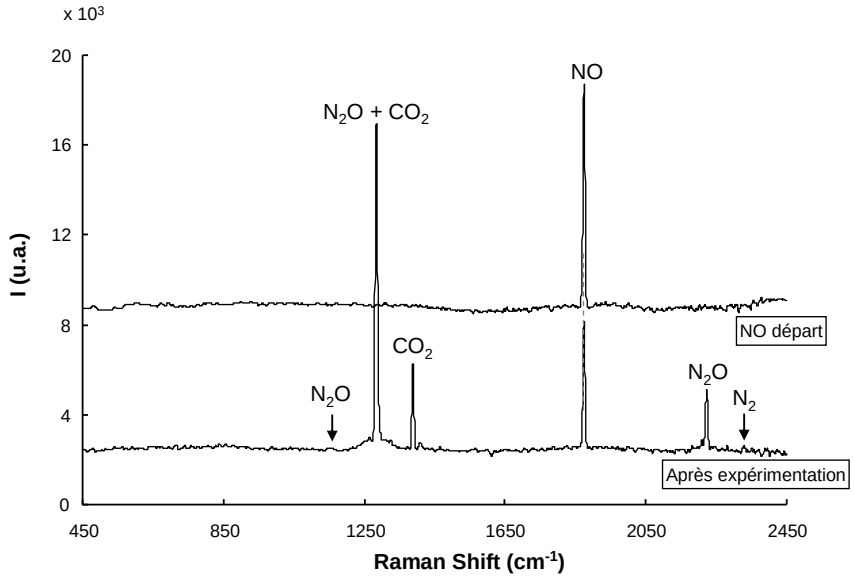


Figure 109 : Spectres Raman de la phase gaz initial (haut) et en sortie d'expérimentation (bas) concernant le système roche couverture – NO en présence d'eau salée. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la roche avec le NO.

La composition de la phase aqueuse issue des analyses par ICP présente des évolutions disparates par rapport à l'échantillon témoin (Tableau 45). Les éléments issus des minéraux silico-alumineux (Si, Al, K) ainsi que le fer et le baryum sont équivalents au témoin. Le calcium et le magnésium montrent des concentrations plus de cents fois supérieures au témoin, alors que le sodium est moins présent (concentration divisée par six). Ceci s'explique par la réactivité différentielle des minéraux : les phases argileuses ont visiblement peu réagi à l'inverse des carbonates, notamment la calcite (la concentration en calcium est quinze fois supérieure à celle du magnésium). Le fer semble être stable, mais son évolution est plus complexe et est précisée dans l'analyse des phases solides.

	Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K	Ba
N_2	4,8 10^{-1}	5,0 10^{-3}	<1 10^{-4}	5,2 10^{-4}	1,3 10^{-4}	1,4 10^{-2}	5,2 10^{-4}	7,8 10^{-4}	1,3 10^{-5}
NO	8,2 10^{-2}	2,3 10^{-1}	1,6 10^{-2}	3,4 10^{-3}	1,4 10^{-4}	1,5 10^{-2}	6,1 10^{-4}	8,3 10^{-4}	1,6 10^{-5}

Tableau 45 : molarités (mol / l) des éléments présents dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation. (N_2) témoin, (NO) expérience de réactivité de la roche couverture face au NO pur. La concentration de magnésium pour le témoin est inférieure à la limite de détection de l'appareil.

Des inclusions fluides synthétiques se sont formées au sein du quartz décrépité. Elles sont toutes du même type, composé d'une phase vapeur et d'une phase aqueuse (Figure 110). La phase vapeur se compose de CO_2 et de N_2O, confirmant les résultats de l'analyse des gaz en sortie de capsule. La phase aqueuse est principalement composée de nitrates (1049 cm^{-1} – Sterling et Laird, 1930). Le pic situé à 1350 cm^{-1} correspond à un composé graphiteux présent en impuretés sur la paroi interne de l'inclusion fluide peut-être issu de la dégradation de la matière organique dispersée dans la matrice de la roche.

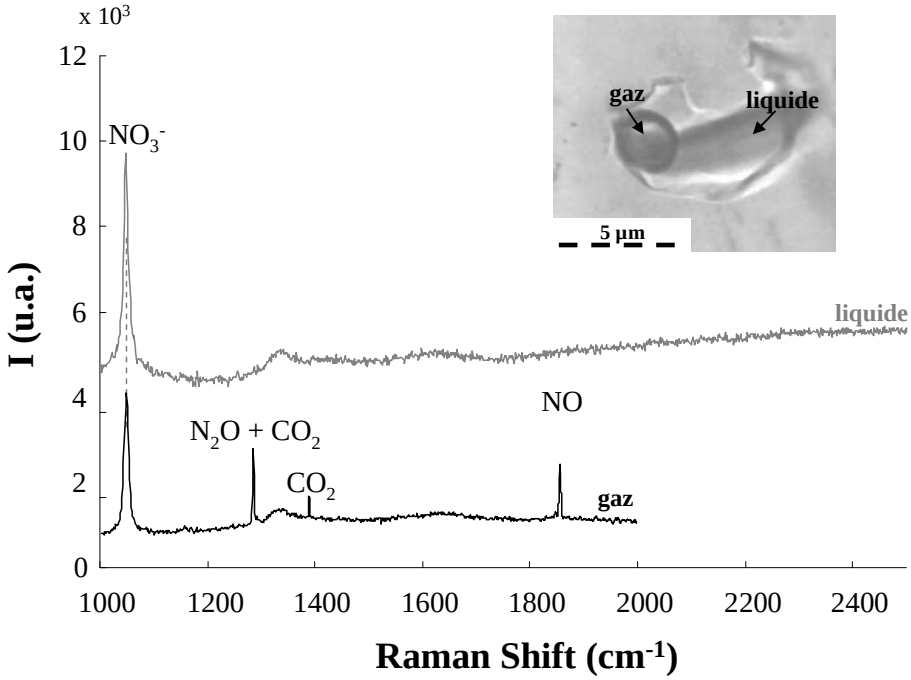


Figure 110 : Spectres Raman de chacune des phases contenues dans l'inclusion fluide issue de l'expérimentation roche couverture-NO-eau salée. Haut : phase liquide, bas : phase vapeur

V.4.2.f.ii. Solides

L'observation macroscopique montre que l'échantillon témoin est très peu de différent de la roche de départ (légère coloration orangée sur la moitié de la baguette de roche - chapitre V.1). L'échantillon en sortie d'expérimentation sous atmosphère de NO est très fortement transformé (Figure 111). Les angles de la baguette sont tous arrondis et l'échantillon a perdu des morceaux en certains endroits et a pris une teinte orange vif. Le poli a laissé place à une surface rugueuse et très friable.

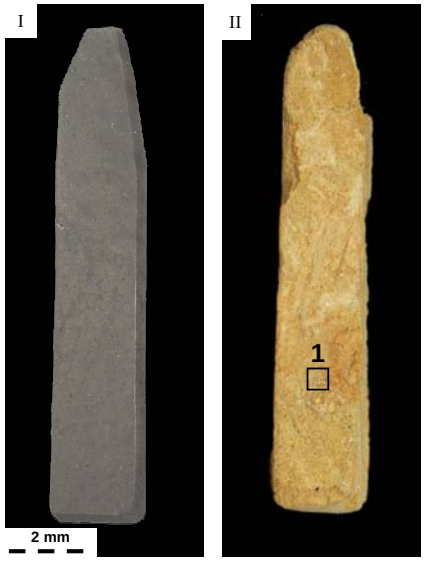


Figure 111 : Roche couverture avant et après expérimentation en présence de NO et eau salée chargée à 25 g/l NaCl. (I) échantillon initial, (II) échantillon final, (1) zone d'analyse en MEB correspondant à l'image 1 de la Figure 112.

L'analyse en DRX de la roche après expérience en présence de NO révèle la présence des minéraux de départ ainsi que de l'hématite. L'observation en MEB (Figure 112) révèle dans un premier temps que la surface rugueuse est dûe à la création de porosité par dissolution de la calcite. Celle-ci est difficilement observable en surface et est toujours en retrait lorsqu'elle est présente (image I). Ainsi il ne reste que les argiles et le quartz en surface. Les zones de l'échantillon les plus friables correspondent aux zones où la calcite était initialement plus concentrée. Les sidérites et pyrites ont disparu et se sont transformées in situ en hématite. L'hématite en remplacement de la pyrite présente des faciès de pseudomorphose, avec conservation de la forme cubique de la pyrite (Figure 112-III). Les minéraux zonés présentent une cavité en place de la dolomite de cœur et de l'hématite en remplacement de la sidérite périphérique (Figure 112-II). Les néoformations minérales sont l'anhydrite sous forme de

baguettes microscopiques et la barytine sous forme de nano inflorescences. L'hématite est en outre présente sous forme d'un tapissage nanoscopique uniforme sur tout l'échantillon (Figure 112-IVb).

La transformation des argiles a été caractérisée par MET, après dispersion de la poudre dans de l'éthanol (Tableau 46). Comparativement aux argiles de départ, on observe une baisse dans les teneurs en fer et magnésium (valeurs moyennes divisées par 1,5), tandis que les autres éléments voient leur proportion augmenter. L'oxygène quant-à lui reste à peu près constant (évolution inférieure à 2 mole % par rapport à l'échantillon initial). La proportion moyenne de calcium est quasiment triplée et présente des valeurs dispersées comprises entre 0 et 2 mole %. Le sodium est généralement absent. Cependant, lorsqu'il est présent, il montre des valeurs comprises entre 0,11 et 1 mole %, nettement supérieures aux échantillons témoin et initiaux. Le silicium, l'aluminium et le potassium présentent une légère augmentation relative de leur valeur initiale de 3 à 15 %.

	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
NO	1	18,13	14,43	1,9	1,31	3	0,11	0,75	60,37
	2	18,32	14,09	3,05	1,07	2,57	0	0,67	60,23
	3	16,8	16,11	0,41	0	4,81	0,21	0,06	61,6
	4	18,27	12,27	1,16	0,74	0,7	0	1,34	65,52
	5	16,86	12,78	2,83	1,16	2,29	0,13	1,95	62
	6	19,97	12,85	0,98	0,62	0,63	0,1	1,08	63,77
	7	19,47	16,17	0,74	0,34	3,98	0	0,76	58,54
	8	18,86	14,3	4,13	1,45	3,58	0,18	1,56	55,94
	9	17,79	12,47	1,13	0,78	2,55	0	1,3	63,98
	10	20,22	14,63	0,88	0,33	2,19	0,17	0,26	61,32
	11	19,69	13,02	5,38	0,76	3,15	0	0,85	57,07
	12	16,75	12,49	1,24	0,66	3,02	0	0,33	65,48
	13	19,68	13,55	1,82	0,82	2,9	0	0,91	60,32
	14	17,64	12,9	0,81	0,24	3,41	0	0,18	64,82
	15	15,41	12,96	12,85	3,08	0,81	0	0,34	54,55
	16	19,57	15,31	0,66	0,43	3,68	0,45	0,2	59,7
	17	20,49	13,62	1,25	0,65	2,21	0	0,45	61,35
	18	20,01	13,46	1,62	0,66	1,75	0	0,28	62,23
	19	16,91	13,61	1,02	0,57	3,27	0	0,2	64,42
	20	18,98	15,68	0,94	0,52	5,64	0	0,27	57,97
	21	18,48	17,43	0,45	0	3,41	0,98	0,23	59,02
	22	13,58	12,48	11,49	3,3	0,34	0	0,36	58,44
	23	18,98	17,82	0,22	0,04	4,31	0,71	0,13	57,79
	24	17,16	15,83	0,44	0,05	3,86	0,4	0,03	62,23
	25	10,49	11,2	10,31	3,61	0,15	0	0,17	64,08
	26	17,45	14,36	2,22	2,43	1,11	0	0,51	61,93
	27	18,23	14,55	2,03	0,57	2,54	0	0,14	61,93
	28	16,62	11,73	1,18	0,38	3,02	0,46	1,18	65,38
	29	16,88	12,42	5,06	1,25	2,19	0	0,55	61,65
	30	17,75	14,99	0,5	0,23	3,79	0	0,04	62,71
	Mean	**17,44**	**14,30**	**2,63**	**0,98**	**2,75**	**0,20**	**0,32**	**61,39**
	Median	**17,75**	**14,36**	**1,18**	**0,57**	**3,02**	**0,00**	**0,23**	**61,93**
	std dev,	**2,56**	**1,94**	**3,57**	**1,17**	**1,50**	**0,32**	**0,29**	**2,36**
Echantillon Initial	**Mean**	**17,00**	**12,61**	**3,96**	**1,67**	**2,21**	**0,13**	**0,13**	**62,27**
	Median	**17,39**	**12,64**	**2,28**	**1,03**	**1,74**	**0,00**	**0,13**	**63,59**
	std dev,	**2,70**	**1,63**	**4,03**	**1,52**	**1,77**	**0,39**	**0,09**	**3,08**
N_2	**Mean**	**15,50**	**12,35**	**4,87**	**1,77**	**2,35**	**0,09**	**0,10**	**62,97**
	Median	**16,12**	**11,33**	**2,51**	**2,14**	**2,16**	**0,00**	**0,08**	**63,38**
	std dev,	**3,06**	**1,95**	**4,48**	**1,33**	**1,72**	**0,24**	**0,07**	**1,55**

Tableau 46 : Analyses élémentaires par MET-EDS des argiles de la couverture après expérience sous atmosphère d'azote (N_2) et sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO). Les valeurs sont exprimées en mole %.

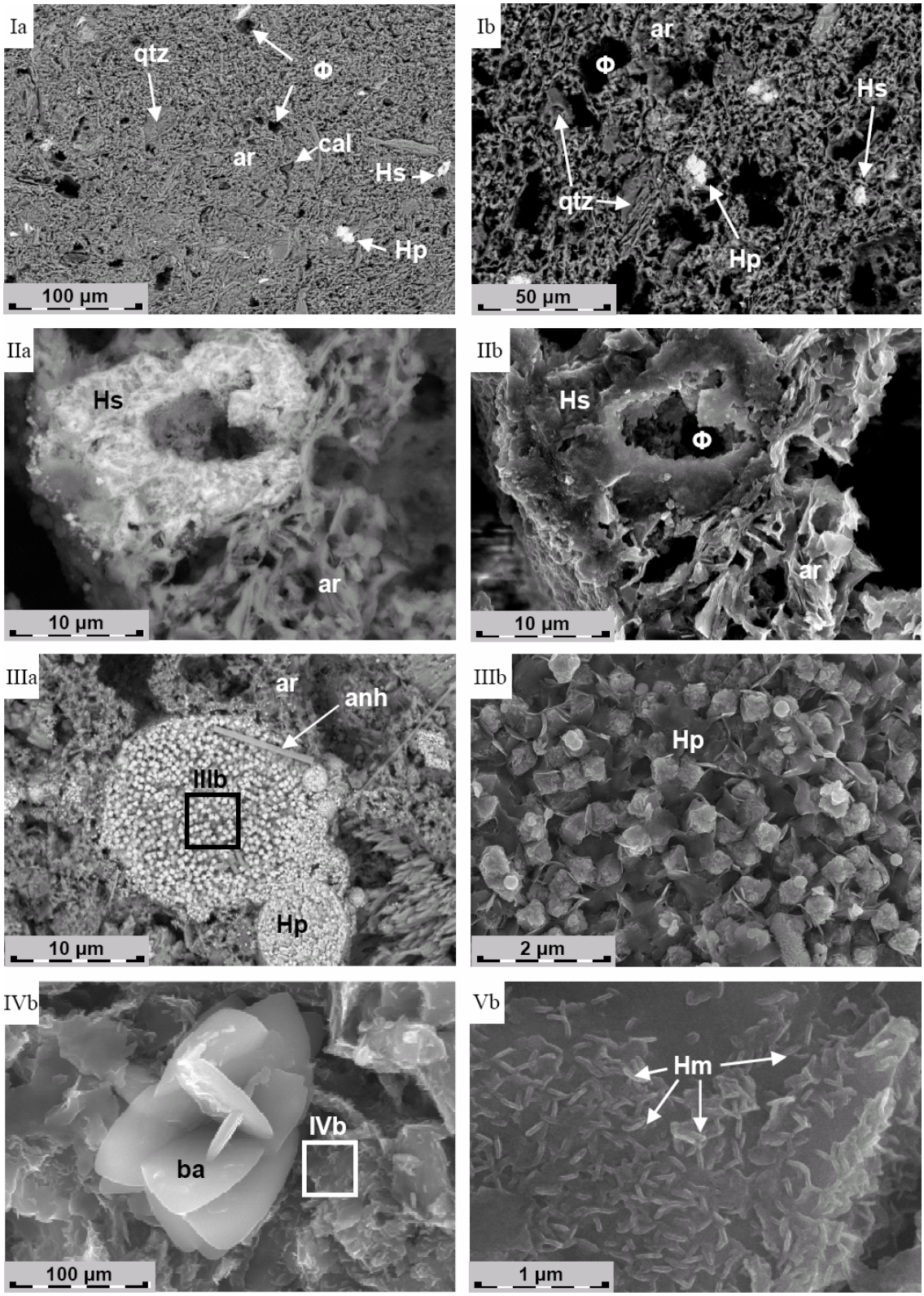


Figure 112 : images en MEB de l'échantillon solide de la roche couverture en sortie d'expérimentation concernant la réactivité sous atmosphère de NO et en présence d'eau salée. (I) Vue d'ensemble de la roche en BSE, (II) cliché BSE d'une ex-sidérite zonée, (III) ex-pyrite oxydée en hématite, (IVb) zoom sur une barytine, (Vb) paillettes d'hématite. (ar) argiles, (ba) barytine, (c) calcite, (Hm) paillette d'hématite, (Hp) pyrite oxydée in situ en hématite, (Hs) sidérite oxydée in situ en hématite, (qtz) quartz, (Φ) porosité. (a) : Images BSE, (b) : SE.

Ces variations peuvent s'expliquer par la transformation de certains types d'argiles, mise en évidence sur le diagramme Si versus charge interfoliaire (Figure 113). Les points d'analyse ont été préalablement transformés en formules argileuses basées sur 11 oxygènes et Fe^{3+} (Tableau 47 - Harvey, 1943) afin de se focaliser sur les espèces majoritaires que sont les illites et smectites. Les chlorites ont des formules fictives dans ce diagramme car normalement calculées sur 14 oxygènes. Comparativement aux analyses sur les argiles du témoin et de la roche avant expérimentation, la densité des points d'analyse pour l'expérience au NO diminue fortement dans la région des interstratifiés smectite-chlorite et augmente en parallèle dans la région des interstratifiés illite-smectite. Ceci se confirme par la composition atomique des minéraux argileux présentée dans le Tableau 47, montrant des compositions de smectites, illites et interstratifiés illite-smectite. Ainsi, le pôle chlorite beaucoup moins représenté, justifiant ainsi la baisse de fer et magnésium dans la composition des argiles finales.

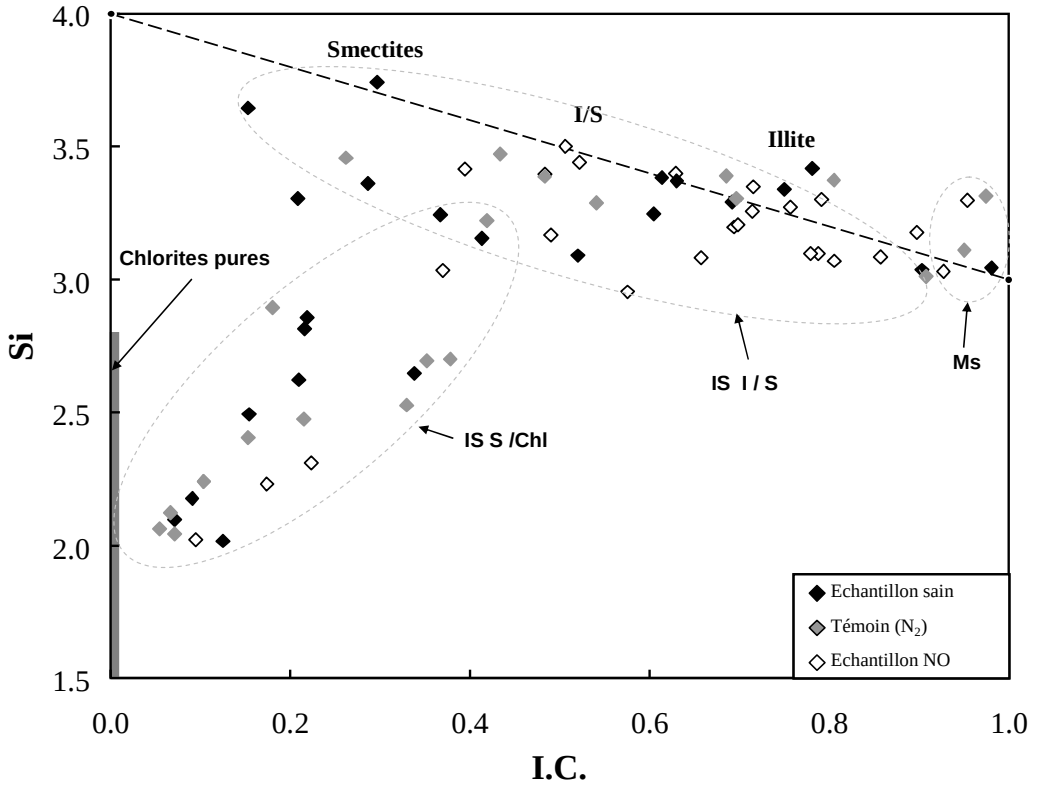


Figure 113 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture avant et après réactivité en présence de NO et d'eau salée. (losanges noirs) échantillon sain, (losanges gris) échantillon témoin (azote), (losanges blancs) échantillon après expérimentation au NO. (IS S / Chl) interstratifiés smectite – chlorite, (IS I / S) interstratifiés illite – smectite, (Ms) muscovites. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943) pour 11 oxygènes et Fe^{3+}. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit.

L’espace interfoliaire des argiles a de même évolué, se remplissant progressivement de calcium, potassium et sodium présents en phase aqueuse.

		Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe	Mg	K	Na	Ca
NO	1	3,10	0,90	2,47	1,56	0,32	0,22	0,51	0,02	0,13
	2	3,08	0,92	2,37	1,45	0,51	0,18	0,43	0,00	0,11
	3	3,03	0,97	2,91	1,94	0,07	0,00	0,87	0,04	0,01
	4	3,40	0,60	2,28	1,68	0,22	0,14	0,13	0,00	0,25
	5	3,02	0,98	2,29	1,31	0,51	0,21	0,41	0,02	0,35
	6	3,50	0,50	2,25	1,75	0,17	0,11	0,11	0,02	0,19
	7	3,18	0,82	2,64	1,82	0,12	0,06	0,65	0,00	0,12
	8	2,95	1,05	2,24	1,19	0,65	0,23	0,56	0,03	0,24
	9	3,30	0,70	2,31	1,61	0,21	0,14	0,47	0,00	0,24
	10	3,40	0,60	2,46	1,85	0,15	0,06	0,37	0,03	0,04
	11	3,09	0,91	2,04	1,13	0,84	0,12	0,49	0,00	0,13
	12	3,26	0,74	2,43	1,68	0,24	0,13	0,59	0,00	0,06
	13	3,30	0,70	2,27	1,57	0,31	0,14	0,49	0,00	0,15
	14	3,35	0,65	2,45	1,80	0,15	0,05	0,65	0,00	0,03
	15	2,31	1,69	1,94	0,25	1,93	0,46	0,12	0,00	0,05
	16	3,27	0,73	2,56	1,83	0,11	0,07	0,62	0,08	0,03
	17	3,44	0,56	2,29	1,73	0,21	0,11	0,37	0,00	0,08
	18	3,41	0,59	2,30	1,71	0,28	0,11	0,30	0,00	0,05
	19	3,20	0,80	2,57	1,77	0,19	0,11	0,62	0,00	0,04
	20	3,14	0,86	2,59	1,73	0,16	0,09	0,93	0,00	0,04
	21	3,07	0,93	2,90	1,97	0,07	0,00	0,57	0,16	0,04
	22	2,23	1,77	2,05	0,28	1,89	0,54	0,06	0,00	0,06
	23	3,08	0,92	2,90	1,98	0,04	0,01	0,70	0,12	0,02
	24	3,10	0,90	2,86	1,96	0,08	0,01	0,70	0,07	0,01
	25	2,02	1,98	2,16	0,18	1,99	0,70	0,03	0,00	0,03
	26	3,03	0,97	2,50	1,53	0,39	0,42	0,19	0,00	0,09
	27	3,17	0,83	2,53	1,70	0,35	0,10	0,44	0,00	0,02
	28	3,27	0,73	2,31	1,58	0,23	0,07	0,59	0,09	0,23
	29	2,95	1,05	2,17	1,13	0,89	0,22	0,38	0,00	0,10
	30	3,21	0,79	2,71	1,91	0,09	0,04	0,68	0,00	0,01
	Moyenne	**3,10**	**0,90**	**2,42**	**1,52**	**0,45**	**0,16**	**0,47**	**0,02**	**0,10**
	Médiane	**3,15**	**0,85**	**2,40**	**1,69**	**0,22**	**0,11**	**0,49**	**0,00**	**0,06**
	Ecart type	**0,34**	**0,34**	**0,26**	**0,49**	**0,55**	**0,17**	**0,23**	**0,04**	**0,09**
N_2	**Moyenne**	**2,85**	**1,15**	**2,26**	**1,11**	**0,91**	**0,33**	**0,39**	**0,01**	**0,02**
	Médiane	**2,95**	**1,05**	**2,17**	**1,44**	**0,44**	**0,32**	**0,37**	**0,00**	**0,02**
	Ecart type	**0,51**	**0,51**	**0,31**	**0,73**	**0,84**	**0,24**	**0,29**	**0,04**	**0,01**

Tableau 47 : Composition atomique des argiles de la couverture après expérience sous atmosphère de monoxyde d’azote (NO) comparée aux argiles de l’échantillon témoin sous atmosphère d’azote. Les formules structurales sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS du Tableau 46 et la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943).

V.4.3. Discussion

Les résultats ont montré un mélange de gaz résiduel complexe en fin d'expérimentation contenant à la fois du monoxyde d'azote, du protoxyde d'azote, du dioxyde d'azote, du diazote et de l'oxygène en proportions variables en la présence ou absence d'une phase aqueuse et de phases solides. Le CO_2 provient de la dissolution des carbonates, tandis que les composants azotés proviennent de la dismutation du gaz en présence ou non d'une phase aqueuse. Toutes les phases minérales initiales, excepté le quartz, sont altérées par les composants présents dans le gaz. En cours de certaines expériences, de nouvelles phases minéralogiques apparaissent comme l'hématite, l'anhydrite, la barytine ou encore des phases argileuses. Les mécanismes à l'origine de ces transformations sont discutés en se focalisant successivement sur la réactivité du NO seul, puis en présence d'une phase aqueuse et enfin en présence des différentes phases solides. Cette discution débouche sur l'analyse quantitative de chaque réaction puis sur une comparaison avec des simulations numériques de la réactivité des roches couverture et réservoir.

V.4.3.a. Mécanismes réactionnels

V.4.3.a.i. Réactivité intrinsèque du monoxyde d'azote

Dans les conditions de l'expérimentation, le monoxyde d'azote devrait être sous forme supercritique. Or les résultats d'analyse montrent qu'il n'est pas stable et qu'il se transforme en N_2O, NO_2, O_2 et N_2. Le gaz seul se transforme donc en quatre autres espèces dont trois azotées pour lesquelles la valence de l'azote varie (+1, +4, 0). Ces espèces présentent des états d'oxydation variables et cette transformation correspond à un ou plusieurs mécanismes de dismutation tels que :

V.4.1 $3\ NO = NO_2 + N_2O$

V.4.2 $2\ NO = N_2 + O_2$

V.4.3 $2\ NO = ½\ N_2 + NO_2$

V.4.4 $2\ NO = ½\ O_2 + N_2O$

Cependant les données thermodynamiques sur le NO sont encore méconnues et les études sur la réactivité expérimentale du NO sont limitées à des températures très élevées (de 500°C à 1500°C) et toujours en association avec des catalyseurs dans le cadre de la limitation des émissions de monoxyde d'azote depuis les fumées d'usines ou centrales thermiques (Li et al., 1992, Rivallan et al., 2009). Il semble d'après ces études à hautes températures que lorsque le NO est présent, il se transforme en N_2O et NO_2 selon l'équation V.4.1. Puis le N_2O réagit selon l'équation V.4.5, suivant un mécanisme complexe de fixation sur le métal catalyseur.

V.4.5 $$N_2O = N_2 + ½\ O_2$$

Il est possible que le gaz ait suivi un processus similaire dans la capsule. L'absence du catalyseur et les températures faibles peuvent expliquer que la réaction ne soit pas totale et que ces espèces restent mineures comparées au NO à l'échéance d'un mois.

V.4.3.a.ii. Réactivité du monoxyde d'azote en présence d'eau

En présence d'une phase aqueuse, le NO donne les mêmes espèces gazeuses que précédemment en fin d'expérimentation. Cependant, le N_2O est largement majoritaire sur toutes les autres espèces, y compris le monoxyde d'azote. D'après l'analyse Raman des inclusions fluides synthétiques, la phase aqueuse ne possède qu'une espèce azotée correspondant à l'ion NO_3^-. Il est donc possible d'imaginer une réaction prépondérante du type :

V.4.6 $$4\ NO + ½\ H_2O = 3/2\ N_2O + H^+ + NO_3^-$$

Cette équation est favorisée par les conditions du milieu (pression, température, force ionique de l'eau). Il est possible d'imaginer un équilibre de dismutation atteint lorsque l'eau est saturée en nitrates. Cette réaction conduit à une forte solubilisation du monoxyde d'azote dans l'eau, influant sur sa proportion résiduelle. Le NO devient alors minoritaire devant le N_2O gazeux qui est favorisé. En outre, la phase aqueuse est fortement acidifiée par la formation de l'acide nitrique.

La relation entre l'augmentation de la concentration en nitrates et la diminution d'intensité de la bande à 3250 cm^{-1} de l'eau a été constatée. On sait que cette bande correspond à la

contribution des liaisons hydrogène. Le nitrate, comme le chlore ou la température, agit donc comme un briseur de liaisons hydrogènes.

La plupart des inclusions synthétiques sont monophasiques aqueuses et ne présentent pas de bulle de retrait typique d'un système aqueux piégé à haute température et observé à température ambiante. En outre, les inclusions les plus riches en nitrate ne sont pas stables sous le faisceau laser lors de l'analyse en microsonde Raman et sont décrépitées. Le volume molaire de l'eau enrichie en nitrates est donc plus élevé que le volume molaire de l'eau pure à température ambiante, ce qui interdit la nucléation d'une bulle de retrait lors du refroidissement.

V.4.3.a.iii. Réactivité du monoxyde d'azote en présence d'eau et de solides

La réactivité des solides en milieu anhydre n'a pas été abordée. Les systèmes possédant un solide contiennent donc tous une phase aqueuse. Le monoxyde d'azote réagit donc avec l'eau selon l'équation V.4.6 expliquant ainsi la prépondérance du protoxyde d'azote face aux autres espèces azotées en phase gazeuse. La formation d'acide nitrique par cette réaction de dismutation entraîne une baisse du pH, compensée par la dissolution partielle des carbonates, notamment la dolomite et la calcite présentes dans la plupart des systèmes étudiés :

V.4.7 $CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$

Calcite

V.4.8 $CaMg(CO_3)_2 + 4\ H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ H_2O + 2\ CO_2$

Dolomite

Le CO_2 produit lors de cette réactivité n'est détecté qu'accessoirement dans la phase aqueuse sous forme d'ions HCO_3^- ou sous forme de $CO_{2,aq}$, mais est présent de façon non négligeable dans la phase gazeuse à température ambiante. La quantité de CO_2 produit par la dissolution des carbonates est non négligeable par rapport à la quantité d'eau présente dans l'expérience (voir plus bas). Ces formes ioniques auraient donc dû être détectées. Cette absence dans la phase aqueuse pourrait s'expliquer par un "effet de sel" induit par la forte présence des nitrates en phase aqueuse.

Les équilibres de dissolution de la dolomite et de la calcite sont calculés sur SUPCRT92 à partir des données d'activités ioniques du calcium et magnésium (Figure 114). Ces activités

sont elles-mêmes calculées par le modèle B-dot via Chess© d'après les données ICP de composition du fluide de chaque expérience. Lors du calcul des activités, plusieurs molarités de nitrates ont été testées depuis une faible concentration (10^{-5} mol/l) jusqu'à la quantité maximale attendue (correspondant à la moitié du NO initial, selon l'équilibre V.4.6) pour constater qu'elles ne jouent qu'un rôle secondaire sur les activités ioniques des autres espèces. Dans les conditions expérimentales (150°C, 100 bar de pression totale, 25 g/l de NaCl), la solubilité maximale du CO_2 sans prendre en compte l'"effet de sel" induit par les nitrates se chiffre à 0,35 molal (Dubessy et al., 2005). Cette valeur est bien supérieure au rapport molaire CO_2 produit / Eau en fin de chaque expérience (les quantités sont calculées dans l'analyse quantitative de la réactivité ci-dessous). Le CO_2 produit est donc potentiellement présent en phase aqueuse dans sa totalité dans les conditions expérimentales, induisant un état monophasique liquide pour les fluides. Les cinétiques de réactivité de la dolomite et de la calcite sont fortement activées en milieu aqueux acide (Pokrovsky et al., 2005). Il est probable que ces minéraux aient atteint leur équilibre thermodynamique en fin d'expérimentation. Ces nouvelles données permettent de définir une plage de valeurs possibles pour le pH final de chaque expérience. Le pH minimal est proche de 4,5 pour l'assemblage synthétique S1, et de 5 pour l'assemblage synthétique S2 (Figure 114,I). Le pH minimal pour la roche réservoir est proche de 3,5, alors qu'il est proche de 3,8 pour la roche couverture (Figure 114,II). En outre, la formation de chlorites au sein de la roche couverture indique un pH supérieur à 5, extrapolable à la roche synthétique S2, le pH étant principalement tamponné par la dissolution de la calcite. Le pH maximal est difficile à estimer sans données supplémentaires. Cependant, la présence des ions HCO_3^- dans la phase aqueuse indique que le pH est inférieur à la limite définie par l'équilibre HCO_3^- / CO_3^{2-}, soit 10,12 (après calcul via SUPCRT92).

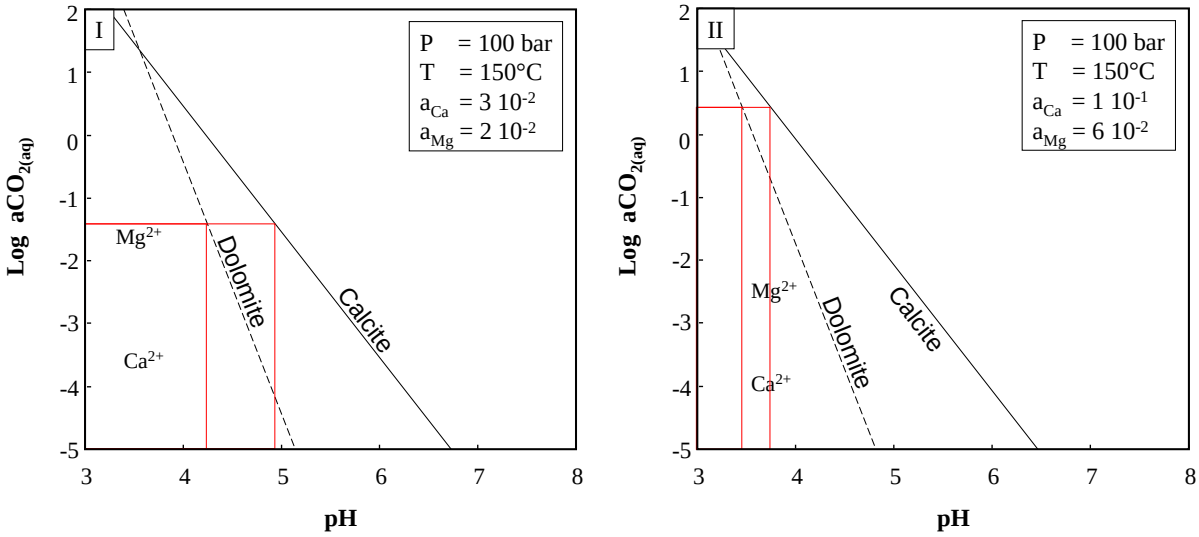


Figure 114 : Diagramme d'équilibre de dissolution de la dolomite, calcite et sidérite fonction du pH et de l'activité du $CO_{2,aq}$. Les équilibres sont calculés sur SUPCRT92 à partir des réactions V.4.7, V.4.8 et des activités de calcium, magnésium et fer relevées dans les différentes expériences. (I) conditions correspondantes aux assemblages synthétiques (S1 : dolomite, S2 : calcite). (II) conditions correspondant aux roches naturelles (réservoir : dolomite, couverture : calcite). Les cadres correspondent aux plages de valeurs possibles pour les expériences. Equations en annexes.

Les carbonates ne sont pas les seuls à réagir. On constate l'oxydation totale des pyrites présentes dans les différents systèmes ainsi que des sidérites de la roche couverture. La réactivité du gaz seul ou en présence d'une phase aqueuse nous montre que la dissociation partielle du N_2O produit N_2 et O_2 (équation V.4.5). L'oxygène peut ensuite être consommé lors de l'oxydation de la pyrite et de la sidérite en hématite suivant les réactions V.4.9 et V.4.10 :

V.4.9 $$2\ FeS_2 + 4\ H_2O + 7{,}5\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$$

Pyrite Hématite

V.4.10 $$Ca_{0.13}Mg_{0.13}Fe_{0.74}CO_3 + 0.185\ O_2 + 0.52\ H^+ = 0.37\ Fe_2O_3 + CO_2 + 0.26\ H_2O + 0.13\ Ca^{2+} + 0.13\ Mg^{2+}$$

Sidérite Hématite

Au vu des résultats expérimentaux, la réaction V.4.5 est limitée ou possède une cinétique beaucoup plus lente qu'un mois. Ainsi, il est probable que la pyrite et la sidérite soient en excès par rapport à l'oxygène produit Dans ce cas il est possible d'envisager un deuxième mécanisme d'altération des phases minérales porteuses de fer directement lié aux nitrates

présents dans la phase aqueuse. Celui-ci peut prendre plusieurs formes dépendantes de l'espèce azotée produite :

V.4.11 $8\ FeS_2 + 31\ H_2O + 15\ NO_3^- = 4\ Fe_2O_3 + 15\ NH_4^+ + 16\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$

Pyrite Hématite

V.4.12 $2\ FeS_2 + H_2O + 6\ NO_3^- = Fe_2O_3 + 3\ N_2 + 4\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$

Pyrite Hématite

V.4.13 $Ca_{0.13}Mg_{0.13}Fe_{0.74}CO_3 + 0.148\ NO_3^- + 0.668\ H^+$
$= 0.334\ H_2O + 0.37\ Fe_2O_3 + 0.074N_2 + CO_{2,aq} + 0.13\ Ca^{2+} + 0.13\ Mg^{2+}$

Sidérite Hématite

L'azote est présent en fin d'expérimentation dans la phase gaz de tous les systèmes contenant la pyrite, ce qui valide la réaction V.4.12. Cependant, le système contenant la roche réservoir présente des ions NH_4^+ dans sa phase aqueuse pouvant s'expliquer par la réactivité de la pyrite selon l'équilibre V.4.11. La validité thermodynamique de ces équilibres est déterminée à partir de diagrammes de stabilité des espèces aqueuses et minérales des systèmes N-H_2O et Fe-S-H_2O en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène (équivalent au degré d'oxydation du système - Figure 115). Ces diagrammes sont construits via SUPCRT92 pour 150°C et 100 bar à partir des valeurs d'activités aqueuses expérimentales d'azote, fer et soufre préalablement calculées par le modèle B-dot via Chess (NO_{aq}, N_2O_{aq}, NO_{2aq} ne sont pas inclus dans le diagramme car leurs données thermodynamiques sont manquantes à l'heure actuelle). Le diagramme Fe-S-H_2O est équivalent dans différents systèmes expérimentaux car les activités de fer et soufre sont relativement proches les unes des autres : L'activité du soufre est comprise entre $1\ 10^{-2}$ et $1\ 10^{-3}$ et l'activité du fer est comprise entre $1\ 10^{-5}$ et $5\ 10^{-5}$. La valeur moyenne de chacun des éléments a donc été retenue.

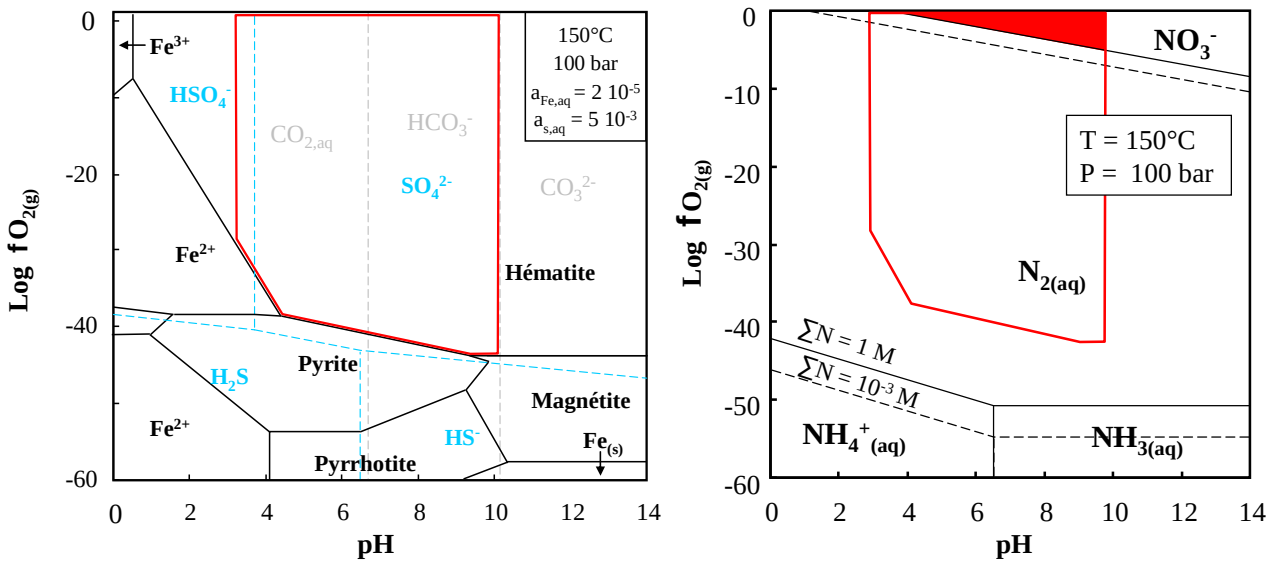


Figure 115 : diagrammes de stabilité des espèces aqueuses et minérales des systèmes N-H_2O et Fe-S-H_2O en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène. Les diagrammes sont tracés dans les conditions expérimentales via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Le cadre rouge correspond aux plages de valeurs possibles pour l'état final de chaque réaction. La zone rouge sur le diagramme de droite correspond à la zone de stabilité des nitrates. Equations en annexes.

Le diagramme N-H_2O est construit pour des valeurs d'azote total dissous comprises entre 10^{-3} M (limite de détection des espèces aqueuses au Raman) et 1 M (ordre de grandeur correspondant aux valeurs maximales de nitrates issues de la réactivité totale du NO), afin de représenter la gamme de valeurs correspondant aux expériences. Les conditions expérimentales finales sont placées dans les diagrammes en fonction du pH déterminé précédemment et des phases minéralogiques présentes (présence d'hématite, absence de pyrite). L'enveloppe des valeurs possibles est définie par les cadres rouges. La zone colorée en rouge dans le diagramme N-H_2O correspond à la plage de valeur la plus probable, concordant avec le domaine de stabilité des nitrates. Le premier constat est que dans les conditions expérimentales finales, les ions ammonium ne sont pas stables. En outre, ils ne peuvent apparaître en même temps que les sulfates car leur domaine de stabilité correspond à l'espèce H_2S_{aq}. Il est donc difficile d'imaginer que ces ions soient les produits de réaction attendus. On peut donc imaginer que ces ions aient pu se former à la suite d'un équilibre de dismutation accessoire à partir du protoxyde d'azote :

V.4.14 $$N_2O + 2\ H_2O = NH_4^+ + NO_3^-$$

Néanmoins les ions ammonium ne sont pas présents dans l'expérience concernant la roche de couverture. Une partie de ces ions pourrait avoir été apportés par les argiles qui contiendraient ce composant dans leur espace interfoliaire, incorporé dans la roche bien avant l'expérimentation. Malgré la forte fugacité d'oxygène, ces ions une fois formés ou libérés sont restés métastables dans la phase aqueuse liquide. Cependant, ce n'est pas une explication suffisante pour expliquer leur quantité en solution aqueuse. La question reste ouverte et devrait être tranchée en lançant une nouvelle simulation expérimentale dans les mêmes conditions.

La formation de sulfates associée à la libération de baryum et de calcium, issus des carbonates, induit la précipitation de barytine dans un premier temps (le baryum est hautement insoluble), puis d'anhydrite qui est néanmoins le sulfate solide le plus présent. En effet, le baryum est uniquement présent à l'état de traces dans les calcites des roches naturelles.

Le quartz ne présente aucune réactivité spécifique au gaz. Ce n'est pas le cas des minéraux silico-alumineux comme les muscovites ou les argiles des roches naturelles.

Les muscovites de l'échantillon synthétique subissent une perte partielle de leur potassium interfoliaire, et de leur fer octaédrique. Le potassium est compensé par une substitution de sodium et calcium. Le fer quant à lui semble être compensé par une très légère augmentation du silicium et de l'aluminium. Le fer libéré est immanquablement sous forme oxydée et précipite en partie sous forme d'oxydes de fer que nous considèrerons être de l'hématite par simplification suivant deux chemins réactionnels possibles :

V.4.14 $2\ Fe^{2+} + 2\ H_2O + ½\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ H^+$

Hématite

V.4.15 $2\ Fe^{3+} + 3\ H_2O = Fe_2O_3 + 6\ H^+$

Hématite

Ces équilibres dépendent de l'état d'oxydation du fer au sein des muscovites qui n'est pas connu.

Les illites de la roche réservoir se transforment partiellement en beidellites par des substitutions internes : $Si^{IV} \leftrightarrow Al^{IV}$, $(Al, Fe)^{VI} \leftrightarrow Mg^{VI}$ et en incorporant du potassium et du

calcium dans l'espace interfoliaire. Les smectites quant à elles se transforment in situ en chlorites magnésiennes visiblement stables dans les conditions expérimentales. A l'inverse, les chlorites ferrifères de la couverture disparaissent alors que les interstratifiés illite / smectite restent intacts. La différence de comportement des chlorites peut s'expliquer par leur composition chimique : dans le réservoir, elles sont magnésiennes alors que dans la couverture elles sont ferrifères probablement à fer^{II} dominant. Les nitrates agissant comme un fort oxydant, ils peuvent oxyder les chlorites ferrifères et être inertes vis-à-vis des chlorites magnésiennes. Outre l'effet rédox, les chlorites sont sensibles au pH. Ainsi, la calcite ayant une cinétique de dissolution deux à trois ordres de grandeur plus élevée que la dolomite en milieu acide (Pokrovsky et al., 2005), l'acidité apportée par la formation de nitrates a pu être compensée très rapidement pour la roche couverture à la différence de la roche réservoir. Si l'on regarde les diagrammes de la Figure 114, on constate que le pH d'équilibre final est plus élevé d'au moins une unité pH dans le cas de la calcite dominante. Ainsi, même si le système est arrivé à l'équilibre, le pH est plus bas dans le cas de la roche réservoir, ce qui apporte un degré de réactivité supérieur pour les argiles pouvant causer la dissolution de la chlorite.

V.4.3.b. Analyse quantitative de la phase expérimentale

L'analyse quantitative est effectuée sur les gaz à partir des données Raman et sur les minéraux à partir des observations en MEB ainsi que des analyses ICP et Raman du gaz et de la phase aqueuse.

Les modes de calculs sont spécifiques à chaque système excepté pour la pyrite qui est considérée comme complètement oxydée au vu des observations réalisées sur les phases solides. Les modes de calcul sont détaillés ci-dessous.

V.4.3.b.i. Mode de calcul

Concernant le système assemblage synthétique dolomite – pyrite / NO / H_2O + NaCl, l'évolution de la dolomite est calculée à partir de la concentration en magnésium. La quantité d'hématite produite est obtenue en divisant par deux la quantité initiale de pyrite (une mole d'hématite contenant deux moles de fer) et en soustrayant au résultat la quantité de fer dissous dans la phase aqueuse. L'anhydrite quant à elle est estimée à partir du soufre libéré par l'oxydation totale de la pyrite et des sulfates aqueux en fin d'expérimentation.

Concernant le système assemblage synthétique calcite – muscovite / NO / H_2O + NaCl, le taux de dissolution de la calcite est directement obtenu à partir de la quantité de calcium dissous, en considérant qu'aucun minéral ne l'a incorporé. En effet, la proportion de calcium incorporée au sein des muscovites est négligeable par rapport à la quantité libérée par la calcite. La muscovite est estimée à partir de la quantité d'aluminium dissous, en prenant en compte sa proportion molaire au sein du minéral (2,84 moles d'Al par mole de muscovite). La quantité de silice minéralisée finale est estimée car aucune observation n'a pu déterminer sous quelle forme minéralogique elle a précipité. La balance finale de silice est calculée à partir de la quantité initiale de quartz, de la proportion de silicium inclus dans une mole de muscovite (3 moles de silicium pour une mole de muscovite), du taux de muscovite dissoute, et de la part de silicium encore présent en phase aqueuse à l'ouverture de la capsule :

$$n_{silice} = n_{quartz} + 3 \times n_{muscovite\ dissoute} - n_{SiO2,aq}$$

L'unique phase néoformée est l'oxyde de fer (i.e. hématite), elle est estimée à partir de la quantité de muscovite dissoute et du déficit de fer par rapport à la muscovite de départ :

$$N_{hématite} = [n_{muscovite\ dissoute} \times 0,17 + (n_{muscovite} - n_{muscovite\ dissoute}) \times 0,03 - n_{Fe^{3+}}] / 2$$

La quantification de la réactivité du système roche réservoir / NO / H_2O + NaCl est effectuée comme suit : l'hématite produite est estimée à partir du fer libéré par l'oxydation de la pyrite et du fer en solution. Il en va de même pour la quantité totale d'anhydrite, calculée à partir du soufre libéré par l'oxydation de la pyrite et des sulfates en solution. La dolomite est calculée à partir du magnésium en solution, en prenant en compte sa proportion molaire au sein du minéral (0,96 mole de magnésium pour une mole de dolomite). A partir de cette valeur, la quantité de calcite dissoute est estimée à partir du calcium en solution, de la quantité de dolomite dissoute et de la quantité d'anhydrite produite comme suit :

$$n_{calcite} = n_{Ca^{2+}} + n_{anhydrite} - 1,04 \times n_{dolomite}$$

Le coefficient devant la quantité de dolomite dissoute correspond à la proportion molaire de calcium au sein de la dolomite (1,04 mole de Ca pour une mole de dolomite). La quantité de barytine produite est elle-même calculée à partir de la calcite dissoute, en utilisant sa proportion molaire au sein du minéral (la proportion de baryum est 1560 fois plus petite que celle du calcium) estimée à partir des analyses en MSE lors de la description de la roche initiale (Chapitre III). Sa quantité étant infime, elle n'est pas considérée dans le calcul de la quantité d'anhydrite produite. Le CO_2 produit est déduit à partir des quantités de carbonates dissous.

Les argiles sont estimées à partir de l'aluminium en solution, en considérant qu'une mole d'argile contient en moyenne 2,3 moles d'aluminium (Tableau 44). La silice qui a reprécipité à partir de cette dissolution est calculée en multipliant la quantité d'argile dissoute par 3,5 (proportion moyenne de silicium dans une mole d'argile) et en soustrayant la fraction de silicium en solution. Cette méthode ne permet évidemment pas de mettre en évidence le taux de transformation intrinsèque des argiles.

Concernant le système roche couverture / NO / H_2O + NaCl, l'analyse quantitative est compliquée ici car plusieurs phases minéralogiques contenant les mêmes éléments coexistent. Le calcium libéré par différents types de carbonates est réincorporé dans les sulfates et en partie dans les argiles. Le fer est libéré par l'oxydation des pyrites et sidérites. Le magnésium est libéré par la dolomite, la sidérite ainsi que par la calcite qui en contient 2,4 mole %. La quantité de magnésium est insuffisante pour pouvoir considérer une dissolution de la totalité des carbonates mineurs (dolomite et sidérite) ainsi qu'une partie de la calcite. En outre, les éléments traces ne sont détectés que dans la calcite et présentent des proportions trop variables pour pouvoir être utilisés.

Une hypothèse est donc imposée. Les résultats des expérimentations précédentes, notamment l'assemblage synthétique contenant de la pyrite, prouvent que le monoxyde d'azote est un puissant oxydant des minéraux contenant du fer réduit. Il est donc possible d'imaginer l'oxydation complète de la sidérite, pyrite et des chlorites de la roche. Ceci est appuyé par plusieurs observations : l'échantillon final présente une grande porosité. Les phases en profondeur peuvent donc être accessibles au fluide. En outre, les analyses MET, montrent une disparition quasi-complète des chlorites, donc une forte réactivité des argiles à fer réduit initialement réparties dans tout l'échantillon.

Connaissant les quantités initiales de chaque minéral, grâce à la composition globale de la roche et du poids de l'échantillon, on en déduit les quantités de pyrite et sidérite dissoutes. La concentration d'anhydrite est déduite du soufre de la pyrite. Sa quantité est calculée par la différence entre le soufre produit par la dissolution des pyrites et la quantité totale de sulfates en solution. La barytine est ici négligée dans le calcul de la quantité totale de sulfates solides car sa proportion est considérée comme négligeable. L'anhydrite étant connue, la calcite dissoute est calculée à son tour à partir de la quantité d'anhydrite précipitée, de sidérite dissoute et du Ca^{2+} final suivant l'équation suivante :

$$n_{calcite} = n_{anhydrite} - 0.13 \times n_{sidérite} + n_{Ca^{2+}}$$

Le facteur devant la quantité de sidérite correspond à la proportion molaire de calcium inclus dans la sidérite. La barytine est estimée à partir de la quantité de calcite dissoute et de sa teneur maximale en baryum, correspondant à un rapport atomique Ca / Ba d'environ 1560. La dolomite enfin est estimée à partir des quantités de calcite et sidérite dissoutes ainsi que de la quantité finale de Mg^{2+} comme suit :

$$n_{dolomite} = n_{Mg^{2+}} - 0.025 \times n_{calcite} - 0.13 \times n_{sidérite}$$

Au vu de la quantité finale d'aluminium aqueux (inférieure à $2\ 10^{-7}$ mol contre $1,6\ 10^{-4}$ mol pour les argiles), les argiles sont considérées comme stables vis-à-vis de la dissolution : elles subissent des évolutions intrinsèques qui n'affectent que peu la phase aqueuse. Cette hypothèse est obligatoire si l'on veut pouvoir mener cette analyse quantitative, car dans un cas contraire, les inconnues sont beaucoup nombreuses (composition et proportion de toutes les chlorites de la roche, …). Ces hypothèses sur les argiles risquent de sous-estimer la quantité d'hématite produite (puisque le fer des chlorites n'est pas comptabilisé) et ne prennent pas en compte le taux de transformation intrinsèque des argiles.

V.4.3.b.ii. Résultats

Le Tableau 48 résume le bilan chimique de toutes les expériences menées en présence de solides, NO et eau salée à 150°C et 100 bar pendant 1 mois. Les variations molaires entre l'état initial et l'état final des minéraux néoformés (hématite, anhydrite, barytine) et des sulfates étant égales à 100 %, leurs variations molaires sont calculées par rapport à certains éléments ou minéraux : le pourcentage de variation molaire d'anhydrite et sulfates correspond au pourcentage de pyrite transformée en l'une ou l'autre des entités. Le pourcentage d'hématite correspond à la proportion de fer incorporée dans ce minéral par rapport à la quantité de fer libéré par les différents processus d'altération des minéraux.

Quel que soit le système, la pyrite est complètement oxydée par les nitrates. Il en va de même pour la sidérite de la couverture. Le fer issu de cette réaction précipite dans sa majorité en hématite (entre 97 et 100 mole %). Dans l'assemblage S2, l'hématite est de même présente, mais est issue de l'altération partielle des muscovites et précipite en plus faible proportion (78 mole % du fer libéré par les processus d'altération minérale). Ceci peut s'expliquer par le fait que la pyrite et la sidérite sont oxydées in situ, alors que le fer des muscovites est d'abord extrait du minéral avant d'être oxydé en hématite. Les autres minéraux initialement présents ne réagissent que partiellement.

Concernant les carbonates, les roches naturelles ont beaucoup plus réagi que les assemblages synthétiques. Ainsi, les roches de couverture et de réservoir présentent une dissolution de 15 à 20% de leur principal carbonate alors que les assemblages synthétiques ont une réactivité limitée à 10%.

	Assemblage S_1			Assemblage S_2			Roche réservoir			Roche couverture		
	Début (mol)	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**
Dolomite	$7{,}0\ 10^{-4}$	$6{,}6\ 10^{-4}$	-5%				$4{,}3\ 10^{-4}$	$3{,}7\ 10^{-4}$	-14%	$6{,}0\ 10^{-6}$	$5{,}0\ 10^{-6}$	-18%
Calcite				$8{,}7\ 10^{-4}$	$7{,}9\ 10^{-4}$	-9%	$5{,}9\ 10^{-5}$	$2{,}8\ 10^{-6}$	-52%	$5{,}4\ 10^{-4}$	$4{,}3\ 10^{-4}$	-21%
Pyrite	$7{,}0\ 10^{-6}$	0,0	-100%				$8{,}9\ 10^{-7}$	0,0	-100%	$2{,}7\ 10^{-6}$	0,0	-100%
Muscov/argiles				$3{,}6\ 10^{-5}$	$3{,}5\ 10^{-5}$	-1,5%	$7{,}5\ 10^{-6}$	$7{,}3\ 10^{-6}$	-3%	$1{,}2\ 10^{-4}$	$1{,}2\ 10^{-4}$	>-1%
Sidérite										$3{,}9\ 10^{-5}$	0,0	-100%
Quartz	$4{,}5\ 10^{-4}$	$4{,}5\ 10^{-4}$	>-1%	$4{,}6\ 10^{-4}$	$4{,}6\ 10^{-4}$	>-1%	$1{,}1\ 10^{-3}$	$1{,}1\ 10^{-3}$	>-1%	$1{,}6\ 10^{-4}$	$1{,}6\ 10^{-4}$	>-1%
CO_2 produit[3]	0,0	$7{,}4\ 10^{-5}$	100%	0,0	$8{,}5\ 10^{-5}$	100%	0,0	$1{,}3\ 10^{-4}$	100%	0,0	$1{,}7\ 10^{-4}$	-100%
Anhydrite	0,0	$3{,}6\ 10^{-6}$	27%[1]				0,0	$1{,}9\ 10^{-7}$	10%[1]	0,0	$3{,}9\ 10^{-6}$	70%[1]
Barytine							0,0	$7{,}3\ 10^{-10}$		0,0	$6{,}6\ 10^{-8}$	
Hématite	0,0	$3{,}4\ 10^{-6}$	97%[2]	0,0	$4{,}6\ 10^{-7}$	78%[2]	0,0	$4{,}4\ 10^{-7}$	98%[2]	0,0	$1{,}6\ 10^{-5}$	>99%[2]
Sulfates	0,0	$1{,}0\ 10^{-5}$	73%[1]				0,0	$1{,}6\ 10^{-6}$	90%[1]	0,0	$2{,}6\ 10^{-5}$	26%[1]
Silice (Q + A)				$5{,}0\ 10^{-4}$	$5{,}0\ 10^{-4}$	<1%	$1{,}6\ 10^{-3}$	$1{,}6\ 10^{-3}$	<1%	$6{,}3\ 10^{-4}$	$6{,}3\ 10^{-4}$	>-1%

Tableau 48 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du NO en milieu aqueux salé. assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de pyrite. (2) pourcentage calculé par rapport à la quantité initiale de fer contenue dans tout le système. (3) CO_2 produit par la dissolution des carbonates sa variation molaire est calculée par rapport à sa quantité initiale.

Ceci s'explique par le rapport initial gaz / roche 1,5 fois plus élevé pour les roches naturelles par comparaison aux assemblages synthétiques. En outre, la calcite est plus altérée que la dolomite : 10% pour S2 contre 5% pour S1, 20% pour la roche couverture contre 15% pour la roche réservoir. Cette différence confirme les mécanismes réactionnels discutés ci-dessus. Les carbonates mineurs autres que la sidérite sont aussi atteints et suivent la même règle : la calcite du réservoir est dissoute à 50% alors que la dolomite de la couverture, moins représentée, ne perd que 18 % de sa quantité initiale. Ces réactions ont pour conséquence la libération de CO_2 en proportions non négligeables : de l'ordre de 7 à 8 10^{-5} mol pour les assemblages synthétiques et 1 à 2 10^{-4} mol pour les roches naturelles, soit une quantité respectivement équivalente à 2 et 10 % de la quantité initiale de NO.

D'après les calculs, les minéraux silico-alumineux présentent une faible réactivité. Ainsi, les muscovites de l'assemblage S2 sont dissoutes à un taux de 2%, les argiles de la roche réservoir à 3 % et des argiles de la couverture présentent un taux de dissolution inférieur à 1%. Cependant, ces deux derniers résultats doivent être relativisés. En effet, à la différence des muscovites de l'assemblage synthétique, les roches naturelles présentent un panel de minéraux argileux très différents les uns des autres. Le calcul est uniquement basé sur une proportion moyenne de l'aluminium et néglige les autres composants, notamment le magnésium et le fer. Il ne prend pas en compte la transformation des argiles 1 en argiles 2 comme :

- les interstratifiés illite-smectite de la roche de réservoir représentant 20% des argiles qui sont transformés en chlorites,
- Les illites de la roche de réservoir qui sont en cours de beidellitisation,
- Les chlorites de la couverture représentant près de 20 % des argiles qui sont altérées en interstratifiés illite /smectite.

Ces transformations ne sont pas incluses dans le calcul et peuvent induire des pertes en magnésium et fer différentes de l'aluminium, puisque la composition globale des argiles change. Au vu des compositions initiales et finales de ces minéraux, ces approximations lors des calculs pourraient induire une sur-estimation de la quantité de dolomite dissoute de quelques pourcents. Ceci est d'autant plus vrai pour la roche couverture qui présente /des variations très locales des proportions minérales donc de la proportion d'argiles à l'échelle de quelques microns à quelques dizaines de centimètres (chapitre III).

V.5. Comportement du mélange de gaz en conditions de stockage géologique

Ce chapitre est consacré à la réactivité des roches carbonatées en présence d'un mélange de gaz typique d'une sortie d'oxycombustion sans désulfurisation, composé de 4 mole % de SO_2, 4 mole % de O_2, 4 mole % de N_2, 6 mole % d'argon et 82 mole % de CO_2. Toutes les expériences sont réalisées dans des conditions identiques (100 bar et 150°C) sur une durée d'un mois. Ces conditions de pression et température sont choisies car elles sont représentatives d'un stockage et sont inspirées des conditions de fond rencontrées dans le réservoir de Rousse. Le comportement du gaz est analysé dans des systèmes roche-gaz-H_2O-NaCl. Plusieurs échantillons solides ont été choisis : deux assemblages synthétiques : dolomite – pyrite (S_1) et calcite – muscovite (S_2), les roches réservoir et couverture du réservoir de Rousse.

V.5.1. Matériel utilisé

Les expériences sont réalisées en capsules en or, selon le protocole expérimental décrit en chapitre IV. Chaque système contient une phase aqueuse chargée à 25g/l de NaCl et le mélange de gaz selon un rapport massique eau / gaz proche de 5. Les phases solides sont ajoutées selon un rapport eau / roche compris entre 3 et 5. Les différents échantillons sont répartis ainsi :

- Assemblage synthétique (S1) 99 mole % dolomite – 1 mole % pyrite
- Assemblage synthétique (S2) 96 mole % calcite – 4 mole % muscovite
- Roche réservoir issue du forage Rousse 1 (cote 4580 m)
- Roche couverture issue du forage Rousse 1 (cote 4500 m)

Les assemblages synthétiques sont ajoutés sous forme de poudres de cristaux de taille comprise entre 5 et 300 µm. Les roches issues du forage de Rousse 1 sont conditionnées sous forme de baguettes de 1 cm de long par 2 mm de large, en prenant soin d'incorporer matrice et fracture sur l'échantillon de réservoir. Chaque expérience est doublée d'une expérience témoin, où le gaz est remplacé par de l'azote (gaz inerte chimiquement). Toutes les capsules

contiennent en outre un quartz décrépité afin de piéger les phases fluides présentes durant l'expérience au sein d'inclusions fluides synthétiques. Les proportions de chaque constituant pour toutes les capsules sont données dans le Tableau 49.

Expérience	Capsule	roche (mg)	eau (mg)	gaz (mg)	quartz (mg)
S_1	N_2	152	550	40	60
	Mélange	102	500	100	15
S_2	N_2	152	550	40	60
	Mélange	100	500	100	14
Réservoir	N_2	127	434	38	53
	Mélange	133	448	100	68
Couverture	N_2	152	550	40	60
	Mélange	180	550	91	28

Tableau 49 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence du mélange de gaz. (S_1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S_2) assemblage synthétique calcite – muscovite.

V.5.2. Résultats

Les résultats de chaque expérience sont présentés dans cette partie. Ils seront ensuite discutés dans une partie ultérieure. Quelle que soit l'expérience, le pH n'a malheureusement pas pu être estimé par micro-analyse Raman sur les inclusions fluides synthétiques car aucune inclusion du quartz décrépité n'a pu être scellée.

V.5.2.a. Système dolomite et pyrite

V.5.2.a.i. Gaz et phase aqueuse liquide

En sortie d'expérience la phase gaz est collectée via la ligne de chargement puis analysée par spectrométrie Raman. Le CO_2 (1285 cm^{-1} et 1388 cm^{-1}) est toujours présent mais le SO_2 (1150 cm^{-1}) et O_2 (1555 cm^{-1}) ont diminué voire disparu (Figure 116). Le calcul de la

proportion des espèces dans la phase gaz à partir des aires de pics sur le spectre Raman donne un mélange final à 94,8% de CO_2, 1,1% d'O_2 et 4,3% de N_2. L'argon n'étant pas détecté il n'est pas comptabilisé ici. Il sera pris en compte lors de l'analyse quantitative de la réactivité des minéraux.

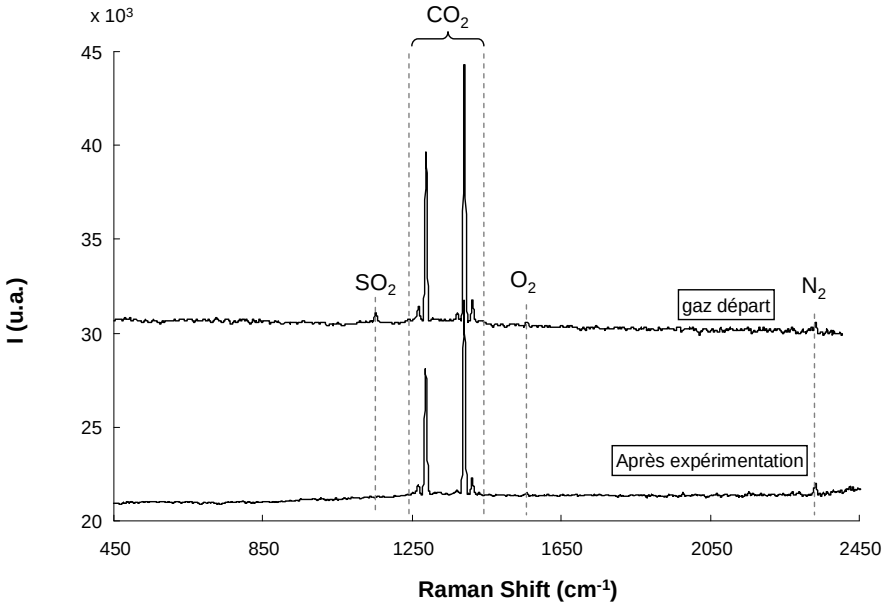


Figure 116 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage synthétique dolomite – pyrite en présence du mélange de gaz et d'eau salée. Gaz départ : spectre du gaz avant expérimentation (analyse en sortie de bouteille).

L'analyse de la phase aqueuse par ICP (Tableau 50) révèle que le calcium, les sulfates et le magnésium sont respectivement 8, 40 fois et 700 fois plus concentrés en présence du mélange de gaz que dans le témoin. Ces différences proviennent de la présence de SO_2, dissous en phase aqueuse (en accord avec les observations sur la phase gazeuse en sortie de capsule) mais aussi de la réactivité des minéraux. Le fer et le silicium suivent la même tendance, mais dans des proportions plus faibles (concentrations 1,5 à 1,8 fois plus élevées). Le sodium reste relativement constant avec une concentration égale à 25 g / l de NaCl (concentration initiale dans l'eau avant expérience). Ces données sont utilisées pour déterminer la quantification de la réactivité

	Na	Ca	Mg	SO_4^{2-}	Fe	Si
N_2	$3,9\ 10^{-1}$	$3,4\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-4}$	$3,3\ 10^{-3}$	$1,8\ 10^{-4}$	$1,6\ 10^{-2}$
Mélange	$4,1\ 10^{-1}$	$2,1\ 10^{-2}$	$7,1\ 10^{-2}$	$1,3\ 10^{-1}$	$3,1\ 10^{-4}$	$2,8\ 10^{-2}$

Tableau 50 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation et à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (Mélange) expérience roche, mélange de gaz et eau salée.

V.5.2.a.ii. Solides :

L'échantillon témoin est identique à l'assemblage minéralogique initial en observé par microscopie optique. L'assemblage soumis au mélange de gaz présente quant à lui une légère coloration orangée des grains de dolomite. Les pyrites ont pris une coloration noire présentant des reflets rouges, typiques de l'hématite (Figure 117).

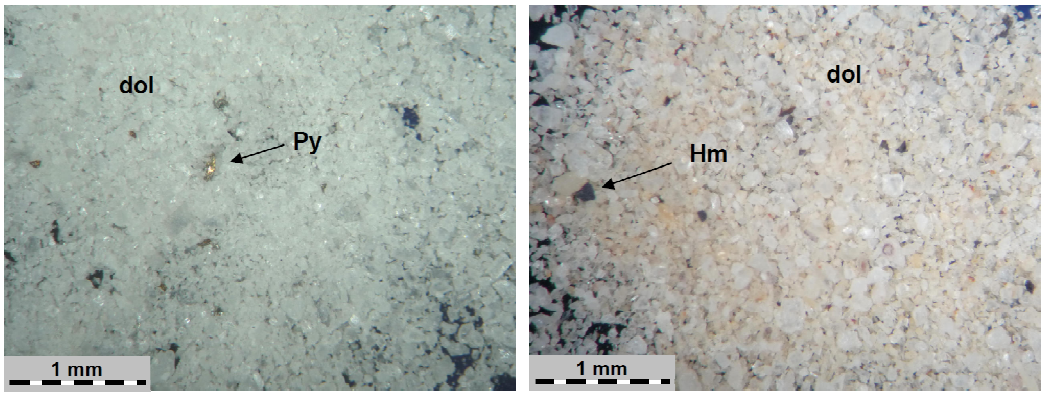


Figure 117 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique dolomite + pyrite avant et après expérimentation. L'échantillon a été placé à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et d'un mélange de gaz contenant CO_2 et des fractions réduites de SO_2, O_2, N_2 et Ar. (dol) dolomite, (Hm) hématite, (Py) pyrite.

L'analyse en microscopie électronique à balayage permet de confirmer ces observations Figure 118). Les pyrites ont perdu leur soufre et présentent des rapports molaires Fe / O proches de 0,65. La transformation s'est opérée in situ, les grains de pyrite conservant leur forme initiale. Néanmoins, leur surface s'est recouverte par une agglomération de disques de taille inférieure à 10 µm souvent observés pour l'hématite (images IV et V). L'hématite est de même discernable en très faible proportion en surface des cristaux de dolomite par une présence anormale de fer dans les analyses élémentaires EDS. Elle développée sous forme de nano-cristaux (image II). La pyrite n'est pas le seul minéral ayant réagi. La phase carbonatée présente des faciès de corrosion initialement absent, indiquant une altération non négligeable (images I et III).

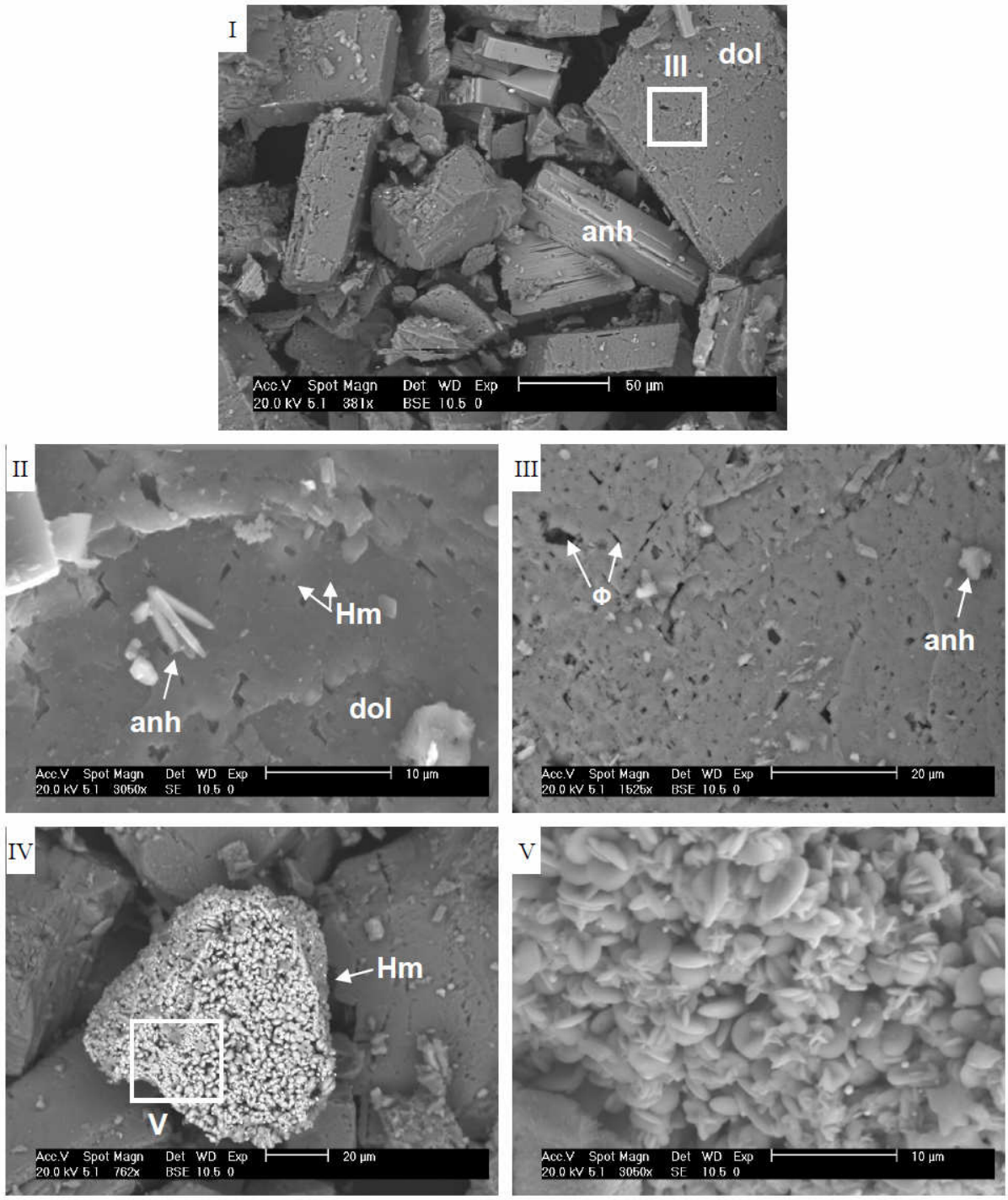


Figure 118 : Images réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique dolomite – pyrite soumis au mélange de gaz. (I) aperçu des minéraux de l'échantillon, (II, III) zoom en surface d'un cristal de calcite, (IV) ex-pyrite oxydée, (V) zoom sur la surface de la pyrite oxydée. (anh) anhydrite, (dol) dolomite, (Hm) hématite, (Φ) porosité.

V.5.2.b. Système calcite et muscovite

V.5.2.b.i. Gaz et phase aqueuse liquide

En fin d'expérience (Figure 119), le gaz collecté en sortie de capsule contient toujours du CO_2 (1285 et 1388 cm^{-1}), de l'oxygène (1555 cm^{-1}) et de l'azote (2330 cm^{-1}). Le dioxyde de soufre (1150 cm^{-1}) a complètement disparu, alors que l'oxygène est toujours présent mais sa quantité a diminué. La proportion de chacun des composants est estimée à partir du spectre Raman en fin d'expérimentation : 93,4 % de CO_2, 2,2 % de O_2, 4,4 % de N_2. Il est à noter que l'argon n'est pas comptabilisé dans le bilan réalisé à partir des aires de pics Raman.

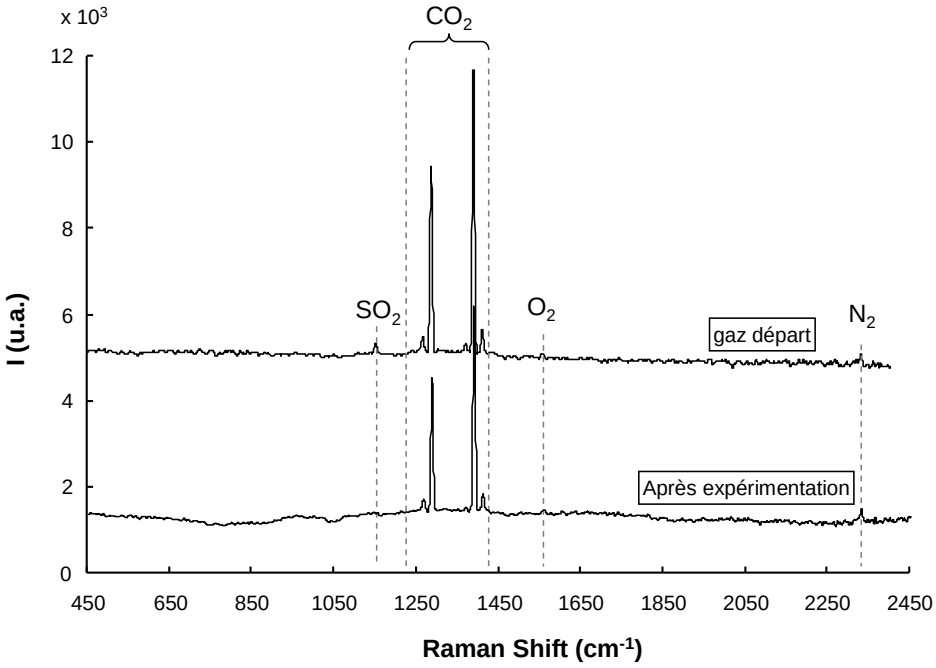


Figure 119 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage calcite – muscovite soumis au mélange de gaz en présence d'eau salée (25 g/l NaCl). CO_2, O_2 et N_2 sont toujours présents, alors que SO_2 a disparu. L'argon n'est pas détectable en analyse Raman (gaz monoatomique). Gaz départ : spectre du gaz avant expérimentation (directement en sortie de bouteille).

L'analyse de la phase aqueuse par ICP (Tableau 51) révèle que le calcium et les sulfates sont respectivement 3 et 300 fois plus concentrés en présence du mélange de gaz que dans le témoin, alors que le potassium, le fer et le silicium se sont comportés à l'inverse : ils présentent des concentrations respectivement 1.5, 2 et 1000 fois plus faibles. Le sodium quant-à lui correspond à la valeur initiale ajoutée dans l'eau, contrairement au témoin où il est 1,5 fois plus dilué. Il semble donc qu'à ce stade il est possible d'identifier les transformations

minéralogiques : le calcium provient de la calcite qui a réagi à la présence du mélange de gaz. Le potassium, l'aluminium, le fer et le silicium proviennent de la muscovite.

	Na	Ca	SO_4^{2-}	Fe	Si	Al	K
N_2	$2,7\ 10^{-1}$	$4,0\ 10^{-3}$	$<1\ 10^{-4}$	$3,0\ 10^{-4}$	$2,1\ 10^{-2}$	$1,7\ 10^{-3}$	$1,5\ 10^{-3}$
Mélange	$5,1\ 10^{-1}$	$3,8\ 10^{-2}$	$3,2\ 10^{-2}$	$1,1\ 10^{-4}$	$1,0\ 10^{-2}$	$5,1\ 10^{-4}$	$3,5\ 10^{-3}$

Tableau 51 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation et à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (Mélange) expérience roche, mélange de gaz et eau salée.

V.5.2.b.ii. Solides

L'observation de la poudre sous microscopie optique montre une légère coloration orangée après expérimentation. Les grains de calcite et muscovite sont toujours présents (Figure 120).

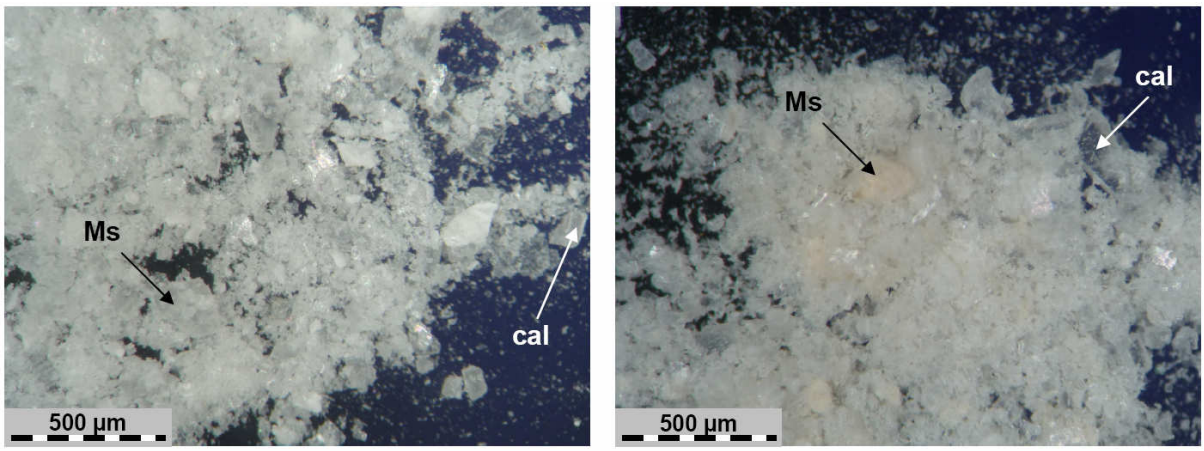


Figure 120 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant et après expérimentation avec le mélange de gaz. Les minéraux ont été placés à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl). (Cal) calcite, (Ms) muscovite.

L'analyse en DRX confirme les observations. La calcite et la muscovite sont présentes en fin d'expérimentation. En outre, elle révèle la présence d'anhydrite, initialement absente de l'échantillon. Ce minéral est retrouvé disséminé sous forme de baguettes dans l'échantillon de poudre selon l'observation sous microscopie optique (image II - Figure 121). Les muscovites

semblent intactes (image III), alors que les grains de calcite sont altérés en surface (image IV). L'analyse EDS sur ces dernières montre la présence de fer en faible proportion (< 2% mol). Au vu de la coloration de l'échantillon, ceci est interprété comme un très fin dépôt d'oxydes de fer en surface des cristaux de tout l'échantillon. Ceux-ci n'ont néanmoins pas pu être mis en évidence car l'échantillon n'a pas pu être passé au MEB Hitachi haute résolution.

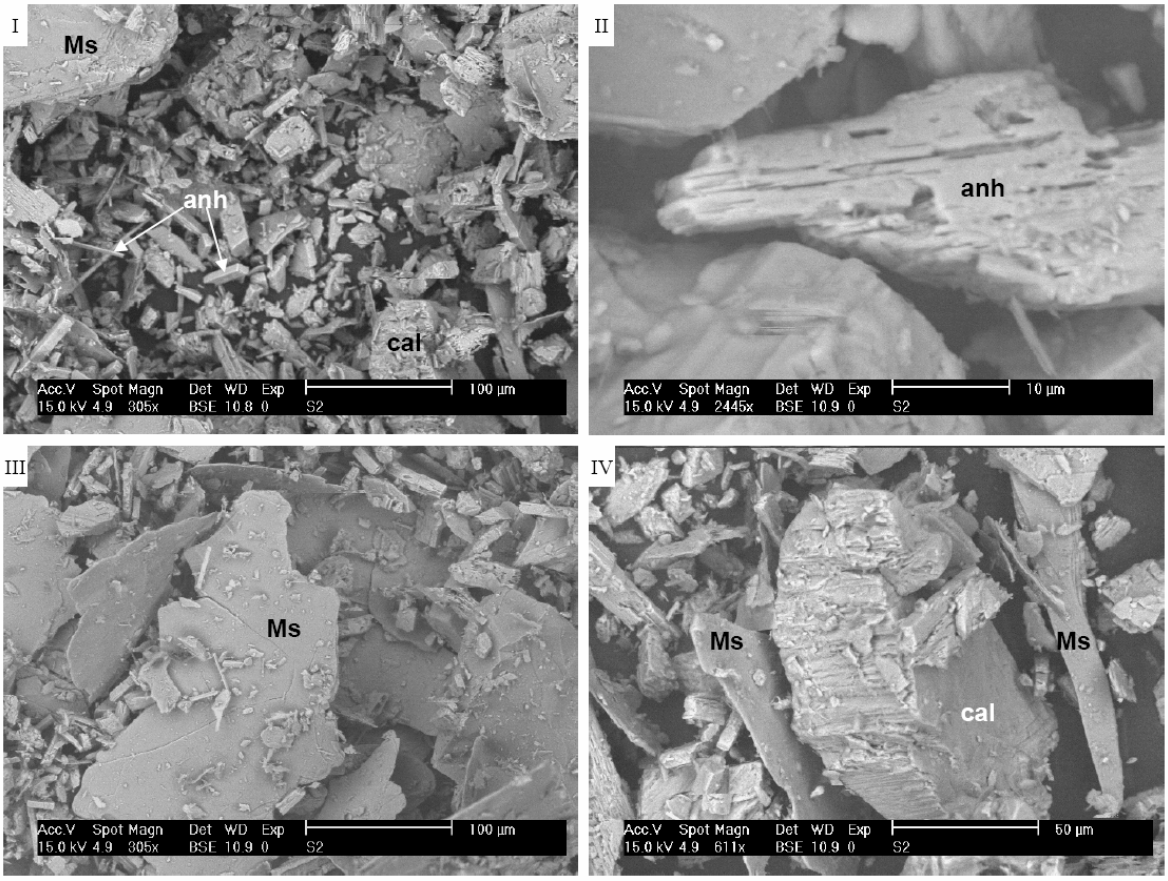


Figure 121 : Images BSE réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique calcite + muscovite en présence du mélange de gaz. L'anhydrite est apparue lors de la réactivité de la calcite (présentant des figures d'altération) avec le mélange de gaz. La muscovite semble être intacte.

La composition des muscovites est analysée par MET-EDS. Leur formule est recalculée à partir des données élémentaires brutes par la méthode de Harvey (Harvey, 1943), appliquée pour des minéraux argileux à 11 oxygènes. Pour chaque calcul le fer peut être considéré comme Fe^{2+} ou Fe^{3+}, car ses proportions sont très faibles et ne montrent pas de variation sensible. Malgré leur forme intacte, ces phases minérales montrent des évolutions compositionnelles (Tableau 52). Elles montrent un très léger enrichissement en sodium et silicium, ainsi qu'un enrichissement plus marqué en calcium et aluminium. En parallèle, le fer

et le potassium sont partiellement lessivés (environ 25 % mol). Il est fort probable que le potassium ait été partiellement substitué par le sodium et le calcium pour combler en partie le déficit de charges, le reste étant complété par des ions H^+.

		Si	Al(IV)	Al	Al(VI)	Fe	K	Na	Ca
Muscovite départ	**1**	2,97	1,03	2,84	1,81	0,20	0,95	0,01	0,02
	2	2,97	1,03	2,86	1,83	0,18	0,94	0,05	0,00
	3	2,99	1,01	2,85	1,83	0,18	0,94	0,04	0,00
	4	2,97	1,03	2,86	1,82	0,19	0,91	0,06	0,01
	5	2,98	1,02	2,83	1,82	0,18	0,93	0,05	0,00
	6	2,99	1,01	2,81	1,80	0,20	0,96	0,04	0,01
	7	2,99	1,01	2,81	1,80	0,19	0,99	0,02	0,02
	8	2,99	1,01	2,84	1,83	0,17	0,91	0,03	0,03
	9	2,99	1,01	2,86	1,84	0,17	0,90	0,06	0,01
	10	2,99	1,01	2,83	1,82	0,18	0,96	0,03	0,02
	Moyenne	**2,98**	**1,02**	**2,84**	**1,82**	**0,18**	**0,94**	**0,04**	**0,01**
	Médianne	**2,99**	**1,01**	**2,84**	**1,82**	**0,18**	**0,94**	**0,04**	**0,01**
	Ecart Type	**0,01**	**0,01**	**0,02**	**0,01**	**0,01**	**0,03**	**0,02**	**0,01**
N_2	**1**	3,00	1,00	2,82	1,81	0,19	0,89	0,05	0,01
	2	2,99	1,01	2,83	1,82	0,20	0,79	0,09	0,04
	3	2,99	1,01	2,84	1,83	0,18	0,91	0,05	0,02
	4	2,99	1,01	2,82	1,80	0,20	0,92	0,07	0,01
	5	2,99	1,01	2,82	1,81	0,19	0,83	0,08	0,04
	6	3,05	0,95	2,79	1,84	0,17	0,81	0,09	0,05
	7	2,98	1,02	2,88	1,86	0,17	0,85	0,03	0,02
	8	3,01	0,99	2,88	1,90	0,16	0,90	0,07	0,00
	9	3,00	1,00	2,84	1,84	0,18	0,89	0,03	0,02
	Moyenne	**3,00**	**1,00**	**2,84**	**1,83**	**0,18**	**0,87**	**0,06**	**0,02**
	Médianne	**2,99**	**1,01**	**2,83**	**1,83**	**0,18**	**0,89**	**0,07**	**0,02**
	Ecart Type	**0,02**	**0,02**	**0,03**	**0,03**	**0,01**	**0,05**	**0,02**	**0,02**
Mélange	**1**	3,00	1,00	2,89	1,90	0,10	0,91	0,05	0,01
	2	2,97	1,03	2,85	1,82	0,19	0,85	0,07	0,04
	3	2,96	1,04	2,82	1,78	0,18	0,86	0,09	0,11
	4	3,01	0,99	2,89	1,90	0,12	0,84	0,07	0,01
	5	3,05	0,95	2,86	1,92	0,12	0,76	0,07	0,01
	6	3,00	1,00	2,85	1,85	0,18	0,85	0,02	0,02
	7	3,04	0,96	3,04	2,09	0,08	0,27	0,04	0,08
	8	3,03	0,97	2,85	1,88	0,11	0,77	0,14	0,02
	Moyenne	**3,01**	**0,99**	**2,91**	**1,92**	**0,13**	**0,70**	**0,06**	**0,04**
	Médianne	**3,01**	**0,99**	**2,86**	**1,90**	**0,12**	**0,84**	**0,07**	**0,02**
	Ecart Type	**0,03**	**0,03**	**0,10**	**0,12**	**0,05**	**0,26**	**0,04**	**0,04**

Tableau 52 : Analyses élémentaires des muscovites de départ, issues des l'échantillon témoin et soumises au mélange de gaz. Les données correspondent aux composantes atomiques dans la formule structurale de la muscovite. Elles sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et de la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943).

V.5.2.c. ARTICLE 2 (Roche réservoir) : Geochemical study of the rock reactivity in a geological storage of CO_2: implications of co-injected gases

Geochemical study of the rock reactivity in a geological storage of CO_2: implications of co-injected gases.

Stéphane Renard[1], Jérôme Sterpenich[1], Jacques Pironon[1], Marc Lescanne[2], Aurelien Randi[1]

[1] Nancy-Université, CNRS, CREGU, G2R laboratory, B.P. 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France

[2] TOTAL - Cstjf, 64018 Pau Cedex, France

Abstract

This paper is devoted to the experimental reactivity of a reservoir rock submitted to the injection of CO_2 dominant gas mixture in the context of the limitation of the emission of greenhouse gases. The injected gas mixture corresponds to the exhaust fumes of an oxyboiler without desulfurization. It is made of 82 % mol CO_2, 4 % mol SO_2, 4 % mol O_2, 4 % mol N_2 and 6 % mol Ar. In parallel pure CO_2 experiments provide a benchmark. The reservoir is a low porosity dolostone with micrometric to centimetric fractures. The sample, drilled at 4600 m in depth, comes from a reservoir in the south of France. The fracture network represents the main volume available for storage. It is partly filled with dolomite and is separated from the rock matrix by a thin layer of calcite on wall rocks, where the porosity is located. Experimental reactivity of the rock was tested in batch reactors on samples about 2 cm^3 encapsulated with saline water (25 g/l NaCl) and pure CO_2 or the gas mixture to compare the results with the injection of pure CO_2. Chemical analyses of the reacting solution after experiment showed that the mineralogical assemblage after experiment was in equilibrium with the aqueous solution for pure CO_2 experiment. Raman analyses on the gas phase and optical and electronic microscopy showed only partial dissolution of carbonates and oxidation of pyrites only on surface. When injecting the gas mixture, a total dissolution of the calcite and a partial dissolution of the dolomite were observed. This is accompanied by anhydrite and barite precipitation, especially in the zones where calcite was initially present. Similarly, pyrite was completely oxidized in hematite. Powder analyzes of the crushed rock sample showed a partial transformation of the clay minerals of matrix in potassic beidellite for pure

CO_2 and solely in vermiculites for gas mixture experiment. As a conclusion, SO_2 results in a drastic acidification of the water, inducing an important reactivity of the carbonates (total dissolution of the calcite and 6% of the dolomite) and a partial transformation of clay minerals (87% of illite and 100% of smectites) in beidellite-K. Pyrites and aqueous Fe were completely oxidized by O_2 resulting in hematite and Fe^{3+} production. The mineralogical transformations and the consequent volume change in the experimental conditions result in an average loss of 11% of porosity in the fractures and even more in zones where porosity is controlled by calcite in the wall rock.

1.Introduction

Anthropogenic emissions of carbon dioxide have been accumulated in the atmosphere for decades, modifying the atmosphere gas composition. Several options to reduce the CO_2 content in the atmosphere envision CO_2 geological storage. It consists in injecting CO_2 from stationary generators (industries, coal, gas and hydrocarbon power plants) into deep geological reservoirs such as unmineable coal beds, structural traps in deep saline aquifers or depleted oil and gas fields (Holloway, 1997). The latter present several advantages such as the existing infrastructures (wells) and geological knowledge of the site. However, before any industrial size injection, the site should be demonstrated as safe for several centuries. previous studies on the subject, deal with natural analogues (Baines et Worden, 2004; Moore et al., 2005), large-scale pilot sites (e.g. Sleipner – Korbol et Kaddour, 1995; or Lacq in France), experimental studies (e.g. Kazsuba et al., 2003; Pokrovsky et al., 2005; Rosenbauer et al., 2005; Bertier et al., 2006; Sterpenich et al., 2009) or numerical simulations (Gunter et al., 2000; Xu et al, 2004; Gaus et al., 2005, Knauss et al., 2005; Lagneau et al., 2005; Xu et al., 2005; Xu et al., 2006; Zeraï et al., 2006). All those studies considered pure CO_2 injection. However, a complete separation of CO_2 from the other fumes components is not energetically and economically viable. Other gas components are obviously present such as N_2, Ar and O_2 up to a fraction of 5 to 10 %mol or SO_x and NO_x if the desulphurization and denitrogenation is avoided to limit the energy consumption (IEA GHG report, 2005). The implications those components have on the host rocks should be analyzed since studies devoted to their effect are still limited. Experimental simulations only deal with pure SO_2 in the context of sulphur capture by limestones at high temperatures in bed boilers (Lyngfelt et Leckner, 1989; Hansen, 1991; Mattisson et Lyngfelt, 1998) and the reduction of hematite by a CO_2-SO_2 gas in aqueous conditions at 150°C and 300 bar (Palandri et al., 2005). Numerical simulation only examined a geochemical analysis coupling of CO_2, SO_2 and H_2S on a sandstone formation (Xu et al., 2007). Other studies were also conducted on the behaviour of the well materials submitted to co-injected gases such as H_2S in conditions of borehole (Jacquemet et al., 2005).

The present study examines the specific reactivity of potentially co-injected gases such as N_2, Ar, O_2, SOx and NOx. It compares the reactivity of carbonate rocks during injection of pure CO_2 with the reactivity using a gas mixture. The rocks were sampled on cores from a 4600 m deep site in a carbonate reservoir, located in the south of France near Pau. Raman

analyses on the gas phase and optical and electronic microscopy on the matrix minerals examine the mineral changes.

2.Apparatus and methods

The experiment is conducted under realistic pressure-temperature conditions. The starting and final mineral products are optically observed and geochemically determined, the whole being completed by geochemical interpretation. The different fluid-rock reactions result in noticeable mineral dissolutions and precipitations correlating with the gas composition.

2.1. Experimental equipment

Experiments are performed on a natural sample in batch conditions during one month at 150°C and 100 bar. The experimental temperature corresponds to the measured bottom-hole temperature, whereas the experimental pressure corresponds to the one expected after two years of CO_2 injection. The batch reactors are constituted by gold capsules hermetically welded. Gold is used because of its chemical inertia, and its ability to conduct pressure and temperature (Seyfried et al., 1987). The volume of capsules is limited to 2 cm^3 (inner diameter of 0.5 cm for a length of 10 cm) regarding the risks inherent to the handling of gases such as SO_2 in case of leakage. The welded capsules are placed into a pressure vessel of 100 cm^3 heated by a coating device (figure 1). The pressure is set by a fluid (water-oil) compressed by a hydraulic pump and controlled by a pressure gauge. The device is presented in details in Jacquemet et al., 2005. It has been routinely employed for several experimental studies under similar pressure and temperature conditions (Landais et al., 1989; Teinturier and Pironon, 2003; – Jacquemet et al., 2005) mimicking geological environments. Mass balances are established after experiment using analytical characterization of each phase.

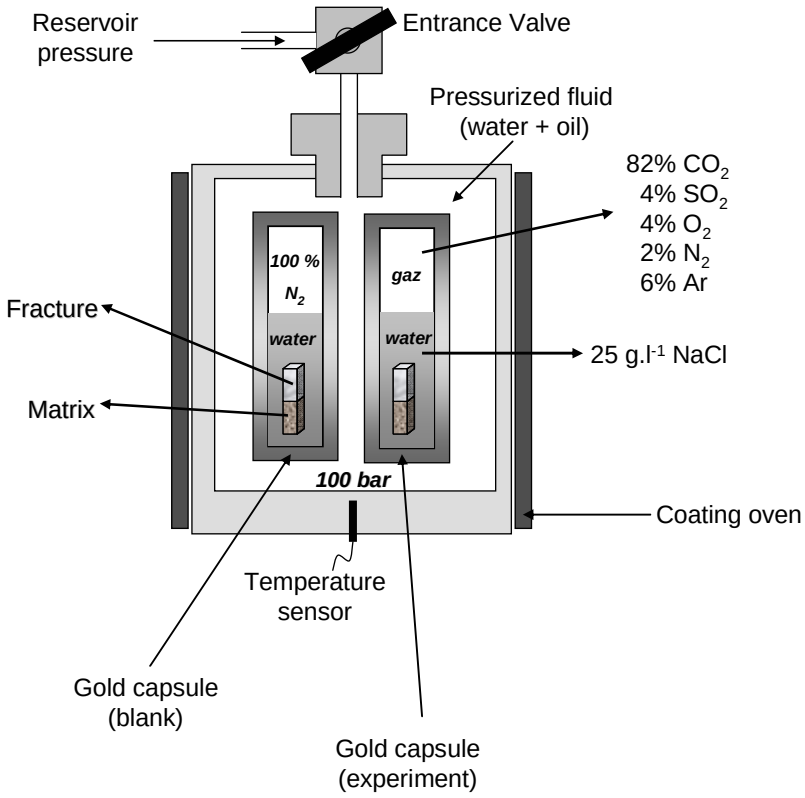


Figure 1: scheme of the pressurized autoclave. Gold capsules are filled with rock samples, saline water and gas phase and are placed in the autoclave. Pressure is controlled by a fluid linked to a pump and a manometer. The heating device surrounds the autoclave, to have the homogeneous heating. Percentages of gases are expressed in % mol. A capsule where the reacting gas is replaced by N_2 is used as a blank.

2.2. Reactants

2.2.1. Solids and water

The rock samples come from cores drilled in a fractured Portlandian dolomite, namely the Mano Dolostone. They were previously analyzed using SEM, EPMA and TEM (Renard et al., in prep.). The low porosity (< 3%) dolostone shows carbonaceous fractures. An initial Photoshop treatment of elemental X-Ray mapping (Figure 2), allow determining the mineral composition . The matrix is composed at 90 % by a dolomicrosparite (grain diameter of 5 µm) with a Ca/Mg ratio of 1.06.

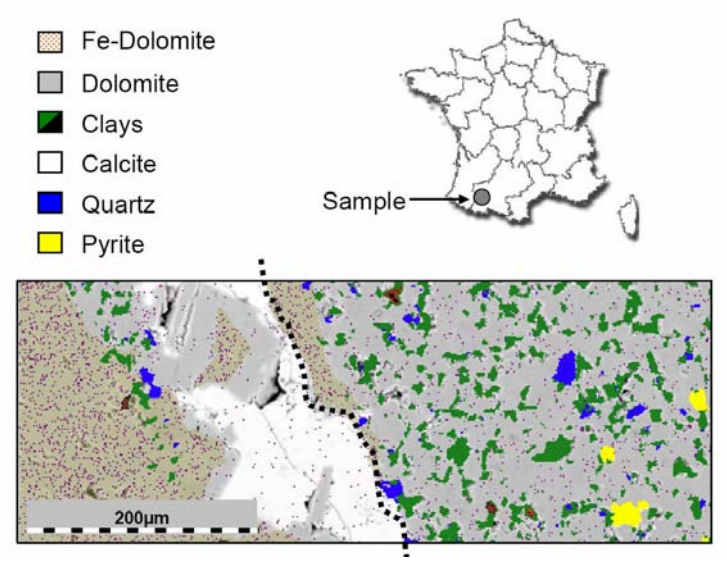


Figure 2: Overview of the rock used in the experiments. The coloured picture was built from the treatment on Photoshop of elemental X-Ray mapping, knowing the composition of each mineral. The dotted corresponds to the separation between matrix and filled fracture (wall rock of the fracture).

The remaining fraction of the rock shows quartz, clays and pyrite scattered between the dolomite grains (Figure 2). Clays were analyzed by TEM on a decarbonated sample of the rock. They are mainly represented by a high-charged illite with formula $(Si_{3.43}Al_{0.57})^{IV}(Al_{1.69}Fe_{0.06}Mg_{0.24})^{VI}$ $K_{0.71}(Na_{0.09}Ca_{0.,02})O_{10}(OH)_2$, but some interstratified illite/smectite is associated to the illite. Quartz is present as blunt grains of 20 µm scattered within the matrix. It represents 3 to 4% of the volume but can reach 10 to 15% of the volume in zones where it is organized in thin stratified beds. Pyrite is spread as massive anhedral crystals of 10 µm and represents 0.1 to 1% of the volume. Its repartition is independent from the stratigraphy. Cross-cutting fractures are micrometer to centimeter in scale. They are mainly filled by ferrous dolomite (with an average Fe content of 0.3 %mol). Dolomites are Fe-depleted when located close to the calcites or to region of higher porosity. Calcites developed in thin layers (10 to 20 µm thick) in most fractures, always separating the dolomite from the wall rock. EPMA-WDS analyses showed that traces elements such as barium and strontium are present in carbonates. The global mineralogy of the rock has been established from global (ICP-MS and OES) and punctual analyses (EPMA, SEM, TEM). They are summarized in table 1.

Mineral	composition	Fracture facies	Matrix facies	Mean rock composition		
				N_2	CO_2	Gas mixture
Pyrite	FeS_2	0.0	0.5	0.3	2.1	0.1
Dolomite	$Ca_{1.1}Mg_{0.9}(CO_3)_2$	95.1	92.2	93.1	92.4	94.6
Calcite	$CaSr_{2.6\ E-4}Ba_{6.4\ E-4}CO_3$	4.9	0.1	1.6	1.5	4.0
Quartz	SiO_2	0.0	3.0	2.1	1.7	0.6
Illite	$Si_{3.43}Al_{2.26}K_{0.71}Mg_{0.24}Fe_{0.06}Na_{0.09}Ca_{0.02}O_{10}(OH)_2$	0.0	3.4	2.4	1.9	0.7
Interstratified		0.0	0.8	0.5	0.4	0.2

Table 1: Global composition of each facies composing the Mano dolostone (expressed in %mol) calculated from a regression between the bulk analysis of the rock and the composition of each mineral phase present in the rock. Tne uncertainty on minor phases is considered to be less than 10% The composition is given for each experiment, sorted by the type of the gas included.

The rock samples are cut to form stick fragments of 10 mm x 2 mm x 2 mm to be inserted into the gold-encapsulated reactors. Each sample contains the two facies constitutive of the Mano Dolostone (fracture and matrix, Figure 3) separated by a thin layer of calcite (20 µm thick) on the wall rock side of the fracture. Each fragment is polished on one face in order to detect the slights changes (dissolution or precipitation) on its surface. The sample used for pure CO_2 experiments presents a microfracture filled with pyrite and separated from matrix by the thin layer of wall rock calcite (Figure 3). The phases proportion between fracture and matrix varies from one sample to another. The mineralogical proportions for each sample have been estimated from surface proportions using image analysis with ImageJ© (http://rsbweb.nih.gov/ij/) and results are presented in table 1. The composition of the aqueous solution used for the experiments has been chosen to be representative of saline formation waters with a salinity of 25g/l of NaCl. The respective proportions in each phase introduced into the reactor are given in table 2: the water/rock ratio is about 3 and the water/gas ratio is about 5. For each experiment, a decrepited quartz is added to the system in order to trap the fluids during the experiment in synthetic fluid inclusions.

	rock (mg)	water (mg)	gaz (mg)	quartz (mg)
N_2	127	434	38	53
CO_2	120	402	75	60
Giw	133	448	100	68

Table2: Quantities of rock, water and gas used for each experiment. (N_2) blank sample with dinitrogen, (CO_2) experiment with pure CO_2, (Giw) gas mixture experiment.

At the end of experiment, gold capsules are opened to collect the gas phase, the aqueous solution and the minerals for analyses. The liquids are collected with micropipettes and solids are dried.

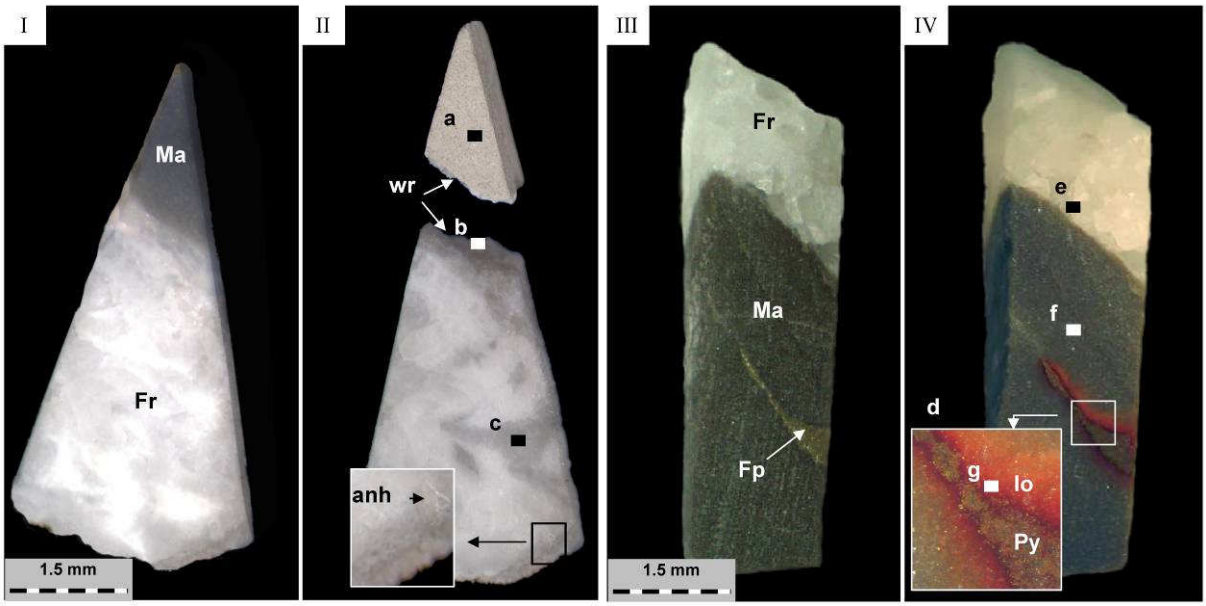


Figure 3: Observation with binocular lens of the rock samples before and after experiment. (I) and (III) samples before experiment, (II) sample after experiment with gas mixture, (IV) sample after experiment with pure CO_2. (anh) glitter of anhydrite, (Io) iron oxide, (Ma) Matrix of the rock, (Fp) pyrite in fracture, (Fr) fracture of the rock, (wr) wall rock of the fracture. Points a, b, c, e, f and g refer to pictures on Figure 7. Picture d is treated in Figure 8.

2.2.2. Gases

The two different types of gases selected for experiments consist in pure CO_2 on one hand and a gas mixture made of 82 ± 0.18 %mol CO_2, 4 ± 0.2 %mol SO_2, 4 ± 0.2 %mol O_2, 4 ± 0.2 %mol N_2 and 6 ± 0.12 %mol Ar on the other hand. It has been established according to the composition of the exhaust fumes from the Lacq's oxyboiler in case of a theoretical absence

of the highly energetic desulfurization process. A blank capsule containing the same phases (solution and solid) was filled by nitrogen N_2 as an inert gas phase. The injected quantities for each experiment are displayed in table 2.

The gases are loaded in the capsules using the gas loading device adapted from Jacquemet et al., 2005 (Figure 4). All the tubes and seals of the device are made of stainless steel to avoid reactivity with the dry gases. During the loading procedure, the gold capsules are hermetically fixed on the capsule connector which is plugged to the loading device through the valve E. The capsule is plunged into liquid nitrogen in order to freeze the water fraction avoiding its vaporization when the device is under vacuum. At start of the gas loading all valves are shut. The loading of the gas is processed as follows : 1) vacuum is set in the whole line by opening valves A, B, D and E. 2) Valve A is shut and gas is injected from gaz input valves. 3) Gas is condensed in the liquid nitrogen cold trap. 4) Valve D is closed and the liquid nitrogen is removed from the cold trap. The quantity of gas is controlled by the measure of the pressure at room temperature using the perfect gas law and the pressure sensor 1-50 bar. 5) The valve E is opened. The gas is transferred to the gold capsule still plunged in liquid nitrogen. 5) When the residual pressure is stabilised, the gold capsule is cut and hermetically welded. The final stabilization pressure reaches 50 mbar. It corresponds to the equilibrium pressure between the gas phase at room temperature in the line and the solid phase in the capsule at temperature of vaporization of liquid nitrogen at 1 atm (-195,8°C).

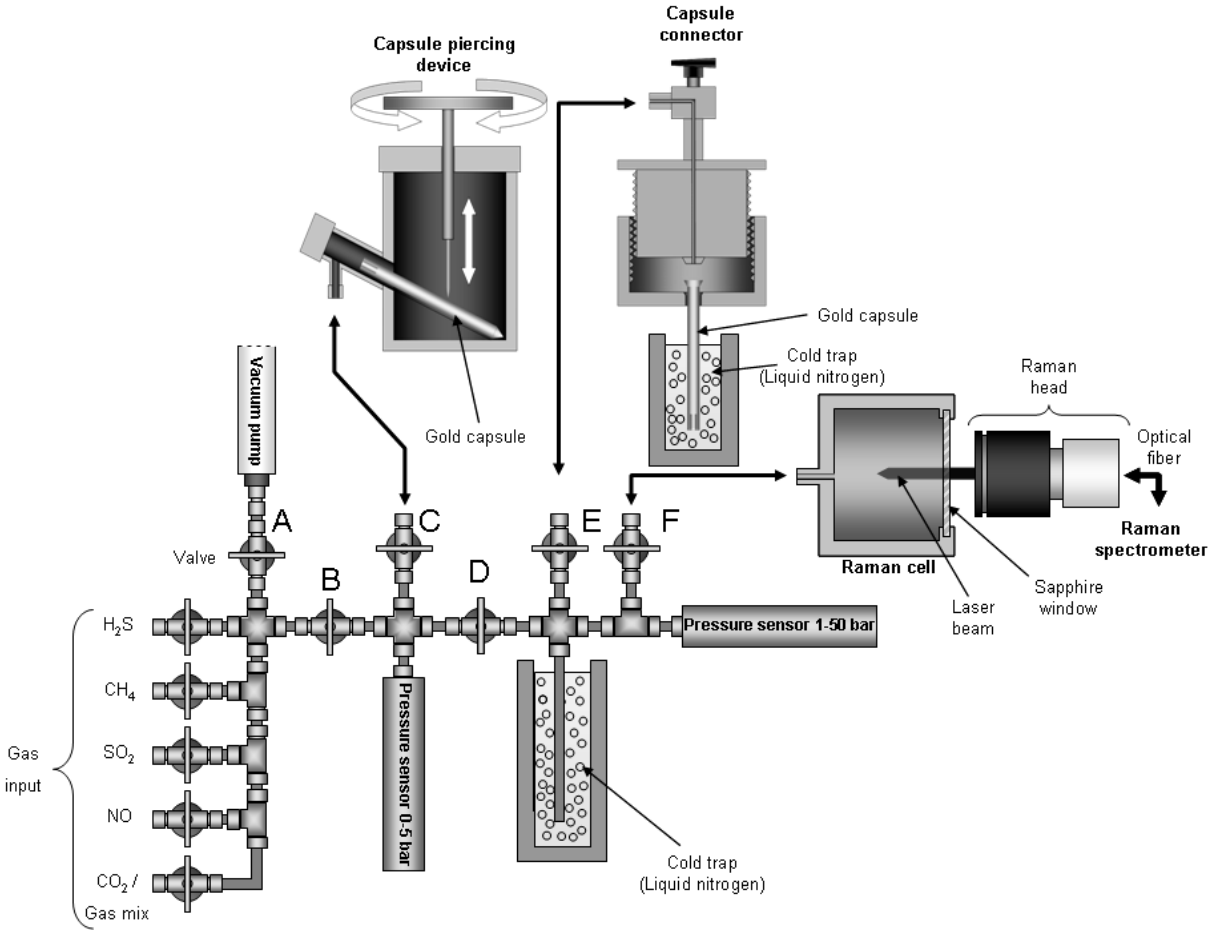


Figure 4: Gas loading and sampling line used during the experimental phase, adapted from Jacquemet et al., 2005. (A-E) valves. Different devices can be connected to the line: a capsule piercing device used to collect gases after experiment, a capsule loading device used to trap gases in the capsule and a cell for the Raman analysis of the gases.

At the end of experiment, the following procedure is used to collect gases: 1) the gas piercing device containing the capsule is connected to the line. 2) Vacuum is set in the whole gas loading device by opening valves A, B, C, D and F. 3) Valve B is shut and the capsule is pierced. 4) The residual gas coming from the capsule is condensed in the liquid nitrogen cold trap. 5) Valve D is shut and the liquid nitrogen is removed, allowing the gas to concentrate in the Raman cell. 5) Steps 4 and 5 are repeated several times until the final pressure measured by the sensor 2 overpasses 2 bars. 6) Valve F is shut and the Raman analysis of the gases can be performed.

2.3. Analyses

The analyses of the gases before and after experiments were carried out in the G2R laboratory (Nancy, France) on a Raman spectrometer Kaiser RXN1 equipped with a CCD detector and a Nd/YAG laser with a wavelength of 532 nm and a power of 100 mW. Incident laser radiation and Raman scattering are transferred via optical fibers. A ×20 objective is fixed on the Raman head in order to focus the laser beam and to collect the Raman scattering from the gas cell equipped with a sapphire window. The analyses result in spectra corresponding to an accumulation of five acquisitions of 60 seconds. Each spectrum presented in the document was previously treated to remove the contribution of the thin air layer located between the Raman head and the sapphire window of the Raman cell: Raman spectrum of air was previously registered and subtracted to the spectrum of the gas analyses.

Aqueous solutions were analyzed at the SARM-CRPG (Nancy, France). They were diluted in 15 ml of 2 %mol HNO_3 solution and analyzed with Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) for major elements and Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy (ICP-MS) for traces. All analytical details (detection limits and procedures) are described in Carignan et al., 2001. After experiment, the rock samples were firstly analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) and Electron Probe Microanalyzer (EPMA) at the SCMEM (Nancy-Université, France). The SEM micrographs and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analyses were performed on a Philips XL30 coupled with an EDS probe using a Si(Li) semi-conductor detector. The accelerating tension was fixed at 20 kV and the counting time was fixed at 60 s for EDS analysis. The electron microprobe analyses (EPMA) were carried out for elements (Al, Mg, Si, K, Ca, Na, Fe Sr, S, Ba) on a CAMECA SX100 equipped with a wavelength dispersive spectrometer and calibrated using natural and synthetic oxides (albite, olivine, orthose, wollastonite, hematite, $SrSO_4$, Barite). The analyses were performed under the following conditions: current of 10 nA, accelerating voltage of 15 kV, defocalized electron ray on a surface with a diameter of 5 µm and counting time of 15 s per element, 30s for Sr. Crushed samples were and analyzed by XRD at the Institut Jean Lamour (Nancy, France) with a diffractometer X'Pert Pro MPD from Panalytical with a vertical axis. It contains a copper anticathode and a X'Celerator detector. The diffractograms were registered on a range of 2θ from 5° to 75° with a measure step of 0.017° and a timestep of 34.92 s for 12.12°.

3.Results

3.1.1. Gases

For the CO_2 pure experiment, carbon dioxide remains the only detected gas by Raman spectroscopy after experiment. Concerning the gas mixture, the Raman spectra (Figure 5) shows the gas composition before and after experiments. Contribution of gases from the atmosphere was systematically subtracted for each spectrum. For readability, the spectra were normalized to the intensity of the CO_2 peaks (1285 and 1388 cm^{-1} including their doublet peaks - van den Kerkhof et Olsen, 1990). After experiment, the SO_2 (1151 cm^{-1} – Clochiatti et al., 1981) and O_2 (1555 cm^{-1} – Dubessy et al., 1988) peaks have disappeared or have an intensity slightly decreased. On the contrary, the N_2 (2331 cm^{-1} – Darimont, 1986) peak has rather the same intensity after experiment. (Figure 5)

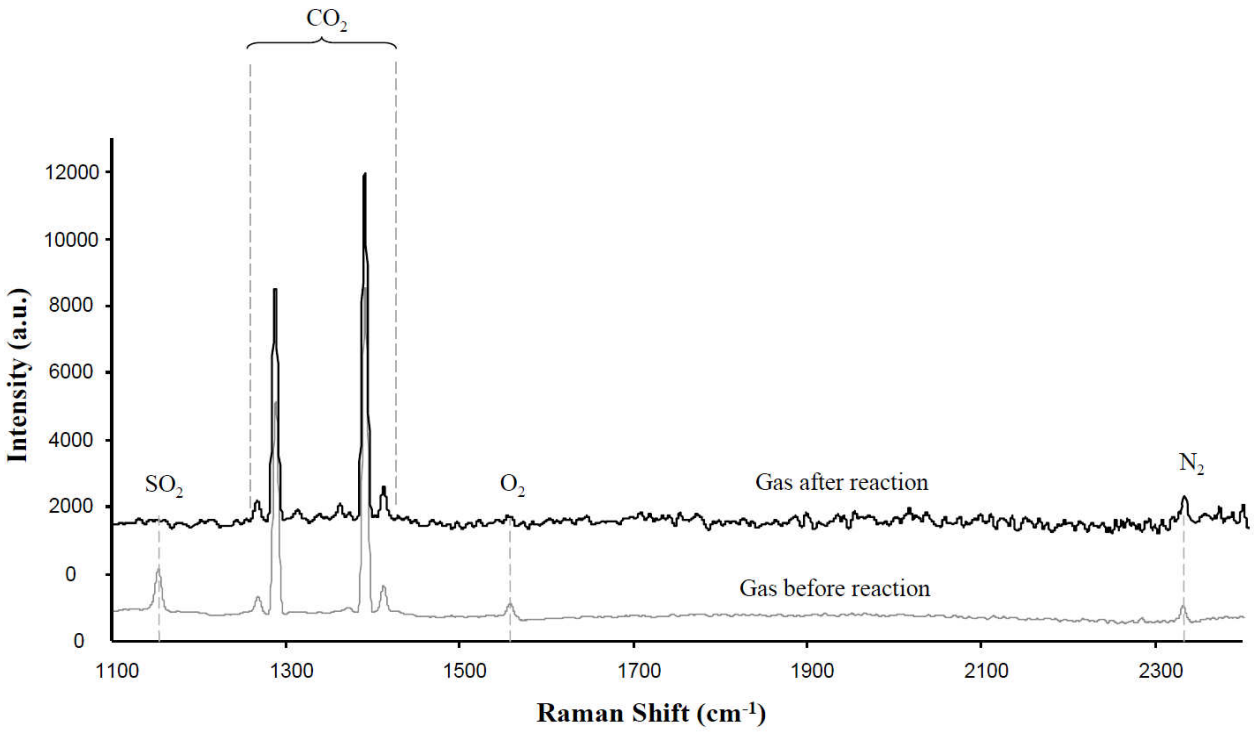


Figure 5: Raman spectrums of the gas mixture before and after experiment. SO_2 peak has completely disappeared and O_2 peak has diminished, implying the reactivity of the gases. The quantification is displayed in table 3.

The spectrum of the initial gas mixture recorded before experiment is used to calibrate the Raman spectra by calculating area peak ratios between the different components of the gas

mixture. These ratios are then put in relation with the initial molar composition of the gas which is known. After experiment, the composition of the gas phase can be estimated considering that the total amount of CO_2 is equal to the initial mass injected plus the mass produced by carbonate dissolution. The quantity of CO_2 due to carbonate dissolution is calculated from the analysis of the aqueous calcium and magnesium in solution. (see next section).

Argon, a non reactive gas, was considered to be constant during experiments because of its low solubility in these conditions. The results are given in table 3. As observed, SO_2 was totally consumed and 62 % of O_2 reacted. CO_2 increased by 4%, due to the partial dissolution of carbonates. An increase of 6% of N_2 content after experiment is observed but should not be considered as significant because of the few amount of moles analyzed by comparison with CO_2 (around 9.10^{-5} mol for N_2 against 2.10^{-3} for CO_2).

		CO_2	SO_2	O_2	N_2	Ar	Total
before exp.	mol%	82%±0.35%	4%±0.07%	4%±0.08%	4%±0.08%	6%±0.12%	100%
	n (mol)	$1.8\ 10^{-3}$	$9.0\ 10^{-5}$	$9.0\ 10^{-5}$	$9.0\ 10^{-5}$	$1.3\ 10^{-4}$	$2.2\ 10^{-3}$
after exp.	mol%	88%±0.6%	0%±0.1%	1.5%±0.2%	4.5%±0.2%	6%±0.12%	100%
	n (mol)	$1.9\ 10^{-3}$	0.0	$3.4\ 10^{-5}$	$9.5\ 10^{-5}$	$1.3\ 10^{-4}$	$2.2\ 10^{-3}$
rel. var.	(% mol)	4%	-100%	-62%	6%	0%	-2.5%

Table 3: Quantities of gas components before and after experiment for the gold capsule Giw (table 2) and their molar variation. Percentages were obtained by Raman analysis of the gas after reaction (Figure 5). As Ar is not detected, it is considered to be constant. Quantities were calculated from the initial amount of gas and the final quantity of CO_2, including initial CO_2 and produced CO_2 from carbonate dissolution. Errors were deduced from the uncertainties on the composition of initial the gas mixture supplied by Air Liquide and the errors due to spectrum manipulations.

Usually, the gas phase can be analysed from fluid inclusions which should trapp the fluids during experiment. In these experimental conditions, no fluid inclusions were formed, forbidenning additional Raman analyses.

Concerning the blank capsule, N_2 was the only detected gas phase. No analyses were possible on the decrepited quartz because no fluid inclusions were formed.

3.2.Aqueous solution

The composition of the aqueous phase sampled after each experiment at room temperature is compared to that of the blank capsule (table 4). Sodium remains constant for the three experiments and corresponds to the initial concentration of 25g/l NaCl. Conversely, calcium is equivalent in the pure CO_2 experiment and three times higher in the gas mixture experiment when compared to the blank experiment. Magnesium concentration is below the detection limit in the blank experiment, but its content is nine times higher in the gas mixture than in pure CO_2 experiments. This can be explained by increasing carbonate dissolution from blank to gas mixture. Sulfates show molarities twelve times higher in the pure CO_2 experiment and thirty times higher in the gas mixture compared to the blank. This could be attributed to SO_2 and pyrite reactivity. The high value for pure CO_2 experiment can be put in relation with the amount of pyrite located in a microfracture in the rock sample (2.1%mol of the rock for the pure CO_2 experiment against less than 0.3 %mol for the blank and the gas mixture experiment). Inversely, iron content is slightly higher in the blank than in the other experiments and is twice lower in the gas mixture experiment compared to the pure CO_2 experiment.

	Na	Ca	Mg	SO_4	Fe	Si	Al	K	Ba	Sr
N_2	$4.3\ 10^{-1}$	$6.1\ 10^{-3}$	n.d.	$1.2\ 10^{-3}$	$4.2\ 10^{-4}$	$2.8\ 10^{-2}$	$1.5\ 10^{-3}$	$1.6\ 10^{-3}$	$1.3\ 10^{-5}$	$1.1\ 10^{-10}$
CO_2	$4.1\ 10^{-1}$	$6.8\ 10^{-3}$	$7.2\ 10^{-3}$	$1.5\ 10^{-2}$	$3.0\ 10^{-4}$	$2.3\ 10^{-2}$	$1.1\ 10^{-3}$	$1.2\ 10^{-3}$	$1.9\ 10^{-6}$	$8.5\ 10^{-7}$
Giw	$4.0\ 10^{-1}$	$1.7\ 10^{-2}$	$6.1\ 10^{-2}$	$3.6\ 10^{-2}$	$1.4\ 10^{-4}$	$1.3\ 10^{-2}$	$5.8\ 10^{-4}$	n.d.	$1.1\ 10^{-6}$	$1.6\ 10^{-5}$

Table 4: Concentrations of aqueous elements in the water phase at the end of experiment. Experimental analyses were performed by ICP-MS and ICP-OES at the SARM in Nancy (France). They correspond to the capsules presented in table 2. They are expressed in mol/l. (CO_2) pure CO_2 experiment, (Giw) gas mixture experiment, (N_2) blank experiment.

Silicon, aluminium and potassium concentrations show a gradual evolution from the blank to the gas mixture experiments. The content in those elements for pure CO_2 experiment are almost similar to that of the blank experiment whereas they are two times lower in the gas mixture, except for potassium which was not detected. These elements, exclusively found in the silicate minerals, can be considered as tracers of the reactivity of the clay minerals. Several trace elements also provide interesting information. Barium and strontium mainly included in calcite show a reverse correlation. Sr concentration increases from the blank to the gas mixture whereas Ba decreases compared to the blank experiment. Thus values of barium for pure CO_2 experiment and the gas mixture are almost similar. Barium and strontium are

released through calcite dissolution but barium associates with sulfates to give insoluble barytine.

3.3. Rocks

Observations on samples from blank experiment did not reveal a strong reactivity of the solid phase after experiments since the polished faces keep their aspect. The rock sample in the blank experiment showed no specific transformation: the XRD spectrum is similar to that of the rock before experiment. Thus, the polish of the sample is preserved and calcite shows only slight corrosion pits on the surface of the rock sample. The TEM analyses of the clay minerals, leading to their structural formula are examined before and after experiments. They are plotted in a diagram Si vs interlayer charge (Figure 9) after calculation of their corresponding structural formulae from the Harvey's method based on 11 oxygens and Fe^{3+} (Harvey, 1943). The clays of the rock before experiment show a dominance of illite in the clay fraction, with several interlayered clays smectite-illite in comparison, the clays of the blank experiment show a horizontal shift on the graph, corresponding to a decrease in the interlayering by a slight loss of interlayered ions (K, Ca, and Na). This could be due to the partial leaching of this space by the water added to the experiment and doesn't transform the mineralogical structure of the clay.

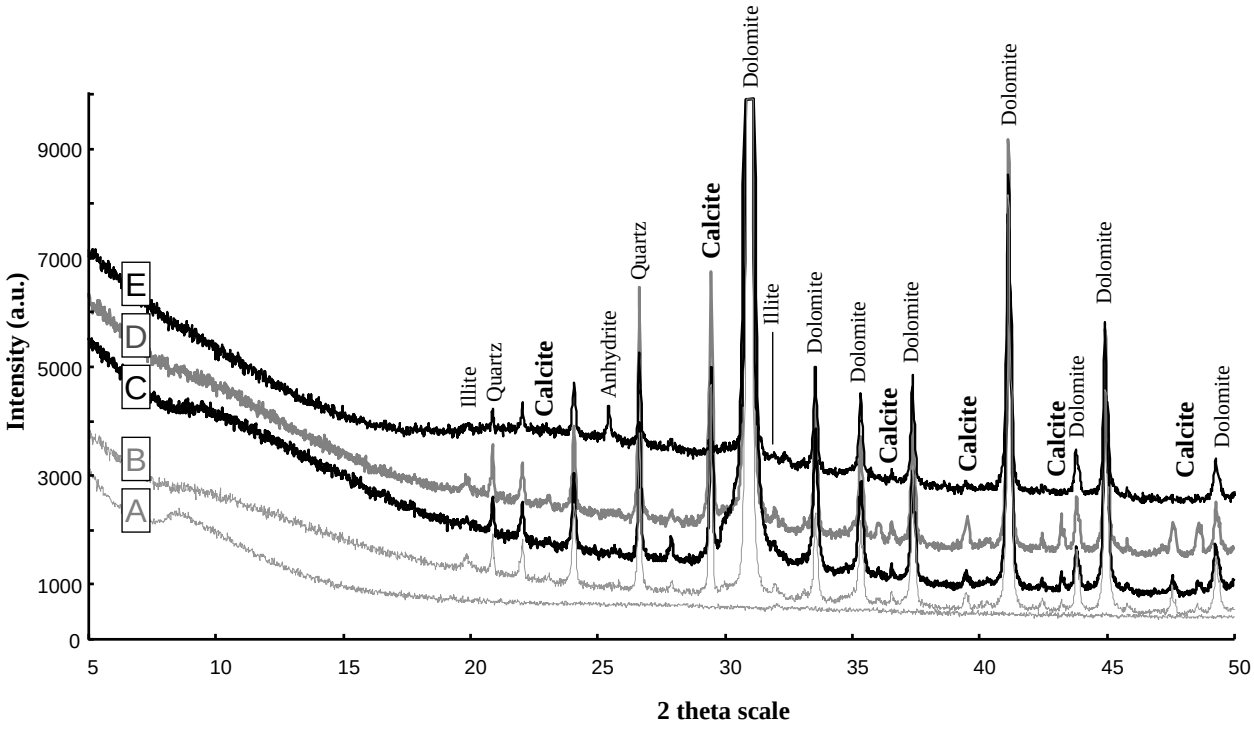


Figure 6: XRD spectra of the reservoir rock (Mano dolostone) before and after experiments. (A) stand, (B) rock before experiment, (C) blank experiment, (D) rock with pure CO_2, (E) rock with the gas mixture. The analyses were performed on crushed samples.

The rock sample submitted to pure CO_2 shows no transformation of their general aspect except on an area close to the microfracture filled with pyrite, which is coloured in red (Figure 3). The XRD data are almost similar to that of the blank experiment, indicating that the observed transformations were limited (Figure 6). SEM observations put in evidence the slight reactivity of the carbonates, especially for the calcite of the wall rock of the fracture containing pyrite (Figure 7-e). Dolomite shows only a loss of the polish of the sample surface. The main reactivity located on the microfracture filled with pyrite is responsible of a layer of anhydrite and Fe-minerals with a shape of iron oxides or siderite on the area: they present a facies of tangled micro lamellas (Figure7-g and h). They are associated to amorphous silica. It was impossible to precisely analyse those new species because they disappeared when the sample was polished after experiment for EPMA analysis. The pyrites of the matrix do not show such reactivity and are still visible at sample surface (Figure 7-f). The pyrite area which reacted was studied by x-ray mapping on EPMA. The element maps were stacked and computed with Photoshop to determine the organisation of minerals considering their composition. The result (Figure 8) shows that pyrite is still present under the anhydrite/fe-mineral/amorphous silica layer. Porosity was created in the calcite separating matrix from

pyrite and in the neighbouring dolomite of the matrix facies. Clays of the altered matrix zone may also have reacted. TEM analyses (table 5) show an enrichement in Al, and depletion in Si, Mg, K, and Na. Si, Al and K remain the dominant cations. Each measure plots on the diagram Si vs interlayer charge after calculation of its corresponding structural formulae (Figure 9). Illites have lost a part of their silica and the most altered of them were transformed into beidellites and vermiculites. The interstratified illite-smectite are still present in the sample.

The sample submitted to the gas mixture shows an obvious reactivity with an initial grey colour turning to a light beige colour (Figure 3). The XRD data comparing the initial sample and that after experiment point out to obvious mineralogical transformations (Figure 6): the calcite signal disappears when the anhydrite signal appears. Thus, the signal of illite is weaker. The dolomite shows pervasive dissolution on surface of the rock sample (Figure 7-f). It probably represents the source of the high Mg concentration detected in water (table 4). Its dissolution patterns depend on the rock facies. In the matrix, the dolomite crystals are rounded, creating porosity between the grains. In the fracture zone, dolomite shows an elephant skin pattern by preferential dissolution along the cleavages of the crystals (Figure 7-c). Therefore aqueous solution could reach minerals sparse in the matrix such as clays and pyrite located deeper in the rock sample (Figure7-b). Calcite is completely dissolved, implying the separation of the sample in two pieces, each corresponding respectively to the fracture and matrix facies. A closer observation shows sparse glitters of anhydrite onto the whole sample (Figure7-a and b), especially the wall rock area where it replaced the dissolved calcite (Figure7-c).

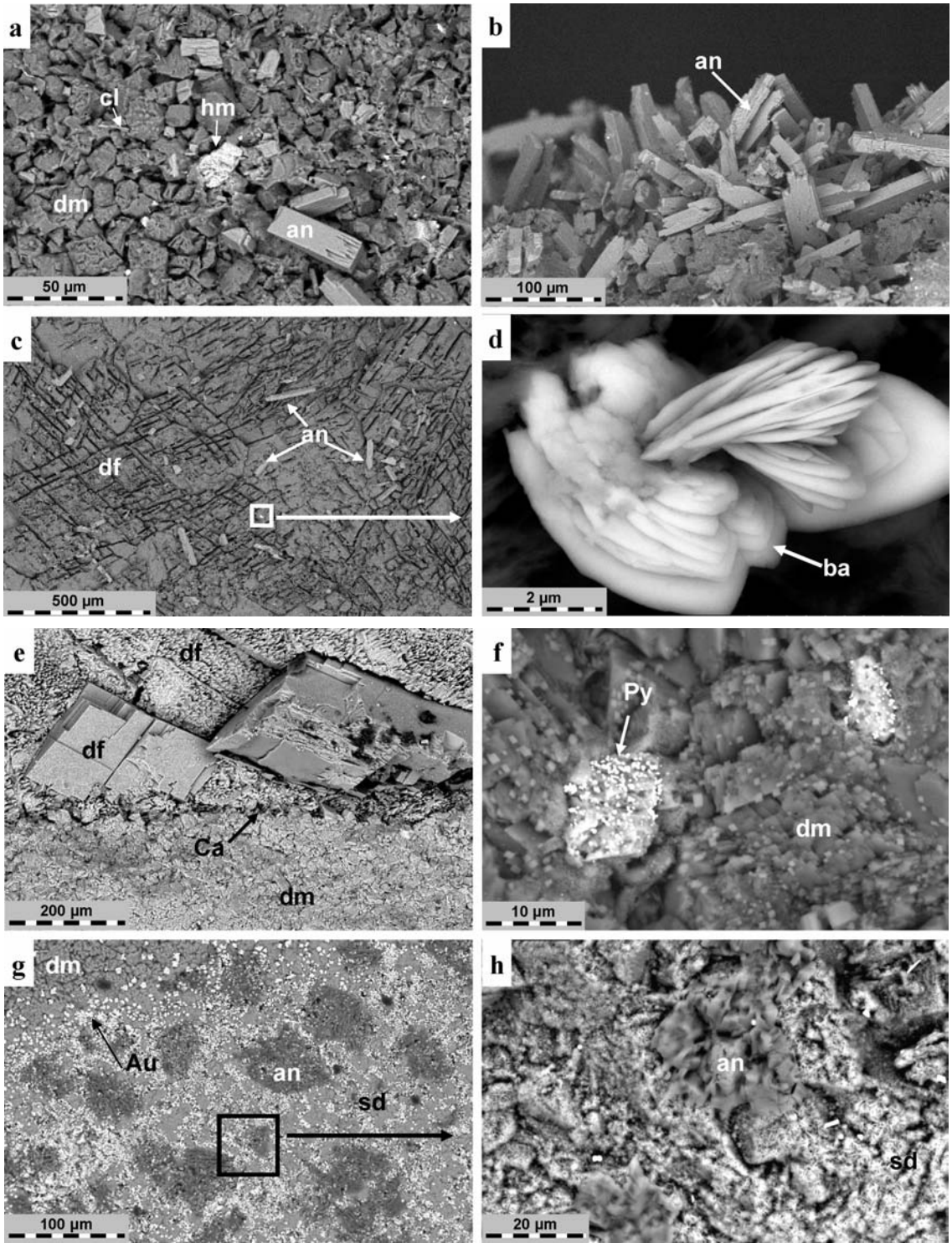


Figure 7: Backscattered scanning electron micrographs showing the rock samples after experiment. (a-d) Rock after experiment with gas mixture. (e-f) rock after experiment with pure CO_2. (a) matrix of the rock; (b) wall rock of the fracture; (c) fracture of the rock, (d) zoom on barite. (e) limit beween matrix and fracture, (f) zoom on matrix, (g) zone of initial pyrite of fracture, (h) zoom on the picture g. (an) anhydrite, (Au) gold, (ba) Barite, (ca) calcite, (cl) clay minerals, (df) fracture dolomite, (dm) Matricial dolomite, (hm) hematite, (Py) pyrite, (sd) siderite or iron oxide associated to amorphous silica.

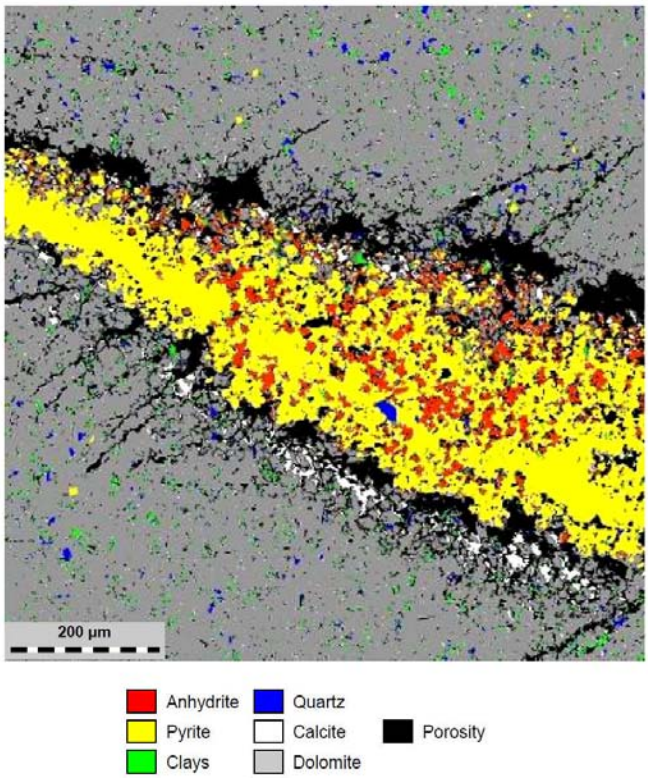


Figure 8: Cartography of the mineral repartition on the area of the pyrite of fracture on the sample with pure CO_2 (Figure 3-d). The sample has been polished under water, suppressing the iron-rich layer. The cartography has been set on Photoshop using element X-Ray mapping and analyses of the mineral composition previously established with EPMA.

Pyrites show in situ transformation into hematite (Figure7-b). Some barite microcrystals (less than 5 µm) are associated to the presence of anhydrite (Figure7-d). Despite no clear optical modification, TEM analyses (table 5) reveal chemical modifications of the clay minerals.

Sample	Nb analysis	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
CO_2	28	Mean	18.49	13.67	0.35	1.44	3.35	0.06	0.11	62.54
		Median	18.56	13.60	0.32	1.32	3.77	0.00	0.09	62.66
		std dev.	1.52	1.42	0.24	1.27	1.32	0.10	0.10	2.02
Gaz mixture	20	Mean	19.61	13.20	0.39	1.49	3.02	0.01	0.13	62.16
		Median	19.15	12.82	0.37	1.48	2.98	0.00	0.12	62.74
		std dev.	2.39	1.15	0.12	0.63	0.70	0.02	0.12	3.20
Blank Sample	27	Mean	19.53	12.90	0.34	1.84	3.60	0.29	0.16	61.35
		Median	19.80	12.84	0.29	1.61	3.85	0.07	0.16	61.29
		std dev.	1.88	1.14	0.24	1.08	1.21	0.79	0.09	2.56

Table 5: TEM-EDX analyses on clay minerals of the Mano dolostone after experiment with pure CO_2 and gas mixture. The analyses were performed at the SCMEM in Nancy (France). Concentrations are expressed in %mol.

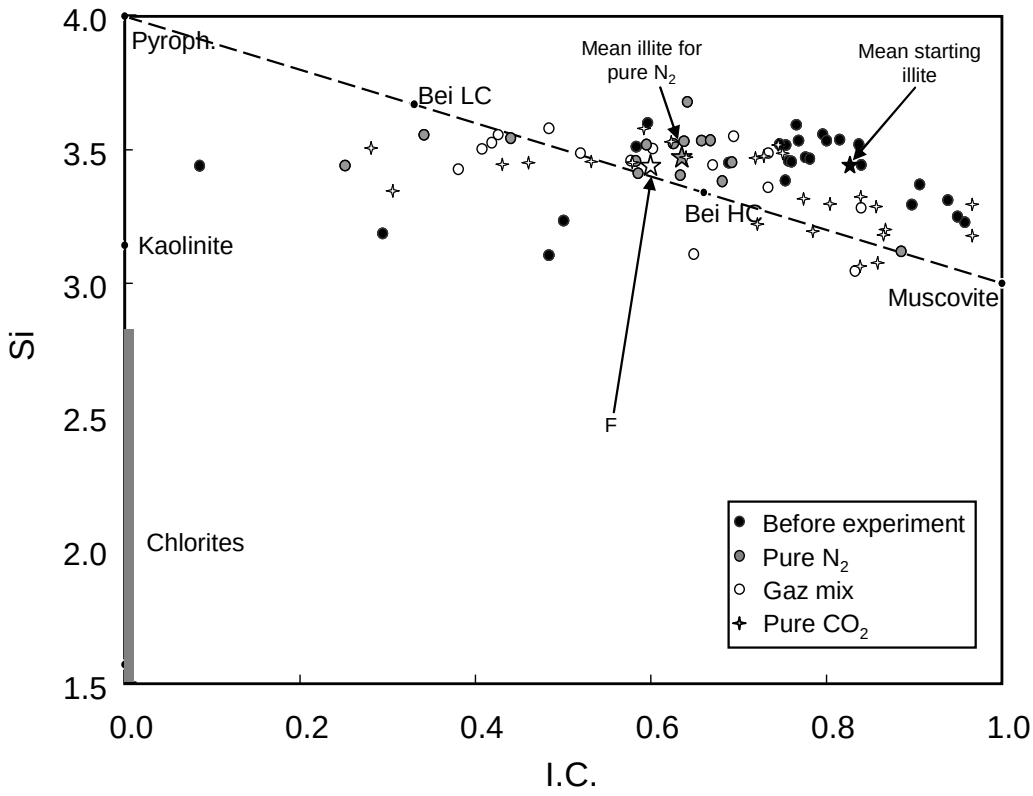


Figure 9: Diagram Si vs interfolial charge for the clay fraction of Mano dolostone, before (black points) and after experiment with gas mixture (white points), pure N_2 (blank experiment - grey points) and pure CO_2 (crosses). Data were calculated from TEM analysis by the Harvey's method (Harvey, 1943). Data from experiments are given in Erreur ! Source du renvoi introuvable. **5. (Bei LC) low-charged beidellite, (Bei HC) high charged beidellite, (F) Position of the structural formulae corresponding to mean product of clay reactivity for the Gas mixture experiment. The diagram shows a partial beidellitization of the illite and a disappearance of the interstratified illite-smectite of the Mano dolostone, in contact with the gas mixture or pure CO_2. The transformation is more pronounced for the gas mixture case. The experiment with N_2 shows only a shift of the initial points, corresponding to the leaching of the interlayering space.**

Clay minerals are richer in Al, Si and Fe and depleted in K, Na and Mg after reaction. Si, Al and K remain the dominant cations (table 5). In the diagram Si versus interlayering charge (Figure 9), the sample corresponding to the gas mixture shows an organization of its clays from illite to beidellite, with the majority lined up on a trend from a low-charged beidellite to a high charged beidellite. According to their high potassium content, the average composition of newly formed clay corresponds to a beidellite-K with the following composition: $(Si_{3.43}Al_{0.57})^{IV}\ (Al_{1.80}Fe_{0.07}Mg_{0.25})^{VI}Ca_{0.03}K_{0.40}O_{10}(OH)_2$

4. Discussion

4.1. Mechanisms of experimental reactivity

4.1.1. Reactivity of rocks in presence of pure CO_2

Concerning reactivity with pure CO_2, carbonates, whether they consist in calcite or dolomite behave as pH-buffers and show a really slight dissolution:

$$2\ H^+ + CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_{2,aq} + H_2O \qquad (1)$$

Calcite

$$4\ H^+ + CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + 2\ CO_{2,aq} + Mg^{2+} + 2\ H_2O \qquad (2)$$

Dolomite

The pyrite also reacted, implying precipitation of iron-rich minerals and anhydrite. Before any interpretation we tried to check if it was not an artefact due to the experimental manipulations. Before the injection of the gas, the capsule is hermetically linked to the gas loading device. Water is frozen by plunging the capsule in liquid nitrogen, to avoid condensation of the remaining air contained in the capsule. Then, vacuum is made in the capsule. The O_2 fraction which remains in the capsule is the initially aqueous O_2 in the water. At room conditions (20°C, 1 atm), the solubility of O_2 is calculated on SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) at 2.69 10^{-4} molal. Considering the amount of water contained in the capsule (table 2), the total quantity of O_2 is near 1.3 10^{-7} mol. This quantity of O_2 leads to a dissolution of 0.25 %mol of the pyrite when calculated on CHESS© in the same conditions as the experiment. Thus, this fraction of O_2 cannot explain the experimental reactivity of the rock, and the observation of the rock revealed local reactivity between pyrite, carbonates and clays, showing highest dissolution rates than in the rest of the sample. Two mechanisms are possible to explain this reactivity:

1) pyrite was dissolved in response with the acidification of the water due to the presence of CO_2, giving both sulfates and sulfures:

Pyrite + H_2O + 1.5 H^+ = 0.25 SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75 H_2S (3) log K = -8.65

H_2S was not quantified in the water. We can estimate its maximal activity from this equation, the pH obtained on CHESS© in the same conditions as the experiment (the activities of aqueous species were calculated with the B-dot model), considering all the aqueous iron as Fe^{2+}:

$$\text{Log } (a_{H_2S}) = \frac{4}{7}\log K - \frac{1}{7}\log(a_{SO_4^{2-}}) - \frac{4}{7}\log(a_{Fe^{2+}}) - \frac{6}{7}pH = -6.52$$

This activity corresponds to a molality less than 10^{-6} molal. However, the solubility of H_2S in water at 150°C, 100 bar and 25 g/l NaCl is near 2.5 molal, according to Duan et al., 2006 model. H_2S should remain completely dissolved in the water, explaining why it was not detected in the gas at the end of experimentation. This reactivity however involves a consumption of protons which is in contradiction with the local activation of the dissolution of carbonates and clay minerals in comparison with the rest of the rock sample.

2) Sulphur of the pyrite was oxidized. The oxidizing agent can only be the iron contained in the clays:

FeS_2 +8 H_2O + 14 Fe^{3+} = 15 Fe^{2+} + 2 SO_4^{2-} + 16 H^+ (4) log K = 96.44

Pyrite

The mechanism has been checked on CHESS© with varying concentrations of Fe^{3+}. Pyrite showed an oxidation of its sulphur² when the aqueous Fe^{3+} reached 10^{-5} molal. So we can imagine a local disequilibrium which started with the dissolution of carbonates and clay minerals. The proximity of the microfracture filled with pyrite could have then created a self-maintained processus of dissolution-oxidation accompanied by a local pH drop, until the local concentration of Fe^{3+} equilibrated with the concentration of Fe^{2+}. This reaction needs a high amount of Fe^{3+}. However clay minerals contain only a low proportion of iron and its valence is unknown. We can imagine that equilibriums 3 and 4 worked together to explain this high reactivity of the rock.

Iron released in the solution as Fe^{2+} could then combine with the aqueous CO_2 to give siderite or react with H_2O or the fraction of dissolved O_2 to give iron oxides.

Concerning quartz and amorphous silica, the activity of aqueous SiO_2 can determine the phase at equilibrium with the fluid:

$Quartz = SiO_{2,aq}$ (5) $\log K_9 = \log (a_{SiO_{2aq}}) = -2.71$

$Amorphous\ silica = SiO_{2,aq} + n\ H_2O$ (6) $\log K_{10} = \log (a_{SiO_{2aq}}) = -1.96$

The activity of $SiO_{2,aq}$ calculated from water data (table 4) with the B-dot equation on CHESS© is equal to 2.1 10^{-2}, corresponding to a log ($a_{SiO_{2aq}}$) equal to -1.67. Quartz is then thermodynamically oversaturated and amorphous silica is near equilibrium. The fact that fluid inclusions were not sealed during the experiment indicates that the kinetic of quartz precipitation is really slow in the experimental conditions, as confirmed by Rimstidt et Barnes, 1980. It explains why quartz is oversaturated and confirms that aqueous silica released by clay minerals dissolution precipitated in amorphous silica instead of quartz.

4.1.2. Reactivity with gas mixture

Concerning reactivity with the gas mixture, the transformations observed on the three types of minerals present in the experiment can be explained by the rock reactivity with some of the gas components. But before looking at the mineralogy we must discuss the presence of sulfates in the water. SO_2 is oxidised by O_2 which is the strongest oxidant in the reaction capsule. The reactivity could take place in the gas phase. However, we saw previously that SO_2 could be completely dissolved in water (Van Berkum et al., 1978). The oxidation must have occurred in the water phase, producing sulfates when pH remains higher than 3:

$SO_2 + H_2O + ½\ O_{2,g} = SO_3^{2-} + 2\ H^+ + ½\ O_2 = SO_4^{2-} + 2\ H+$ (7) $\log K_{total} = 19.27$

If we consider that SO_2 was completely consumed, according to experimental results, the activity of SO_2 is negligible:

Then $\log fO_2 = 2 \times (\log (a_{SO_4^{2-}}) - \log K_{total} - 2\times pH)$

The activity of sulfates calculated with the software CHESS© from experimental data (table 4) is 5.2 10^{-2}. If we consider that the final pH of the solution of the rock with the gas mixture is down to 8, the equivalent $f O_2$ of this equilibrium at 150°C calulated from data of SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) is then less than 10^{-59} bar. Regarding the initial quantity of oxygen and its solubility extrapolated from Tromans (1998), this reaction must have been total in the aqueous phase. This reaction is classically used as a method for SO_2 removing from coals (Lizzio et DeBarr, 1997). It is proven to occur at very low SO_2 and O_2 concentrations (2500 ppm of SO_2 under constant flux of N_2, 5% O_2 and 7% H_2O at 120°C during one hour. The SO_2 fixed on carbon reacted with O_2 and H_2O to form H_2SO_4) and at temperatures from 80 to 150°C.

This must have led to a high acidification of the water, buffered by a mineral dissolution. Dissolution and oxidation of SO_2 led to acidification of the solution which was counterbalanced by the buffer effect linked to the dissolution of carbonates (reactions 1 and 2). The carbonate dissolution also released trace elements such as strontium and barium. Because of its very low solubility, barite was the first sulfates to precipitate according to the equilibrium:

$$BaSO_4 = Ba^{2+} + SO_4^{2-} \quad (8) \qquad \log Ks = -9.62$$

Barite

The pKs of this equilibrium, given by the log Ks of the reaction is 9.62 (calculated on SUPCRT92). The final experimental activities of Ba^{2+} and sulfates were calculated with the B-dot equation on CHESS© from water data (table 4) estimated from their final molalities (respectively 4.7 10^{-7} and 3.2 10^{-2}). These values show that barite is slightly oversaturated.

The concentration of calcium and sulfates in the solution led to the saturation of anhydrite:

$$CaCO_3 + 2\ H^+ + SO_4^{2-} = CaSO_4 + CO_{2,aq} + H_2O \quad (9)$$

Calcite Anhydrite

$$CaMg(CO_3)_2 + 4\ H^+ + SO_4^{2-} = CaSO_4 + 2\ CO_{2,aq} + 2\ H_2O + Mg^{2+} \quad (10)$$

Dolomite Anhydrite

Clay minerals also reacted under the acidic conditions. Smectite dissolved partially and illite transformed partially in beidellite-K according to the results:

$$1\ \text{Illite} + 0.11\ Al^{3+} + 0.01\ Mg^{2+} + 0.01\ Fe^{3+} + 0.01\ Ca^{2+} = 0.31\ K^{+} + 0.09\ Na^{+} + \text{Beidellite-K} \quad (11)$$

Beidellitisation of illite incorporates the ions released by the partial dissolution of smectites, explaining the low water-content of Al.

The remaining O_2 fraction reacted with the pyrites to give hematite:

$$2\ FeS_2 + 4\ H_2O + 7.5\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^{+} \quad (12) \quad \log K = 271.78$$

Pyrite Hematite

Then $\log fO_2 = -2/15 \times (\log K - 4 \times \log (a_{SO_4^{2-}}) + 8 \times pH)$

The f_{O_2} calculated from experimental data for sulfates (table 4) is near 10^{-41} bar, explaining why reaction is total. However, the f_{O_2} of the oxidation of SO_2 is much lower. This confirms that pyrites are oxidised only if there is O_2 left after the oxidation of this aqueous component. This is the case in the experiments because this reaction consumed only the half of the initial quantity of O_2.

Aqueous O_2 was consumed during the reactivity with SO_2 and Fe-minerals. The water phase equilibrated each time with O_2 present in the vapour phase, depending on the kinetic of the O_2 equilibrium between gaseous and aqueous phases. O_2 is still present at the end of experimentation in the gas phase, showing that it is in excess towards the reactions where it acts or that the mineralogical reactions have not yet reached the thermodynamic equilibrium after one month of reactivity. The final conditions in the experimentation are then highly oxidative.

Concerning equilibria of quartz and amorphous silica, the activity of $SiO_{2,aq}$ calculated from water data (table 4) with the B-dot equation on CHESS© is equal to $1.2\ 10^{-2}$, corresponding to a log ($a_{SiO_{2aq}}$) equal to -1.92. As for the pure CO_2 experiment, quartz is

thermodynamically oversaturated and amorphous silica is at equilibrium. Silica released by clay minerals dissolution precipitated in amorphous silica instead of quartz.

4.2. Quantitative analysis of the rock reactivity

Elements mole-balance during experiments are established from mineralogy (table 1), initial fluid/rock mass ratios (table 2) and concentrations of elements in water after experiments (table 4). Considering that the Mg content of the octahedral site of beidellite is similar to that of illite, the total aqueous magnesium was attributed to the dissolution of dolomite. Its increase by a factor of 1.1, is attributed to the proportion of magnesium contained in one mole of dolomite. It allows determining the number of moles of the dissolved dolomite. Sr was only detected in calcite (table 1) and its aqueous concentration is, by consequence, assigned to the dissolution of calcite (the calcite molar ratio Ca / Sr is equal to 3760). The estimation of the quantity of barite that precipitated is based on the barium released by the dissolution of carbonates considering the Ba-content of calcite (table 1), and subtracting the remaining quantity of barium in water. In pure CO_2 and blank experiments, the aqueous content of SO_4^{2-} is due to the partial dissolution of pyrites. Newly formed anhydrite is considered as negligible because it developed only on a very small area on the surface of the rock sample. The total dissolved sulfates are considered to represent twice the amount of oxidized pyrite. Concerning the gas mixture the number of moles of hematite is estimated by the subtraction of the iron released in the solution from the iron released by the total oxidation of pyrite. Concerning pure CO_2 experiment, hematite is considered as the direct product of the partial pyrite oxidation. Because one mole of pyrite gives 2 moles of sulphur and one mole of iron, the quantity of precipitated hematite is estimated from the difference between the aqueous iron and the half of the aqueous sulfate content according the reaction 12:

$$n_{hematite} = (n_{sulfate} / 2 - n_{Fe,aq}) / 2$$

The CO_2 produced by the dissolution of carbonates is added to the initial CO_2 to calculate the final CO_2 content after experiment. Clays are more difficult to evaluate because of their variable compositions and intern transformations. It is only estimated for the blank, considering that most of the clay minerals have a composition similar to the mean illite of the

initial rock. As no transformation of the clay was observed, except a loss in interlayering charge, aqueous aluminium was attributed to their dissolution. Quartz is set to its solubility according to equilibrium 5. Results of mole balances are presented in table 6.

	N_2 (blank)			CO_2			Gas mixture		
	Start (mol)	End (mol)	% dissolution	Start (mol)	End (mol)	% dissolution	Start (mol)	End (mol)	% dissolution / consumption (gas)
Pyrite	2.5 10-6	$2.4\ 10^{-6}$	3.2%	1.5 10-5	$1.4\ 10^{-5}$	8.6%	7.1 10-7	0.0	100.0%
Dolomite	6.7 10-4	$6.7\ 10^{-4}$	0.0%	6.5 10-4	$6.5\ 10^{-4}$	0.3%	6.8 10-4	$6.5\ 10^{-4}$	4.2%
Calcite	1.1 10-5	$1.1\ 10^{-5}$	3.2%	1.1 10-5	$1.0\ 10^{-5}$	8.5%	2.9 10-5	$5.4\ 10^{-7}$	98.1%
Quartz	9.0 10-4	$8.9\ 10^{-4}$	0.4%	1.0 10-3	$1.0\ 10^{-3}$	0.4%	1.1 10-3	$1.1\ 10^{-3}$	0.3%
SO_2[1]	-	-	-	-	-	-	9.0 10-5	$2.4\ 10^{-5}$	73.1%
O_2[1]	-	-	-	-	-	-	9.0 10-5	$4.0\ 10^{-5}$	53.0%
Goethite /siderite	-	-	-	-	$2.5\ 10^{-6}$	-	-	-	-
Hematite	0.0	$1.1\ 10^{-8}$	-	0.0	-	-	0.0	$3.1\ 10^{-7}$	-
Barite	0.0	0.0	-	0.0	$2.8\ 10^{-10}$	-	0.0	$1.8\ 10^{-8}$	-
Anhydrite	0.0	0.0	-	0.0	$1.2\ 10^{-6}$	-	0.0	$4.4\ 10^{-5}$	-

Table 6: Mineralogical transformations in the rock samples after experimental reactivity with pure CO_2 and the gas mixture. The blank is given for comparison. Values are expressed in mol.

The blank experiment shows a slight dissolution of calcite and pyrite (around 3 %mol) whereas dolomite remains stable and quartz is barely altered (less than 1 %mol).

Concerning the experiment with pure CO_2, calcite and pyrite are more altered. They loose almost 10 %mol of their initial content whereas quartz and dolomite are barely altered. The carbonate and pyrite dissolution are linked to with the alteration of clay minerals precipitates $1\ 10^{-6}$ mol of anhydrite and $2.5\ 10^{-6}$ mol of Fe-minerals. The activities of barium and sulfates calculated from experimental data (table 4) on CHESS© with the B-dot activity model (respectively $4\ 10^{-7}$ and $1.1\ 10^{-2}$) show a slight saturation considering the equilibrium 8. The quantitative calculation give then some traces of barite (around $3\ 10^{-10}$ mol) despite it was not detected on the rock. The quantity corresponds to traces. It can have precipitated in association with anhydrite which can explain why it was not visible.

In the experiment with the gas mixture, the reactivity is really higher than for pure CO_2 and N_2 experiments. Calcite is almost completely dissolved (98 %) whereas only 4 % of dolomite are dissolved. Barite precipitation is rapidly limited by the availability of barium and

reaches 1.8 10^{-8} moles after experiment with gas mixture. 3.1 10^{-7} mole of hematite are formed. The final quantity of anhydrite is 1.5 time higher than the initial quantity of calcite. Concerning the gas fractions, calculations give a consumption of 100 %mol of SO_2 and 53 %mol of O_2. Thus 73% of sulfates were mineralized into anhydrite. The 27% left remainedin water. These results show an error of 15% for O_2 comparing with the values issued from Raman analyses (61% for O_2). This can be due to uncertainties on the treatment of the Raman spectrums and the uncertainty concerning the theoretical mineralogy of the rock given in table 1, N_2 and Ar are non reactive gases, and they are considered to remain constant during experiment.

4.3. Effect of co-injected gases on the properties of the reservoir

CO_2 reactivity is based on the variations of pH and the evolution of the f_{CO2} in the system. The decrease pH induced by the solubilisation of CO_2 will enhance partial dissolution of carbonates rapidly compensated by the presence of aqueous CO_2 (Sterpenich et al., 2009) and of clay minerals. The dissolution of clays releases aqueous iron that could precipitate to form siderite. Some local effects such as a microfracture filled with pyrite next to a zone rich in clays could increase the reactivity of the rock. Thus, porosity of the reservoir rock of the study is mainly located in the carbonate fractures partly filled with dolomite and calcite. These local effects won't change much the chemistry of the fluids present in the reservoir, except by potentially activating the mineralisation of CO_2 into new carbonate phases.

when some fractions of SO_2 and O_2 are added to CO_2 the later is no more the main reactive molecule. The co-reactivity of SO_2 and O_2 results in the pronounced acidification of the water, dissolving calcite and dolomite and precipitating anhydrite. The incorporation of aqueous calcium to anhydrite enhances the carbonate reactivity according to the Le Chatelier's principe. But clay minerals also react showing a higher alteration than in the case of injection of pure CO_2. The remaining O_2 fraction oxidizes pyrites in hematite, as well as the Fe^{2+} released by the dissolution of clays. The transformation of carbonates in anhydrite increases the porosity in zones where dolomite is dominant, regarding their molar volumes (table 7).

Dolomite	Calcite	Siderite	Anhydrite
64.93	36.93	29.93	45.16

Table 7: molar volumes of anhydrite, dolomite, calcite and siderite expressed in cm^3/mol.

However, the fractures seem to open on wall rocks, where calcite has precipitated as the last mineral during the geological story of the reservoir. If we consider that anhydrite coat the rock when it precipitates, it could rapidly fill the porosity in zone where calcite is accessible: the average volume ratio of calcite in fractures is 2.5 % (table 1). If we imagine a homogeneous repartition of the porosity, the total reactivity of this mineral with aqueous SO_2 could lead to a loss of 11% of the total porosity of the rock. It could reach 100% in zone where porosity follows the wall rock calcite. This could limit the propagation of the gas in the reservoir and redistribute porosity on zones where dolomite is predominant. Concerning the reactivity of iron, pyrites and aqueous Fe^{2+} from clay alteration will be oxidized and will precipitate as hematite, creating a competition with the expected reaction of stabilization of CO_2 into siderite.

5. Conclusion

The reactivity of a carbonate rock is examined in case of an injection of a CO_2 gas containing fractions of SO_2, O_2, N_2 and Ar. This should exemplify the behaviour of reservoir rocks to store CO_2. three tests are performed, using inert N_2 as a blank, pure CO_2 and a mixture of CO2 with O_2 and SO_2. The SO_2 fraction dissolved in the water present in the reservoir reacts with the O_2 fraction to give sulfates and a high acidification of the water. This has for primary consequence to break the stability barrier of the carbonate set by pure CO_2, implying the dissolution of calcite, shortly followed by dolomite. When saturation is reached for anhydrite and barite, they start to precipitate in place of the dissolved carbonates. Pyrite is oxidized in hematite by the remaining O_2 fraction. Concerning the silicates, the experiments show a partial transformation of illites in beidellite-K. Finally, calcite and pyrite are completely altered whereas it remained respectively 90% and 99% of these minerals after reactivity of the rock with pure CO_2. 6% of dolomite is dissolved whereas it remained stable towards pure CO_2. 95% of clays are transformed in beidellite-K against 75% for pure CO_2. The main reactions concerning carbonate dissolution and anhydrite precipitation could lead to the filling of the fracture porosity, located along the wall rock calcite. Thus, the oxidation of iron located in clays and pyrite will enter in competition with the precipitation of siderite and should prevent the CO_2 from mineral stabilization.

Acknowledgements

This work was supported by TOTAL and the French national agency ADEME.

References

Baines, S.J., Worden, R.H. (2004). The long-term fate of CO_2 in the subsurface: Natural analogues for CO_2 storage. Geological Society Special Publication, (233), pp. 59-85.

Bertier, P., Swennen, R., Laenen, B., Lagrou, D., Dreesen, R. (2006). Experimental identification of CO_2-water-rock interactions caused by sequestration of CO2 in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). Journal of Geochemical Exploration, 89, pp. 10-14.

Carignan, J. (2001). "Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH." Geostandards Newsletter 25(2-3): 187-198.

Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology, 78 (3-4), pp. 269-282.

Clochiatti, R., Massare, D., Jehanno, C. (1981). Origine hydrothermale des olivines gemmes de l'ile de Zabargad (St Johns) Mer Rouge, par l'étude de leurs inclusions. Bulletin de Mineralogie, 104 (4), p. 360.

Darimont, A., Coipel, J. (1982). Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses - Ébullition ou division par étranglement. Chemical Geology, 37 (1-2), pp. 151-163.

Duan ZH., Sun R., Zhu C. and Liu R. (2006) An accurate model for the calculation of H2S solubility in pure water and brine. To be published by Chemical Geology.

Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J.-M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., Poty, B. (1988). Radiolysis evidenced by H_2-O_2 and H_2-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52 (5), pp. 1155-1167.

Dubessy, J., Tarantola, A., Sterpenich, J. (2005) Modelling of liquid-vapour equilibria in the H_2O-CO_2-NaCl and H_2O-H_2S-NaCl systems to 270°C. Oil and Gas Science and Technology, 60 (2), pp. 339-355.

Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Lauriol, I. (2005) Reactive transport modelling of the impact of CO2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). Chemical Geology, 217, pp. 319-337.

Gunter, W.D., Perkins, E.H., Hutcheon, I. (200). Aquifer disposal of acid gases: Modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. Applied Geochemistry, 15 (8), pp. 1085-1095.

Hansen, P.F.B.(1991) Sulphur Capture in Fluidized Bed Combusters. Ph.D Thesis.

Harvey, C. O. (1943). "Some notes on the calculation of molecular formulae for glauconite." American Mineralogist 28: pp. 541–543.

Holloway, S. (1997) An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Conversion and Management, 38, pp. S193-S198.

Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E. (2005). A new experimental procedure for simulation of H_2S + CO_2 geological storage. Application to well cement aging. Oil and Gas Science and Technology, 60 (1), pp. 193-206.

Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., (1992). SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 degrees C. Comput. Geosci. 18, pp899–947.

Kaszuba, J.P., Janecky, D.R., Snow, M.G. (2003). Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: Implications for geologic sequestration of carbon. Applied Geochemistry, 18 (7), pp. 1065-1080.

Knauss, K.G., Johnson, J.W., Steefel, C.I. (2005). Evaluation of the impact of CO_2, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO_2. Chemical Geology, 217, pp. 339-350.

Korbøl, R., Kaddour, A. (1995).Sleipner vest CO_2 disposal - injection of removed CO_2 into the utsira formation. Energy Conversion and Management, 36 (6-9), pp. 509-512.

Lagneau, V., Pipart, A., Catalette, H. (2005) Reactive transport modelling of CO_2 sequestration in deep saline aquifers. Oil and Gas Science and Technology, 60 (2), pp. 231-247.

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

Lizzio, A.A., DeBarr, J.A. (1997). Mechanism of SO_2 removal by carbon. Energy and Fuels, 11 (2), pp. 284-291. Cited 43 times.

Lyngfelt, A., Leckner, B. SO_2 capture fluidised-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of $CaSO_4$. Chemical Engineering Science, 44 (2), pp. 207-213.

Marini, L. (2007). geological sequestration of carbon dioxide -Thermodynamics, kinetics, and reaction path modelling, Elsevier B.V.

Mattisson, T., Lyngfelt, A. (1998) Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions - Effect of cycle time. Energy and Fuels, 12 (5), pp. 905-912.

Moore, J., Adams, M., Allis, R., Lutz, S., Rauzi, S. (2005). Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO_2 in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. Chemical Geology, 217, pp. 365-385.

Palandri, J.L., Rosenbauer, R.J., Kharaka, Y.K. (2005). Ferric iron in sediments as a novel CO_2 mineral trap: CO_2-SO_2 reaction with hematite. Applied Geochemistry, 20 (11), pp. 2038-2048.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L. (1978). kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5° to 60°C AND 0 to 1.0 atm CO_2. Am J Sci, 278 (2), pp. 179-216.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., Castillo, A. (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 C and 1 to 55 atm pCO2: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins. Chemical Geology, 265 (1-2), pp. 20-32.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J. (2005). Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO_2. Chemical Geology, 217, pp. 239-255.

Rimstidt, J.D., Barnes, H.L. (1980). The kinetics of silica- water reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44 (11), pp. 1683-1699.

Rosenbauer, R.J., Koksalan, T., Palandri, J.L. (2005). Experimental investigation of CO_2-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO_2 sequestration in deep-saline aquifers. Fuel Processing Technology, 86 (14-15), pp. 1581-1597.

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

Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., Grgic, D. (2009) Experimental ageing of oolitic limestones under CO_2 storage conditions. Petrographical and chemical evidence. Chemical Geology, 265 (1-2), pp. 99-112.

Teinturier, S., Pironon, J. (2003). Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates. American Mineralogist, 88 (8-9), pp. 1204-1208.

Van Berkum, J.G., Diepen, G.A.M. (1979). Phase equilibria in SO_2 + H_2O: the sulfur dioxide gas hydrate, two liquid phases, and the gas phase in the temperature range 273 to 400 K and at pressures up to 400 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics, 11 (4), pp. 317-334.

Van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical Report No. LHM/RD/98/39, École des mines de Paris, Paris.
http://chess.ensmp.fr/download/concepts.pdf

van den Kerkhof, A.M., Olsen, S.N. (1990). A natural example of superdense CO_2 inclusions: Microthermometry and Raman analysis Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (3), pp. 895-901.

Wolery, T. J., and Daveler, S. A., (1992). EQ6, A Computer Program for Reaction-Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-IV, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K. (2004). Numerical simulation of CO_2 disposal by mineral trapping in deep aquifers. Applied Geochemistry, 19 (6), pp. 917-936.

Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K. (2005). Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system Chemical Geology, 217, pp. 295-318.

Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., Yamamoto, H. (2007) Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO_2 with H_2S and SO_2 in a sandstone formation. Chemical Geology, 242 (3-4), pp. 319-346.

Zerai, B., Saylor, B.Z., Matisoff, G. (2006) Computer simulation of CO_2 trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. Applied Geochemistry, 21 (2), pp. 223-240.

Roche Couverture

V.5.2.c.i. Gaz

Les spectres Raman du gaz en entrée et en sortie d'expérience (Figure 122) ont été standardisés sur l'intensité du pic du CO_2 (1285 and 1388 cm^{-1} comprenant les pics doublets - Van den Kerkhof et Olsen, 1990) après avoir soustrait le spectre de l'air. Ils montrent que les proportions relatives des composants du gaz ont changé. Les pics de SO_2 (1151 cm^{-1} – Clochiatti et al., 1981) et O_2 (1555 cm^{-1} – Dubessy et al., 1988) sont moins intenses après expérimentation. Leur proportion relative comparée au CO_2 a donc baissé, ce qui indique qu'ils ont été consommés lors de la réactivité avec la roche. Le pic spécifique au N_2 (2331 cm^{-1} – Darimont, 1986) semble avoir peu changé en intensité. L'analyse du spectre donne la composition molaire suivante : 92,89% de CO_2 , 1,12% de SO_2, 1,73% de O_2, 4,25% de N_2.

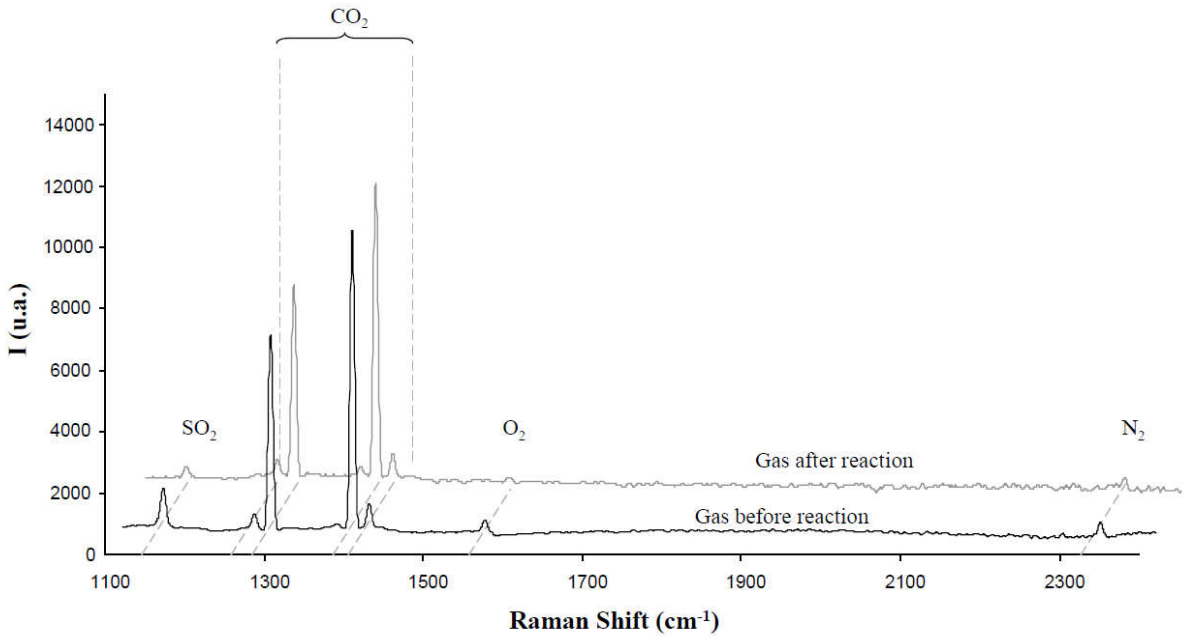


Figure 122 : spectre Raman du gaz en entrée et sortie d'expérience. En comparaison avec le pic du CO_2 pris comme constant, les pics du SO_2 et O_2 ont diminué, alors que le pic du N_2 a augmenté

L'argon est non réactif. Il est supposé constant en quantité. La proportion et les quantités finales de chaque composant sont calculées dans la discussion.

V.5.2.c.ii. Phase aqueuse

La composition de la phase aqueuse en fin d'expérimentation est comparée à celle de l'expérience témoin (Tableau 53).

	Ba	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Na	K	SO_4^{2-}
N_2	1.17E-05	1.31E-02	1.23E-04	n.d.	4.59E-03	1.86E-03	1.73E-03	2.80E-06	4.62E-04
Giw	5.29E-06	4.12E-02	6.15E-04	2.39E-02	8.39E-02	2.42E-03	1.24E-03	3.24E-06	1.42E-01

Tableau 53 : Analyses de la composition de la phase aqueuse après expérimentation pour l'échantillon témoin (N_2) et l'échantillon d'étude (Giw) exprimée en mol / l.

Les éléments constitutifs des minéraux silicatés de la roche (Si, Al, K) ainsi que le sodium sont à peu près équivalents aux valeurs de l'échantillon témoin. Cependant, les sulfates, le calcium, le magnésium et le fer dans une moindre mesure sont plus présents sous forme dissoute (1 à 3 ordres de grandeur de différence). Le baryum a au contraire une plus faible activité. Ces différences peuvent s'expliquer par les observations réalisées sur les solides.

V.5.2.c.iii. Solides

L'observation sous loupe binoculaire (Figure 123) montre que l'échantillon semble entier, mais que sa coloration a évolué. En effet, l'échantillon initialement gris foncé est devenu beige-orange clair. On remarque de même que les pyrites se sont colorées en rouge-orangé. En outre, la roche est accompagnée d'une poudre non agglomérée qui correspond à des paillettes microscopiques.

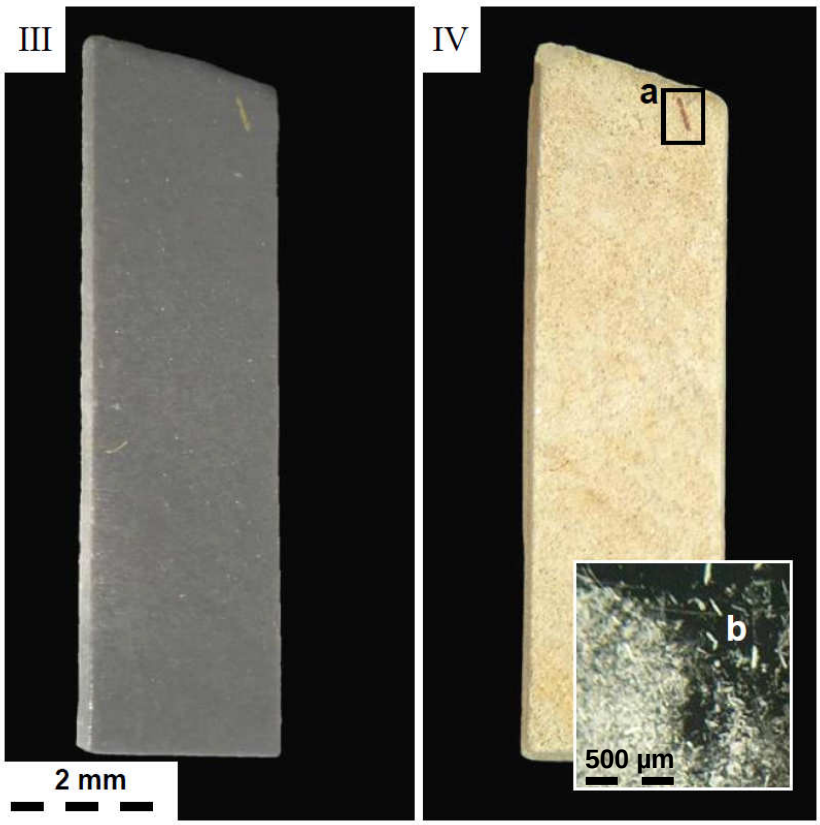


Figure 123 : Echantillon de flysch Campanien avant et après expérimentation. La roche a été en contact avec le mélange de gaz contenant CO_2, SO_2, O_2, N_2 et Ar. (a) pyrite oxydée, (b) paillettes d'anhydrite.

L'analyse des paillettes en diffraction en rayons X (Figure 124) confirme la présence prépondérante d'anhydrite, associée à une petite fraction de quartz et calcite. Le pic spécifique du gypse (situé à 12°) montre une précipitation tardive de sulfates en fin d'expérience, lors de la sortie de la capsule (la transition gypse-anhydrite ne dépasse pas les 100°C (Freyer et Voigt, 2003). L'échantillon de roche réduit en poudre donne le même spectre que la roche saine : calcite majoritaire, associée à du quartz, de l'illite, des chlorites et autres argiles. Il n'y a donc aucune réactivité majeure de la roche détectée par l'analyse. Les pyrites étant en trop faible proportion par rapport aux autres minéraux, ne sont visibles sur aucun des spectres. Il en va de même pour les oxydes de fer observés en microscopie optique.

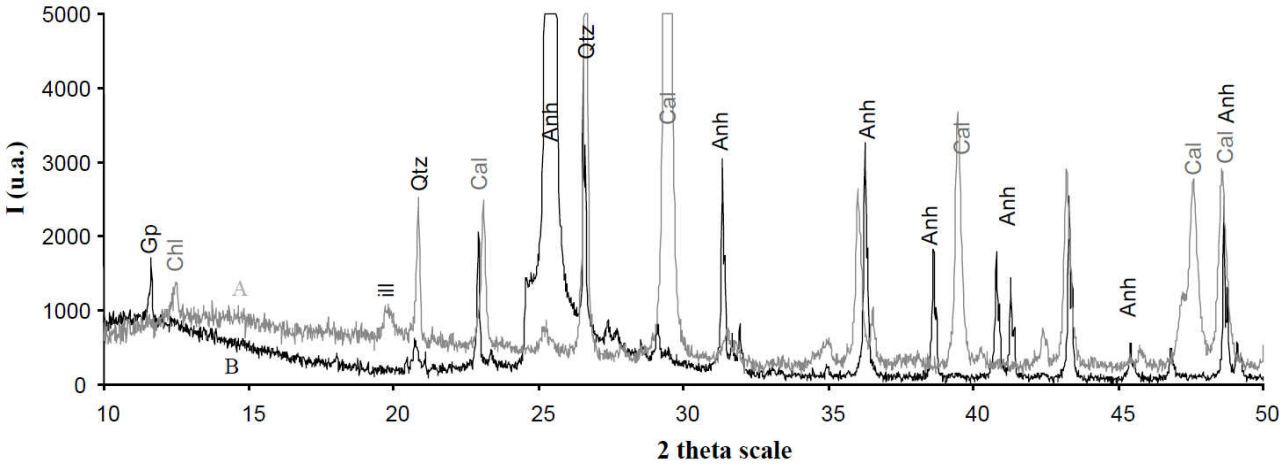


Figure 124 : diffraction en rayons X de la roche (A) et de la poudre de paillettes l'accompagnant (B) après expérimentation. (Anh) anhydrite, (Cal) calcite, (Chl) chlorite, (ill) illite, (Gp) gypse.

Une analyse plus fine a été réalisée sous MEB afin de regarder le comportement de chaque phase minéralogique, y compris les phases mineures non détectées en DRX (Figure 125). Une première observation permet de constater que la calcite a été partiellement dissoute. Elle n'est présente qu'en retrait dans des trous créés par la dissolution ou sous forme très altérée en surface. La surface de l'échantillon n'est presque plus représentée que par des silicates. La calcite n'est pas le seul carbonate ayant réagi. Les carbonates zonés ont été partiellement transformés en hématite dans leur couronne sidéritique (Figure 125 - 1b), libérant ainsi le calcium et magnésium qu'ils contenaient dans la phase aqueuse. Le cœur dolomitique semble avoir été partiellement dissous mais dans une plus petite mesure que la calcite. Les carbonates ne sont pas les seules phases minérales à avoir réagi. Les pyrites se sont oxydées in situ en hématite par pseudomorphose (Figure 125 - 2 et 3). En termes de néoformations, on retrouve les paillettes d'anhydrite déposées en surface de tout l'échantillon de roche et formées à partir du calcium libéré par la dissolution des carbonates. Ce sulfate est accompagné par la barytine, minéral plus discret en taille (inférieure à 3 µm) et en occurrence.

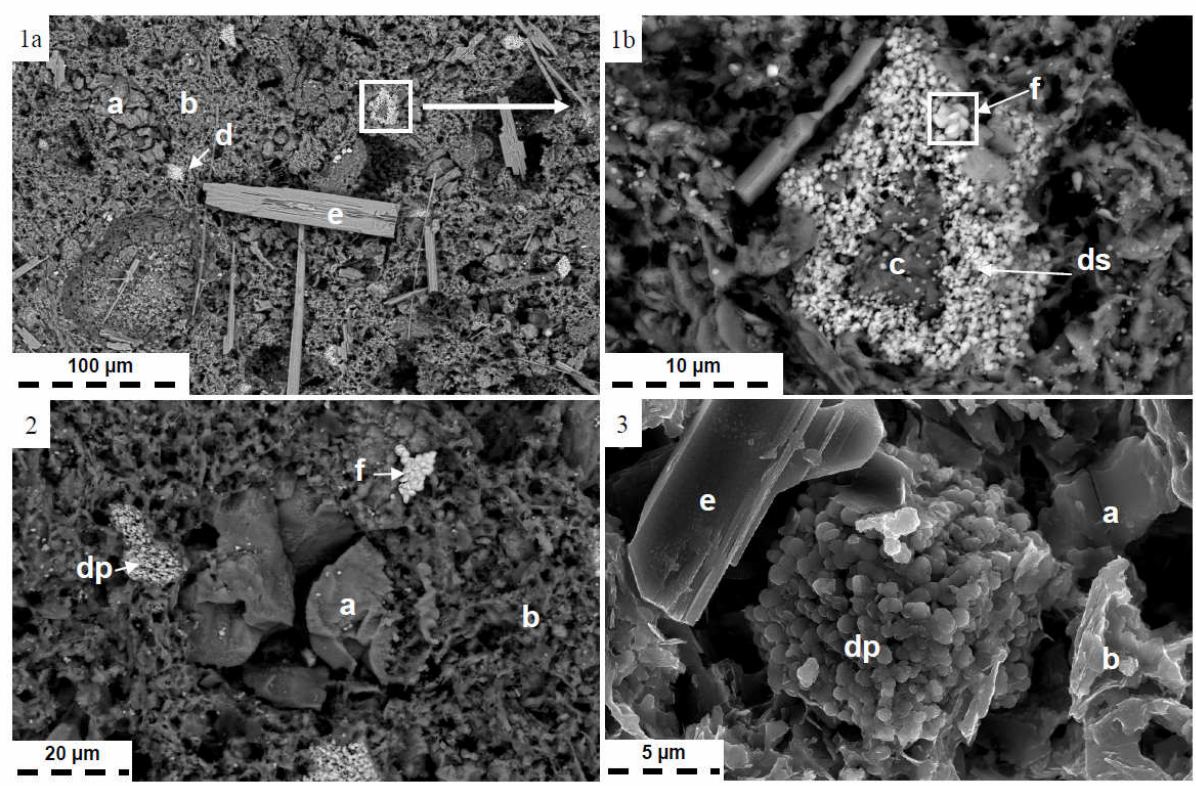


Figure 125 : Photos sous microscopie électronique à balayage du flysch Campanien après expérimentation en présence du mélange de gaz. (1a, 2) photo en BSE, (1b) zoom en BSE sur la photo 1a, (3) photo en SE. (a) calcite, (b) silicates (argiles et quartz), (c) magnésite, (ds) hématite ex-sidérite, (dp) hématite ex-pyrite, (e) anhydrite, (f) barytine.

Les argiles présentent une réactivité limitée, mise en évidence par des analyses MET sur l'échantillon d'étude réduit en poudre. En comparant les compositions moyennes des argiles avec les analyses de départ, on remarque peu de changement si ce n'est un léger appauvrissement en fer (Tableau 54) compensé par un léger enrichissement en aluminium, phénomène non observé sur l'échantillon témoin. Cependant les variations ne sont pas assez conséquentes pour confirmer s'il s'agit d'une évolution propre aux minéraux ou si c'est juste une question de statistique.

Echantillon	Analyse	Si	Al	Fe	Mg	K	Na	Ca	O
Mélange de gaz	1	20.49	13.13	1.01	1.1	4.73	0	0.01	59.54
	2	18.33	14.48	0.76	0.14	2.62	0.31	0.82	62.54
	3	16.88	12.79	0.87	0.76	3.03	0.18	0.03	65.47
	4	18.69	13.31	1.02	0.54	2.45	0	0	63.99
	5	14.96	11.94	5.16	1.84	2.11	0	0.04	63.94
	6	17.11	13.02	0.52	0.02	3.41	0	1.82	64.08
	7	16.47	14.76	0.87	0.21	4.02	0	0.38	63.29
	8	15.89	15.16	2.34	1.48	1.8	0.11	0.09	63.14
	9	18.89	12.68	3.79	1.96	2.46	0	0.01	60.22
	10	11.83	11.04	13.74	2.96	0	0.06	0.14	60.23
	11	16.35	12.18	4.32	1.09	2.29	0	0	63.79
	12	16.69	14.91	0.61	0.49	2.02	0.14	0	65.14
	13	16.59	11.64	5.73	2.16	0.37	0	0	63.51
	14	11.75	11.22	10.35	3.43	0.21	0	0.35	62.68
	15	18.84	15.6	0.32	0	1.93	0.18	0.11	63.03
	16	16.57	13.09	5.13	2.46	0.65	0	0.29	61.8
	17	18.15	15.13	0.94	0.39	3.12	0.01	0.03	62.23
	18	19.95	12.71	1.05	0.88	0.94	0	0.23	64.25
	19	15.14	11.09	7.32	2.86	0.49	0	0.08	63.02
	S020	18.79	15.1	0.79	0.55	3.31	0.17	0.18	61.1
	Mean	**16.92**	**13.25**	**3.33**	**1.27**	**2.10**	**0.06**	**0.23**	**62.85**
	Median	**16.79**	**13.06**	**1.04**	**0.99**	**2.20**	**0.00**	**0.09**	**63.09**
	std dev.	**2.31**	**1.50**	**3.69**	**1.07**	**1.33**	**0.09**	**0.42**	**1.61**
Témoin	**Mean**	**17.00**	**12.61**	**3.96**	**1.67**	**2.21**	**0.13**	**0.13**	**62.27**
	Median	**17.39**	**12.64**	**2.28**	**1.03**	**1.74**	**0.00**	**0.13**	**63.59**
	std dev.	**2.70**	**1.63**	**4.03**	**1.52**	**1.77**	**0.39**	**0.09**	**3.08**

Tableau 54 : Analyses MET sur les argiles du flysch Campanien après expérimentation en présence du mélange de gaz. Les analyses ont été réalisées au SCMEM à Nancy. Les analyses sont exprimées en % élémentaire.

Afin d'observer des changements qui n'auraient pas été visibles avec les formules brutes, les points d'analyse ont été placés dans un diagramme Si vs charge interfoliaire. Pour se faire, les formules argileuses leur correspondant ont été calculées à partir de la méthode de Harvey (Harvey, 1943) en se basant sur 14 oxygènes et Fe^{2+}, afin de mieux faire ressortir les points chloriteux. Les formules concernant les argiles de type smectites et illites ne sont pas juste via ce procédé ; cependant, si l'on considère le diagramme comme une représentation de la répartition des types argileux dans l'échantillon, leur emplacement est tout de même correct, étant calibré sur des formules de smectites et illites pures recalculées elles-aussi selon les mêmes critères. Les analyses de l'échantillon après expérimentation y sont comparés aux points de l'échantillon sain. Les résultats sont présentés Figure 126 et comparés à l'échantillon avant expérience et à l'échantillon témoin. L'organisation générale ne change pas : on retrouve les deux tendances montrant la présence d'interstratifiés illite-smectite à dominance illitique et d'interstratifiés chlorite-smectite déjà présentes dans l'échantillon sain et dans l'échantillon témoin. Cependant, pour un même nombre de mesures, les points correspondant aux interstratifiés chlorite/smectite se sont raréfiés dans la zone des chlorites et

se sont rapprochés du pôle beidellitique (charge interfoliaire de 0.5). Il semble donc que les chlorites ont été légèrement altérées en contact avec les gaz dissous, sans influer sur le pôle smectitique des argiles. Les interstratifiés illite/smectite ne semblent pas avoir subi de modifications majeures.

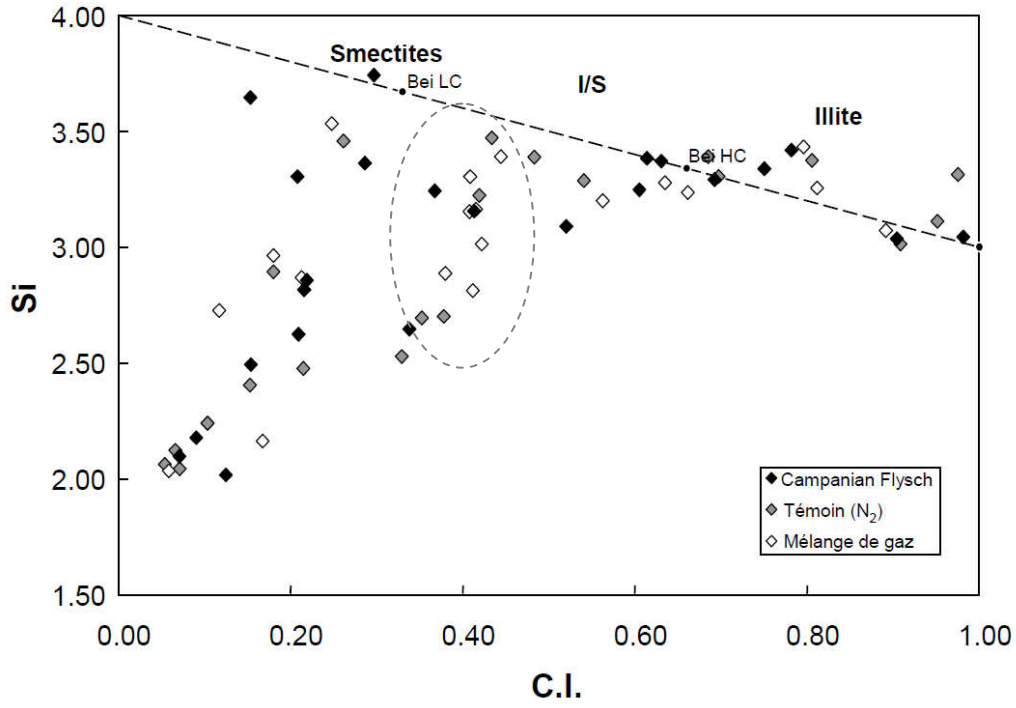


Figure 126 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture. (losanges noirs) échantillon sain, (losanges gris) échantillon témoin, (losanges blancs) après expérimentation au mélange de gaz. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET (présentés Tableau 54) par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943). Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III. Les données montrent une légère concentration des points d'analyse dans un domaine proche des interstratifiés illite-smectite et un léger appauvrissement en fer.

V.5.3. Discussion

Lors de toutes les expériences, beaucoup de similitudes concernant la réactivité du mélange de gaz avec la phase aqueuse et les solides sont observées. Ainsi, les carbonates sont partiellement dissous à l'exception de la dolomite présente dans la roche couverture. Les pyrites ont complètement disparu et sont remplacées par de l'hématite. Cependant on note quelques différences au sujet des minéraux silico-alumineux : les muscovites de l'assemblage synthétique S_2 ne sont que très légèrement altérées, tandis que les illites et smectites de la roche réservoir disparaissent au profit de beidellites-K et les chlorites de la roche couverture sont en grande partie dissoutes. Il en résulte l'apparition de nouvelles phases comme l'anhydrite, la barytine et l'hématite. Les mécanismes sont d'abord discutés et débouchent sur l'analyse quantitative de la réactivité pour chaque expérimentation. Dans cette partie, les résultats expérimentaux sont également confrontés à des simulations réalisées en reprenant les mêmes conditions initiales.

V.5.3.a. Mécanismes réactionnels

Le SO_2 présent dans le mélange de gaz est transformé en sulfates. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du SO_2 pur, aucune trace de soufre natif n'est détectée en fin d'expérimentation. Le SO_2 ne s'est donc pas dismuté mais est oxydé par l'oxygène suivant l'équation III.5.1 :

III.5.1 $\quad SO_2 + ½\ O_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2\ H^+$

Comme il a été discuté pour la roche de réservoir, cette réaction sera la première à avoir lieu. L'oxygène est en excès par rapport au dioxyde de soufre : seule la moitié est consommée. D'après le diagramme pH versus log fO_2 de la Figure 127, la réaction de transformation du dioxyde de soufre en sulfates sera complète tant que la fugacité de O_2 restera supérieure à 10^{-44} bar, quel que soit le pH.

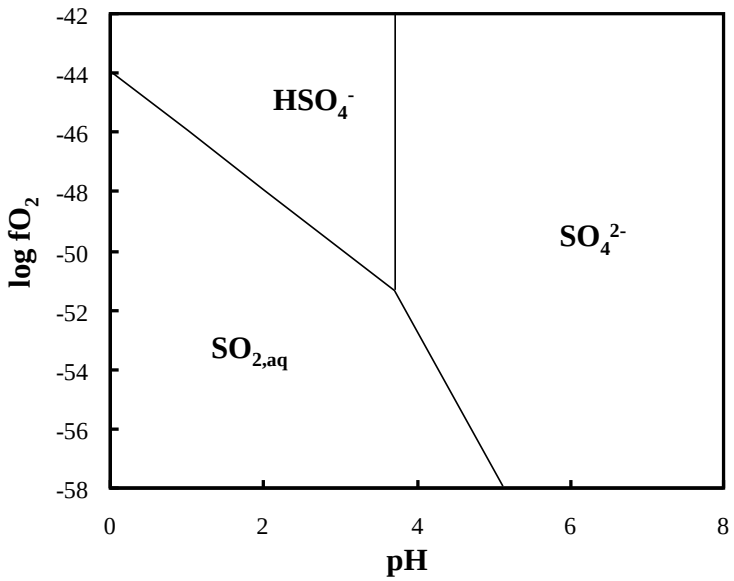


Figure 127 : Equilibre SO_2 / HSO_4^- de l'équation III.5.1 tracé en fonction du pH et de la fugacité de O_2. Il est tracé pour 150°C et 100 bar d'après les données fournies pas le logiciel SUPCRT92 (Johnson et al., 1992).

Ces réactions engendrent une acidification du milieu directement compensée par la dissolution d'une partie des carbonates :

III.5. 2 $CaMg(CO_3)_2 + 4H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ H_2O + 2\ CO_{2,aq}$

Dolomite

III.5. 3 $CaCO_3 + 2\ H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_{2,aq}$

Calcite

La calcite lorsqu'elle présente est le premier carbonate atteint, car le plus sensible à une chute du pH (Pokrovsky et al., 2005). Puis la dolomite est ensuite altérée mais dans une plus faible mesure, comme le montrent la réactivité de la roche réservoir et des assemblages synthétiques. La sidérite présente dans la roche couverture est un point particulier, car elle subit l'association de l'attaque oxidative de l'oxygène résiduel et l'attaque acide par le pH :

III.5. 4 $0{,}52\ H^+ + (CaMg)_{0,13}Fe_{0,74}CO_3 + 0{,}185\ O_{2,aq} + 0{,}13\ SO_4^{2-}$
$= 0{,}13\ CaSO_4 + 0{,}37\ Fe_2O_3 + CO_{2,aq} + 0{,}26\ Mg^{2+} + 0{,}26\ H_2O$

Sidérite Hématite

Le baryum et le calcium libérés dans la phase aqueuse par la dissolution des carbonates se combinent avec les sulfates pour former la barytine et l'anhydrite. Les phases carbonatées majeures (dolomite pour l'assemblage S_1 et la roche réservoir – calcite pour l'assemblage

synthétique S_2 et la roche couverture) synthétique n'ont pas complètement disparu. Ils peuvent être considérés comme en équilibre avec l'anhydrite. Le pH final de la solution peut être évalué à partir de cet équilibre via le diagramme log (a_{Ca} / a_{Mg}) vs log (a_{CO2}/a_{SO4}) définissant la stabilité des carbonates calco-magnésiens face à l'anhydrite tracé pour les conditions expérimentales (Figure 128). En effet, chaque point doit se trouver sur la droite d'équilibre Carbonate / anhydrite, contrainte par le pH. L'état final de chaque expérience (excepté l'expérience concernant l'assemblage S_2 car ne contenant pas de magnésium) a été placé dans le diagramme. On constate que les roches S_1 et réservoir ont un pH d'équilibre situé entre 4 et 5, alors que la roche couverture a un pH légèrement plus élevé, situé entre 4,5 et 5,5. Ce résultat peut être extrapolé à l'assemblage synthétique S_2, de composition principale proche de la roche couverture. La phase en équilibre y est d'ailleurs la dolomite et non la calcite, du fait de la quantité de magnésium libéré dans le milieu aqueux.

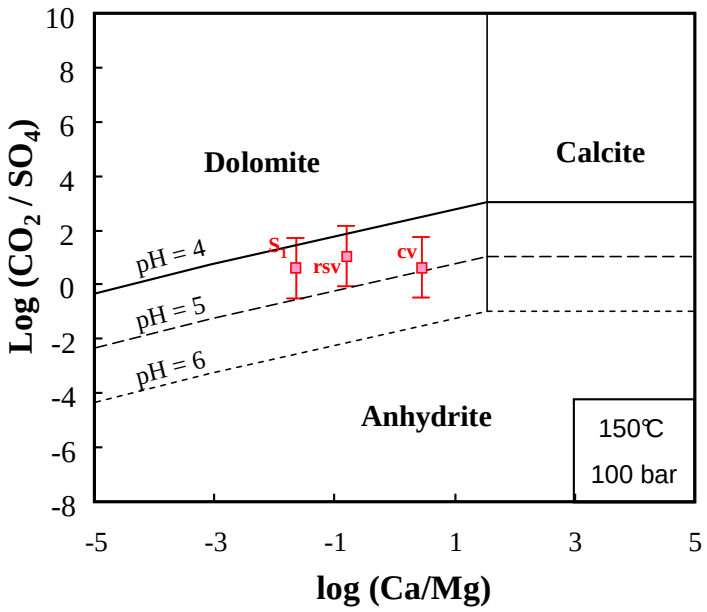


Figure 128 : Diagramme log (a_{Ca} / a_{Mg}) vs Log (a_{CO2}/a_{SO4}) définissant la stabilité des carbonates calco-magnésiens face à l'anhydrite pour les expériences de réactivité des roches face au SO_2. Le diagramme est tracé pour trois valeurs de pH (4, 5 et 6) à partir des équilibres calculés sous SUPCRT92 (Johnson et al. 1992) pour 150°C et 100 bar. Les points rouges correspondent respectivement à l'équilibre final des expériences concernant le mélange de gaz. Les activités ioniques de chaque expérience sont calculées par le modèle B-dot sous Chess à partir des données ICP de la phase aqueuse. L'activité du CO_2 a été estimée selon deux valeurs : 1) sa solubilité dans une eau salée à 25 g/l de NaCl dans les conditions expérimentales (valeur minimale), 2) sa quantité totale finale, en supposant que le CO_2 ne se soit pas désolubilisé (valeur maximale). Les valeurs des témoins sont estimées en fonction de la quantité de carbonates dissous. (cv) roche couverture, (rsv) roche réservoir, (S_2) assemblage synthétique calcite-muscovite. Le pH final étant inférieur à 3, les carbonates laissent place à l'anhydrite et sont complètement dissous. Les équilibres et constantes de réaction sont donnés en annexes.

La connaissance du pH permet de vérifier l'état du fer et du soufre dans les conditions expérimentales en utilisant les diagrammes pH versus log($O_{2,aq}$) des systèmes Fe-CO_2-H_2O et Fe-S-H_2O dans les conditions expérimentales (Figure 129). L'oxygène est toujours présent en proportions non négligeables car détecté après expérimentation dans la phase gaz. Ainsi sa proportion peut être estimée supérieure ou égal à 10^{-4} molal, après extrapolation des données de solubilité présentées par Pray et al., 1952 pour 160°C et 15 bar. Les conditions finales de toutes les expériences, représentées par les cadres rouges (Figure 129), montrent que le fer est stable sous forme d'hématite, quel que soit le système. En outre, le soufre est stable sous forme de sulfates.

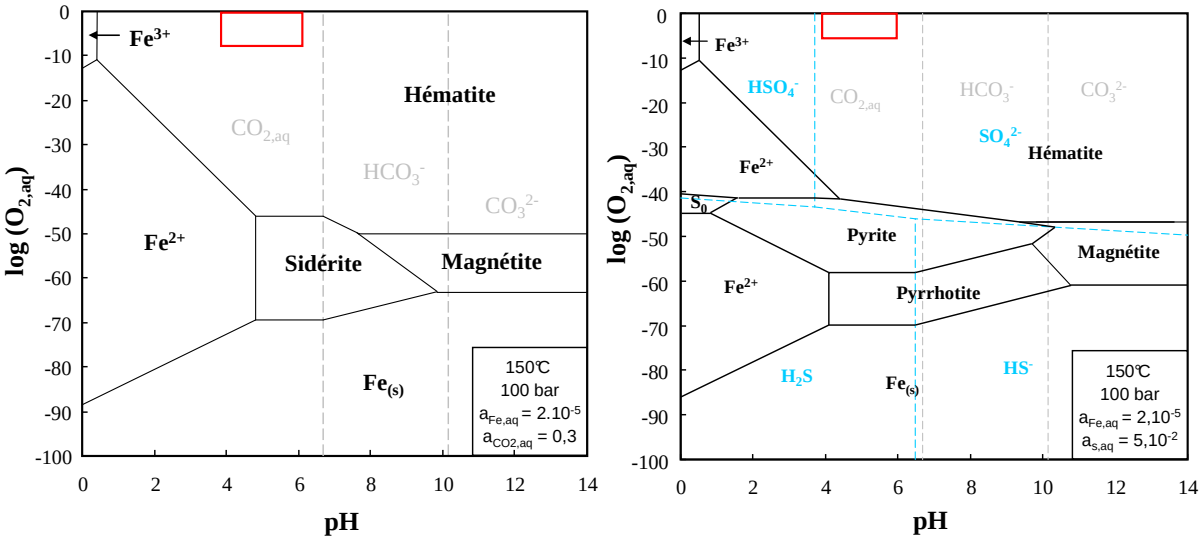


Figure 129 : Diagrammes pH versus log($a_{O_{2,aq}}$) des systèmes Fe-CO_2-H_2O et Fe-S-H_2O dans les conditions expérimentales (150°C et 100 bar). Les diagrammes sont calculés après calcul des équilibres via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Les équations sont présentées en annexes. L'activité du fer (considéré comme Fe^{III}) et du CO_2 sont fixées à partir des données ICP-MS de la phase aqueuse et de l'équation B-dot. Le rectangle rouge correspond à la position du système en fin d'expérimentation. Les équilibres et constantes de réaction sont donnés en annexes.

Ainsi, la fraction d'oxygène restante s'attaque à la sidérite comme il a été vu précédemment, à la pyrite, et au fer réduit en solution libéré par les argiles (chlorites de la roche couverture principalement). La pyrite subit une oxydation complète :

III.5.5 $2\ FeS_2 + 4\ H_2O + 7.5\ O_2 = Fe_2O_3 + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$

Pyrite Hématite

D'un point de vue des minéraux silicatés, les argiles ont réagi de façon très différente selon les systèmes. Les muscovites de l'assemblage synthétique S2 se sont très peu dissoutes et ont conservé leur formule structurale initiale. Les argiles de la couverture se sont altérées d'une façon limitée : Seuls les interstratifiés chlorite-smectite semblent s'être appauvris en chlorites. Les argiles de la roche réservoir présentent la plus forte réactivité : elles subissent une beidellitisation de la forme suivante :

Illite + $0.11\ Al^{3+} + 0.01\ Mg^{2+} + 0.01\ Fe^{3+} + 0.01\ Ca^{2+} = 0.31\ K^+ + 0.09\ Na^+$ + Beidellite-K

Le quartz quant-à lui ne présente pas de réactivité spécifique au mélange de gaz : la silice libérée par l'altération des argiles et non conservée dans les nouvelles phases argileuses précipite sous forme de silice amorphe, comme il a été discuté dans l'article 2 : l'activité de la silice aqueuse est égale à -1,37 indiquant que le quartz et la silice amorphe sont sursaturées.

V.5.3.b. Analyse quantitative

V.5.3.b.i. Mode opératoire

L'analyse quantitative est effectuée sur les gaz à partir des données Raman et sur les minéraux à partir des observations en MEB ainsi que les analyses ICP et Raman du gaz et de la phase aqueuse.

Les minéraux sont analysés en premier lieu afin de définir la quantité de CO_2 produite par l'altération des carbonates. Les méthodes de calcul sont fonction du type de minéraux présents dans le solide présent dans la capsule. Elles sont décrites par type d'échantillon.

La méthode est similaire pour les échantillons contenant la roche synthétique S_1 et la roche réservoir. Le magnésium présent dans la phase aqueuse est considéré comme provenant principalement de la dissolution de la dolomite. La roche réservoir contient en outre de la calcite. Sa quantité dissoute est estimée à partir de la proportion de strontium présent dans ce minéral et de sa quantité présente en phase aqueuse. La quantité d'anhydrite produite est calculée ainsi :

$$n_{anhydrite} = 1{,}05\, n_{dolomite} + n_{calcite}{}^{1} - n_{Ca^{2+}}$$ 1 : uniquement pour la roche réservoir

Le facteur devant la quantité de dolomite correspond à la proportion molaire de calcium dans ce minéral.

La pyrite est considérée comme complètement oxydée au vu des observations en MEB et les analyses Raman de la phase gaz (l'oxygène est toujours présent en fin d'expérimentation). La quantité d'hématite en est déduite :

$$n_{hématite} = (n_{pyrite} - n_{fe\ aqueux}) / 2$$

Concernant les minéraux silicatés, les quantités d'aluminium et de potassium sont très réduites dans la roche réservoir. Les argiles sont donc considérées comme stables, ne subissant que des transformations internes (transformation des chlorites en smectites). Seul le quartz est légèrement dissous. Sa quantité est donc directement calculée à partir de la quantité de silicium en solution pour l'assemblage synthétique S_1 et la roche réservoir.

Concernant l'assemblage synthétique S_2 (calcite et muscovite), l'analyse débute par le calcul de la quantité d'anhydrite ayant précipité. En effet, on sait que le SO_2 est complètement transformé en sulfates. En outre, la quantité de sulfates aqueux en fin d'expérimentation est donnée par l'analyse ICP de la phase aqueuse. La quantité de calcite est estimée en conséquence :

$$n_{\text{calcite dissoute}} = n_{\text{anhydrite}} + n_{Ca^{2+}}$$

Concernant la muscovite, la quantité dissoute est estimée à partir de la quantité d'aluminium présent en phase aqueuse et de la proportion molaire d'aluminium présente dans le minéral (proche de 2,8 mol d'Al par mole de muscovite). La quantité d'hématite produite est estimée à partir des analyses MET : la quantité totale de muscovite est multipliée par la proportion moyenne de fer perdue :

$$n_{\text{hématite}} = n_{\text{muscovite}} \times 0.05 - n_{Fe^{3+}}$$

Enfin, la quantité finale de silice est calculée à partir de la quantité de muscovite dissoute et de sa proportion molaire en silicium (égale à 3 mol de Si par mol de muscovite).

La réactivité de la couverture est plus complexe à quantifier du fait de la grande diversité minéralogique. Au vu des observations en MEB, la sidérite et la pyrite sont considérées comme étant complètement oxydées en hématite et sulfates par l'oxygène en excès dans l'expérience, alors que la dolomite est considérée comme stable. En ce qui concerne la calcite, le bilan est plus compliqué que pour le réservoir, car le magnésium est inclus dans plusieurs minéraux. En outre sa proportion dans les calcites est très variable (entre 0.1 et 1 %mol). Le calcul a donc été basé sur la quantité de sulfates dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation, en prenant en compte la quantité de sulfates produite par l'oxydation des pyrites en considérant la boucle présentée en Figure 130. La quantité finale d'azote est de même utilisée comme test de fin de calcul.

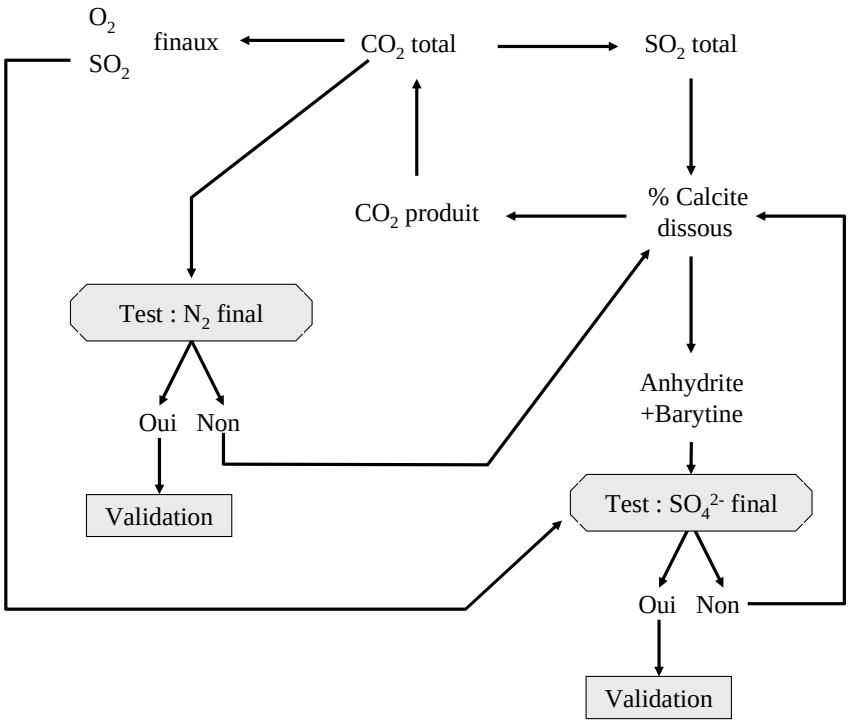


Figure 130 : boucle de calage des quantités de calcite dissoutes et anhydrite produites. Le calcul est basé sur la quantité de sulfates présente dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation établie à partir du Tableau 26 et de la quantité d'eau présente au départ de l'expérience. La dolomite est considérée comme stable et l'hématite comme étant complètement oxydée par l'oxygène.

La quantité de calcite dissoute détermine la quantité finale de CO_2 présent dans la capsule. Cela pour effet de caler en même temps la quantité des gaz, basée sur leur proportion relative avec le CO_2, d'après les analyses Raman. Le rapport Ca / Ba des calcites établi par les analyses MSE est de 1560. La quantité de barytine précipitée est calculée à partir de la quantité de calcite dissoute et de la quantité finale de baryum en phase aqueuse.

Concernant les argiles, la quantité dissoute est estimée à partir de la quantité d'aluminium présent en phase aqueuse et de la proportion molaire d'aluminium présente dans le minéral (prise égale à 2 mol d'Al par mole d'argile).

La silice amorphe issue de l'altération de ces phases est ensuite estimée à partir de la quantité d'argiles dissoutes et de la proportion molaire moyenne de silicium dans les argiles (considéré proche de 3).

Quel que soit l'échantillon, les gaz sont quantifiés à partir des analyses de spectre Raman (se reporter au chapitre IV pour la méthodologie) et la quantité de CO_2 finale (initiale + CO_2 produit)

V.5.3.b.ii. Résultats

Les résultats sont présentés dans le Tableau 55. Les composants du gaz évoluent en fonction des minéraux présents dans le milieu réactionnel. Le CO_2 voit sa quantité initiale augmenter de 4 à 8 % et est fonction du type de carbonates présents :

Dolomite seule (S1) < calcite seule (S2) < dolomite + calcite (réservoir) < calcite + sidérite + dolomite (couverture)

Le dioxyde de soufre est complètement oxydé dans la plupart des cas, excepté dans la roche couverture, où 25 % de la quantité initiale sont toujours présents en fin d'expérimentation. Il n'y a pour l'instant pas d'explication pour expliquer cette différence. L'oxygène varie en fonction de la proportion de minéraux réduits (pyrite et sidérite). Sa proportion consommée durant l'expérience s'étale de 50% lorsqu'aucun minéral réduit n'est présent (assemblage S_2 – proportion correspondant à l'oxydation du SO_2), à 75% (assemblage S1 présentant la quantité maximale de pyrite). Enfin, l'azote montre des variations fictives car ce composant est inerte vis-à-vis des systèmes expérimentaux. Elles sont dues à l'erreur engendrée par les différentes mesures et manipulations de l'échantillon et donnent une idée de l'erreur relative des autres valeurs du tableau : 1) la soustraction du spectre de l'air est un cas spécifique à chaque spectre et se fait au jugé vis-à-vis des rais de la fenêtre de sapphire. Il est donc possible qu'il reste une faible contribution de l'azote et de l'oxygène de l'air. 2) Le CO_2 produit par dissolution des carbonates est calculé à partir d'une estimation basée sur la composition de l'eau après expérimentation. Une variation est de même possible à cette échelle. 3) Avant la soudure à l'arc, la capsule se retrouve plongée dans l'azote liquide pendant quelques secondes. Il est donc possible qu'il y ait une entrée de ce composé au sein de la capsule en or par la zone étranglée non encore soudée. Dans ce cas, une incertitude de même ordre est à considérer sur l'oxygène et le CO_2 produit.

	Assemblage S_1			Assemblage S_2			Roche réservoir			Roche couverture		
	Début (mol)	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**	**Début (mol)**	**Fin (mol)**	**% variation molaire**
Dolomite	$5,4\ 10^{-4}$	$5,0\ 10^{-4}$	-8%				$6,8\ 10^{-4}$	$6,4\ 10^{-4}$	-6%	$2,4\ 10^{-5}$	$2,4\ 10^{-5}$	0%
Calcite				$8,7\ 10^{-4}$	$7,7\ 10^{-4}$	-10%	$2,9\ 10^{-5}$	$5,4\ 10^{-7}$	-98%	$7,1\ 10^{-4}$	$6,5\ 10^{-4}$	-8%
Pyrite	$5,4\ 10^{-6}$	0,0	-100%				$7,1\ 10^{-7}$	0,0	-100%	$2,8\ 10^{-6}$	0,0	-100%
Muscov/argiles				$3,6\ 10^{-5}$	$3,6\ 10^{-5}$	>-1%	$6,0\ 10^{-6}$	$6,0\ 10^{-6}$	>-1%	$1,2\ 10^{-4}$	$1,2\ 10^{-4}$	>-1%
Sidérite										$5,1\ 10^{-5}$	0,0	-100%
Quartz	$2,3\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-4}$	>-1%	$3,6\ 10^{-5}$	$3,6\ 10^{-5}$	>-1%	$1,1\ 10^{-3}$	$1,1\ 10^{-3}$	>-1%	$4,5\ 10^{-4}$	$4,5\ 10^{-4}$	>-1%
CO_2 produit[3]	0,0	$8,4\ 10^{-5}$		0,0	$1,1\ 10^{-4}$		0,0	$1,1\ 10^{-4}$		0,0	$1,1\ 10^{-4}$	
Anhydrite	0,0	$3,5\ 10^{-5}$	34%[1]	0,0	$7,6\ 10^{-5}$	82%[1]	0,0	$6,5\ 10^{-5}$	70%[1]	0,0	$4,8\ 10^{-5}$	50%[1]
Barytine							0,0	$1,8\ 10^{-8}$		0,0	$3,7\ 10^{-8}$	
Hématite	0,0	$2,6\ 10^{-6}$	97%[2]	0,0	$9,1\ 10^{-7}$		0,0	$3,1\ 10^{-7}$		0,0	$1,4\ 10^{-6}$	
Sulfates	0,0	$6,1\ 10^{-5}$	60%[1]	0,0	$1,6\ 10^{-5}$	18%[1]	0,0	$2,6\ 10^{-5}$	28%[1]	0,0	$2,6\ 10^{-5}$	26%[1]
Silice (Q + A)				$2,3\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-4}$	<1%	$2,3\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-4}$	<1%	$2,3\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-4}$	<1%
Gaz **CO_2**	$1,9\ 10^{-3}$	$2,0\ 10^{-3}$	4,5%	$1,9\ 10^{-3}$	$2,0\ 10^{-3}$	5,5%	$1,9\ 10^{-3}$	$2,0\ 10^{-3}$	6%	$1,9\ 10^{-3}$	$2,0\ 10^{-3}$	8%
SO_2	$9,2\ 10^{-5}$	0,0	-100%	$9,2\ 10^{-5}$	0,0	-100%	$9,2\ 10^{-5}$	0,0	-100%	$9,7\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-5}$	-75%
O_2	$9,2\ 10^{-5}$	$2,4\ 10^{-5}$	-74,5%	$9,2\ 10^{-5}$	$4,7\ 10^{-5}$	-48,5%	$9,2\ 10^{-5}$	$3,5\ 10^{-5}$	-62%	$9,7\ 10^{-5}$	$4,0\ 10^{-5}$	-59%
N_2	$9,2\ 10^{-5}$	$8,9\ 10^{-5}$	-3,%	$9,2\ 10^{-5}$	$9,7\ 10^{-5}$	4%	$9,2\ 10^{-5}$	$9,9\ 10^{-5}$	7%	$9,7\ 10^{-5}$	$9,8\ 10^{-5}$	2%
Ar	$1,4\ 10^{-4}$	$1,4\ 10^{-4}$	0%	$1,4\ 10^{-4}$	$1,4\ 10^{-4}$	0%	$1,4\ 10^{-4}$	$1,4\ 10^{-4}$	0%	$1,4\ 10^{-4}$	$1,4\ 10^{-4}$	0%

Tableau 55 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du mélange de gaz en milieu aqueux salé. Assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. Assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (1) Pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2. (2) Pourcentage calculé par rapport à la quantité initiale de fer contenue dans tout le système. (3) CO_2 produit par la dissolution des carbonates.

Du point de vue minéralogique, les minéraux réduits comme la pyrite et la sidérite sont complètement oxydés par l'oxygène. Une grande partie du fer issu de ces minéraux précipite sous forme d'hématite (entre 45-50% pour les roches naturelles et 97% pour l'assemblage S1).

L'acidification du milieu par la formation de sulfates induit la dissolution de 7 à 10 % des autres carbonates. Concernant les phases majeures, la calcite de l'assemblage S2 et de la couverture montrent un taux de dissolution légèrement supérieur à la dolomite de la roche réservoir et de l'assemblage S1 (respectivement 8 à 10 % contre 6 à 8 %). En outre, la calcite de la roche réservoir, phase mineure, est complètement dissoute. A l'inverse, la dolomite de la roche couverture n'est que très peu altérée. Cette dicotomie de comportement entre calcite et dolomite induit des comportements différents de la phase aqueuse sur les minéraux argileux des roches. Ainsi, la dissolution plus poussée des carbonates de la couverture fait office de tampon-pH, préservant les illites et smectites de la roche. La dissolution plus limitée de la dolomite dans la roche réservoir ne permet pas un tampon assez efficace. Les illites et smectites sont donc massivement beidellitisées. Néanmoins les transformations des minéraux alumino-silicatés restent mineures par rapport à la réactivité des carbonates car elles ne correspondent qu'à des transformations internes et n'induisent pas de changement majeur de type minéralogique.

Le calcium issu de la dissolution des carbonates s'associe aux sulfates pour précipiter de l'anhydrite, stable en milieu acide. Ce minéral représente 30 à 80% du SO_2 initial (les valeurs maximale sont rencontrées pour les échantillons contenant principalement de la calcite).

V.5.4. Evolution des simulations géochimiques

Les expériences sont modélisées sous CHESS© en utilisant les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont assez comparables entre les différents systèmes. Afin de simplifier l'analyse, seules l'évolution de la roche réservoir et de la roche couverture sont développées et comparées aux résultats expérimentaux car elles représentent des systèmes naturels. L'analyse est divisée par type de roche. La simulation concernant la roche réservoir est réalisée et discutée dans l'article de ce chapitre.

V.5.4.a. Roche couverture

Les paramètres de simulation sont développés dans le chapitre IV. Les résultats sont présentés ci-dessous.

V.5.4.a.i. Evolution de la simulation

Mineral / ion / propriété	Composition chimique	début (mol)	Fin (mol)	% variation molaire
primaires				
Calcite	$CaCO_3$	$6,9\ 10^{-4}$	$5,6\ 10^{-4}$	-19,5%
Dolomite	$MgCa(CO_3)_2$	$1,5\ 10^{-5}$	$4,6\ 10^{-5}$	208,1%
Pyrite	FeS_2	$3,6\ 10^{-6}$	0,0	-100,0%
Siderite Ca/Mg	$Ca_{0,13}Mg_{0,13}Fe_{0,74}CO_3$	$3,7\ 10^{-5}$	0,0	-100,0%
Silice (Q+A)	SiO_2	$1,8\ 10^{-4}$	$3,1\ 10^{-4}$	69,4%
Illite	$Si_{3,5}Al_{2,3}K_{0,6}Mg_{0,25}O_{10}(OH)_2$	$1,3\ 10^{-4}$	$2,0\ 10^{-5}$	-84,3%
Daphnite	$Si_3Al_2K_{0,6}Fe_5O_{12}(OH)_4$	$1,9\ 10^{-6}$	0,0	-100,0%
Ba^{2+}		$1,0\ 10^{-4}$	$6,7\ 10^{-6}$	
Na^+		$4,2\ 10^{-1}$	$4,2\ 10^{-1}$	
Cl^-		$4,2\ 10^{-1}$	$4,2\ 10^{-1}$	
porosity	-	-	-	
pH		6,90	4,90	
secondaires				
Anhydrite	$CaSO_4$	0,0	$1,2\ 10^{-4}$	41,5%
Barite	$BaSO_4$	0,0	$4,7\ 10^{-8}$	
Hematite	Fe_2O_3	0,0	$2,0\ 10^{-5}$	
Kaolinite	$Si_2Al_2O_5(OH)$	0,0	$2,1\ 10^{-5}$	
Gaz				
CO_2	0,35	$1,8\ 10^{-4}$	$2,85\ 10^{-4}$	
SO_2	2,28 10-1	$1,1\ 10^{-4}$	0,0	
O_2	2,28 10-1	$1,1\ 10^{-4}$	$3,0\ 10^{-5}$	-72.7%
N_2	2,28 10-1	$1,1\ 10^{-4}$	$1,1\ 10^{-4}$	
Ar	3,42 10-1	$1,7\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-4}$	

Tableau 56 : Evolution minéralogique de la roche au cours de la simulation de la réactivité de la couverture. Les valeurs numériques sont exprimées en mol. La simulation est réalisée pour une quantité d'eau constante égale à 0,5 ml. Les valeurs en pourcentage molaire montrent les taux dissolutions ou précipitation des minéraux par rapport à leur proportion initiale.

Du point de vue des gaz, le dioxyde de soufre est complètement transformé en sulfates par réactivité avec l'oxygène. Ce dernier est consommé à 70% oxydant le SO_2 et les minéraux ferrifères : la pyrite et la sidérite sont complètement oxydées et donnent de l'hématite et des sulfates. 20% de la calcite initiale sont dissous. Les sulfates s'associent avec le calcium et le baryum en solution pour précipiter de l'anhydrite et une petite fraction de barytine. Les minéraux silico-alumineux présentent de même de fortes transformations : 100% des smectites et chlorites, 85% des illites sont dissoutes. L'aluminium et le silicium libérés précipitent sous forme de kaolinite et quartz (stable thermodynamiquement). Le magnésium s'associe avec le calcium issu de la calcite pour reprécipiter sous forme de dolomite.

V.5.4.a.ii. Comparaison de la simulation aux résultats expérimentaux

On constate beaucoup de points communs entre l'expérimentation et la fin de la simulation. Ainsi, la sidérite et les pyrites sont totalement oxydées en hématite. De même, la calcite est le principal minéral réactif et disparaît quasiment de la surface de l'échantillon. Néanmoins, la quantité de calcite dissoute est double par rapport aux résultats expérimentaux. Ceci est à mettre en relation avec la transformation du dioxyde de soufre en sulfates, totale dans la simulation et réalisée à 75% dans l'expérience. En outre on n'a pu observer aucune néoformation de dolomite durant l'expérimentation. On a juste pu constater que ce minéral semblait être le plus stable de tous les carbonates car toujours présent en surface de l'échantillon.

La plus grande différence entre les simulations numérique et expérimentale réside dans la réactivité des argiles. En effet, alors que la simulation prévoit une dissolution complète des smectites et chlorites ainsi que la dissolution partielle de l'illite pour donner de la kaolinite, l'expérimentation n'a montré qu'une très légère transformation se traduisant par une dissolution partielle des chlorites présentes dans les interstratifiés illite-chlorite. On peut expliquer cela par deux hypothèses. La première, purement chimique, proviendrait du fait que les argiles réagissent beaucoup moins vite que les carbonates d'un point de vue cinétique. Il se pourrait donc que ces minéraux soient déstabilisés, mais que la durée des expériences ne soit pas assez longue pour constater un changement conséquent dans l'organisation minéralogique de ces minéraux. La deuxième hypothèse est purement mathématique. Il se trouve que les minéraux choisis dans la base de données de Chess ne correspondent pas aux véritables

argiles du flysch Campanien. Le modèle ne propose que des phases pures. Or, la roche contient un ensemble de minéraux montrant des interstratifications de feuillets dont la composition peut elle-même varier. Il est donc très difficile de prévoir leurs constantes de réaction, qui peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur. Néanmoins, une simulation concernant uniquement les carbonates et sulfates montre la même évolution du système, avec des valeurs finales du pH et des espèces dissoutes sensiblement proches de la simulation comprenant les minéraux argileux. Il se pourrait donc que durant la phase expérimentale, seuls les carbonates et sulfates aient réagit, et qu'ils aient joué un rôle tampon vis-à-vis de la roche totale, stabilisant partiellement les minéraux argileux (illites et smectites).

VI. Discussion générale et recommandations

Ce chapitre présente trois axes majeurs. Le premier traite de la validité des choix effectués pour l'expérimentation, notamment les types de roches. Un deuxième propose une réflexion sur les implications de la présence des différents gaz étudiés (CO_2, SO_2, NO, O_2, mélange) sur des réservoirs carbonatés profonds. Il s'appuie sur les résultats obtenus dans le cadre d'expériences de laboratoire. Enfin un troisième vise à établir des recommandations pour le stockage d'un gaz contenant du CO_2 et des gaz annexes.

VI.1. Choix des paramètres expérimentaux

L'expérimentation est réalisée en batch en s'inspirant du protocole et du dispositif expérimentaux développés par N. Jacquemet (2006).

La phase expérimentale est basée sur des conditions de stockage réelles en prenant en compte un certain nombre de paramètres physico-chimiques issus de données géologiques du site. Pour cela, l'analyse expérimentale est adossée au projet pilote d'injection de CO_2 de Lacq opéré par Total. Cette approche ne reproduit pas l'état du pilote en 2010 mais utilise son contexte pour tester l'impact de gaz à l'état de traces qui seront potentiellement injectés avec le CO_2 dans des réservoirs géologiques très profonds. Ainsi, les températures et pressions d'expérience sont directement tirées des conditions de fond de puits à Rousse. La durée de chaque expérience a été contrainte à un mois compte tenu du grand nombre d'expériences et d'analyses à effectuer. Cette durée peut sembler courte, notamment du point de vue de la réactivité des phases silicatées, mais il a été possible de distinguer des transformations de phases minéralogiques lors des expériences.

Les gaz (SO_2, NO, O_2) ont été choisis en fonction des types de composés réactifs potentiellement associés au dioxyde de carbone lors de son stockage en site géologique (IEA GHG reports 2003, 2004, 2005). Ces composés sont en premier lieu étudiés en tant que gaz purs afin de définir leur réactivité propre et mieux comprendre le comportement de mélanges de gaz. La quantité de gaz dans chaque système expérimental est estimée à partir de la loi des gaz parfaits pour les composés CO_2 et NO ainsi que le mélange de gaz pour lesquels les valeurs mesurées expérimentalement restent proches des valeurs obtenues par calcul avec cette loi. Le dioxyde de soufre ne répond pas à cette loi car il atteint un état liquide pour des

pressions supérieures à 5 bars et des températures inférieures à 20°C. Il est donc fixé à sa quantité maximale piégée dans le volume disponible de la capsule à température d'ébullition de l'azote liquide (-192°C) pour la plupart des expériences. Seule l'expérience avec la calcite contient une quantité de SO_2 limitée au volume disponible dans la capsule à pression de bouteille (1,5 bar) et température ambiante. Sa réactivité étant jugée comme quasi-totale au vu des résultats expérimentaux, son action est jugée linéaire en fonction des rapports eau / gaz et gaz / roche. Elle est réévaluée pour les mêmes rapports utilisés pour les autres gaz afin de pouvoir comparer leur réactivité mutuelle sur les roches. L'azote ne peut être introduit dans les capsules par piège froid à l'azote liquide. Il est injecté dans les capsules témoin sous forme vapeur à pression et température ambiantes.

L'objectif de l'étude est de se servir des roches issues du forage de Rousse et des conditions de fond de puits de ce réservoir pour extrapoler leur réactivité dans différents scénarios d'injection de gaz. La phase aqueuse expérimentale ne contient initialement que du NaCl et mouille l'ensemble des grains accessibles. La salinité initiale correspond à la salinité du réservoir voisin, puisqu'aucune donnée d'analyse de l'eau n'est issue de l'exploitation du réservoir de Rousse. La salinité n'est pas l'élément gouvernant la réactivité des roches comme je l'ai montré dans le chapitre V. L'eau n'est préalablement pas équilibrée avec la roche pour des raisons de complexité du protocole expérimental. En effet, l'eau aurait due être redescendue à pression et température ambiantes pour son stockage et sa manipulation ultérieure. Ces variations de pression et température auraient pu induire des précipitations de solides ou des floculations ainsi qu'un dégazage du dioxyde de carbone issu du rééquilibrage des phases carbonatées impliquant des modifications irréversibles de la composition de la phase aqueuse. La réactivité due à l'équilibrage de l'eau et de la roche est estimée pour chaque type de roche utilisé à partir des résultats de l'expérience témoin sous atmosphère de N_2.

Les échantillons solides synthétiques sont choisis pour représenter les phases minérales majeures des échantillons de roches. Ils présentent l'avantage de simplifier le système avec des phases minéralogiques pures sous forme de poudre montrant une réactivité similaire aux minéraux correspondant dans les roches naturelles. Ce type d'expérimentation est utile pour caler les modèles numériques puisque les propriétés thermodynamiques des phases pures sont relativement bien connues. Cependant ces systèmes ne reproduisent pas en totalité la minéralogie des échantillons naturels. Tout d'abord, ils ne contiennent pas de phases argileuses complexes pourtant non négligeables dans les roches du site de stockage de Rousse. Ces phases argileuses ont été remplacées par la muscovite dont on sait que les

propriétés thermodynamiques et les domaines de stabilité sont bien différents (Helgeson et al., 1978 ; Marini, 2007). Ce choix a été fait pour des raisons pratiques : la muscovite possède une composition constante proche des minéraux argileux et ses données thermodynamiques sont bien connues à la différence de la plupart des phases argileuses. Leur évolution peut donc être comparée plus aisément avec des simulations numériques via des codes géochimiques tels que SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) ou CHESS (Van der Lee, 1998). Ensuite, ces échantillons sont conditionnés sous forme de poudre. Toutes les phases minérales sont accessibles à chaque instant par la phase aqueuse liquide et les gaz présents durant l'expérimentation. Les propriétés pétrophysiques des roches naturelles ne sont donc pas prises en compte. Or, comme on a pu le constater, certaines roches peuvent présenter d'une part de grandes hétérogénéités de répartition minérale (la roche réservoir par exemple qui est formée d'un faciès de matrice et un faciès de fracture), et d'autre part de répartition de la porosité. Ainsi, il est nécessaire de mener des expériences sur des assemblages minéralogiques naturels comme les roches réservoir et couverture de Rousse afin d'estimer l'effet de la pétrofabrique.

VI.2. Réactivité spécifique du N_2, CO_2, NO, O_2 et SO_2 dans les systèmes roche carbonatée-eau salée-H_2O.

L'implication de l'injection de chacun des gaz annexes sur les roches du site de stockage en tant que gaz pur doit être discutée avant de s'intéresser à l'implication de mélanges de gaz.

VI.2.1. Implication de l'injection d'un gaz inerte. Exemple de l'azote (N_2)

L'expérimentation sur les différentes roches en présence d'azote a pu mettre en évidence des réactivités négligeables, marquées uniquement par un rééquilibrage de la phase aqueuse expérimentale aux conditions de température et pression choisies. Dans le réservoir d'un site de stockage de CO_2, l'eau est généralement présente depuis des centaines voire millions d'années. Elle est donc censée être en équilibre local avec les minéraux de la roche. L'injection d'un gaz neutre n'aura qu'une influence négligeable sur cet équilibre.

VI.2.2.Implications de l'injection du dioxyde de carbone (CO_2)

Le dioxyde de carbone pur s'équilibre rapidement avec les phases carbonatées en présence d'une phase aqueuse (Pokrovsky et al., 2005, 2009, Sterpenich et al., 2009). Ces minéraux jouent le rôle de tampon pH du milieu préalablement acidifié par la dissolution du CO_2, surtout la calcite qui a une cinétique très rapide en milieu acide (5 à 10 fois plus rapide que la dolomite dans les conditions expérimentales – Pokrovsky et al., 2005, 2009). Lorsque la dolomite est le carbonate dominant, l'effet tampon pH n'est pas total à l'échelle du mois. Les illites se transforment alors partiellement en beidellite potassique. Les pyrites montrent une réactivité non négligeable en conditions expérimentales uniquement lorsqu'elles sont concentrées dans la roche. Elles sont en outre associées à une dissolution locale des carbonates ainsi qu'une précipitation d'anhydrite, silice amorphe et minéraux ferrifères. Le mécanisme à l'origine est encore peu connu mais pourrait s'expliquer par une double action auto-entretenue : une première action pH dissoudrait une partie de la pyrite formant sulfates et sulfures. En parallèle, les carbonates et minéraux argileux adjacents seraient altérés, libérant le fer des argiles dans le milieu. Ce fer certainement sous forme fer^{III} (Lantenois, 2003 et références internes). dans les illites pourrait alors oxyder le soufre des pyrites, formant des sulfates et abaissant fortement le pH localement, induisant de nouveau la dissolution des carbonates et des minéraux argileux.

Si l'on considère le volume et la proportion molaire de chaque minéral inclus dans la roche réservoir, la dissolution des phases carbonatées due à l'action du CO_2 dans les conditions expérimentales conduit à une augmentation de 0,8 % du CO_2 initialement présent dans la capsule expérimentale. Cette quantité correspond à l'apparition d'une porosité de 0,4 %, localisée dans les zones calcitiques. Ce dioxyde de carbone libéré sous forme CO_3^{2-} contrôle l'effet tampon pH des carbonates en se combinant avec les protons en solutions pour donner des ions hydrogénocarbonates et contribue à une légère augmentation de la fugacité initiale de CO_2. Ces deux phénomènes facilitent la stabilisation des phases carbonatées selon les équilibres de dissolution discutés dans le chapitre précédent. Ainsi, il est possible de voir une partie de ce CO_2 issu des minéraux reprécipiter sous forme de sidérite en présence d'une concentration en fer dissous assez forte, comme par exemple dans les zones où les pyrites sont concentrées et réagissent avec le CO_2. Ce minéral sera accompagné par de l'anhydrite, issue de l'oxydation du soufre des pyrites par le fer^{III} des argiles. Cependant, ces zones sont rares. Ainsi, l'effet ne sera que local et aura peu d'influence sur la porosité à l'échelle du réservoir. Concernant l'évolution de la roche in situ, les minéraux argileux pourraient altérer la perméabilité de la roche si leur transformation s'effectue au travers de mécanismes de

dissolution précipitation comme l'ont montré Kaszuba et al., 2005 : risquant d'obturer une partie des pores connectés de la roche. Cependant, ces transformations sont limitées et n'ont qu'un effet secondaire sur les propriétés pétrophysiques de la roche par rapport à la réactivité des carbonates, au vu des résultats expérimentaux du présent travail et des précédentes études réalisées dans des conditions similaires sur des roches carbonatées (Hubert, 2008 ; Sterpenich et al., 2009).

Si l'on considère le volume et la proportion molaire de chaque minéral inclus dans la roche de couverture cette fois-ci, la dissolution des phases carbonatées due à l'action du CO_2 dans les conditions expérimentales conduit à une augmentation de 0,3 % du CO_2 initialement présent dans la simulation expérimentale. Cette dissolution correspond à une augmentation de la porosité de 0,1% dans l'échantillon, n'influençant pas de façon significative les propriétés pétrophysiques de la roche. Le taux de transformation des argiles est très faible, la calcite jouant le rôle de tampon pH avant que les argiles n'aient pu être déstabilisées : les argiles possèdent en général une réactivité 1000 à 100 000 fois plus lente que la calcite (Xu et al., 2004 ; Kaszuba et al., 2005).

L'effet majeur du CO_2 est donc principalement localisé dans la roche de réservoir lorsque la pyrite est très concentrée. Or, les zones riches en pyrite semblent très éparses dans les roches du forage de Rousse. Ceci remet en question la représentativité des modèles géochimiques globaux où ces hétérogénéités locales sont difficilement prises en compte. Il est possible que, malgré leur faible répartition au sein de la formation géologique, ces zones représentent l'unique possibilité de minéraliser une partie du CO_2.

VI.2.3. Implication de l'injection de dioxygène (O_2)

L'oxygène contrôle le potentiel rédox des systèmes traités au cours de nos expériences. Il s'attaque aux minéraux à fer^{II} et soufre réduit, représentés par la pyrite, la sidérite de la roche de couverture et quelques phases carbonatées et argileuses (dolomite ferrifère, certaines smectites, chlorites) pour les transformer en hématite, sulfates aqueux et anhydrite, comme l'ont montré les expériences menées avec le mélange de gaz. Les équilibres entre pyrite, sidérite ou Fe^{2+} et l'hématite correspondent tous à une fugacité d'oxygène comprise entre 10^{-40} et 10^{-50} bar. Les résultats expérimentaux acquis sur les systèmes roche-mélange de gaz-H_2O-NaCl montrent que ces réactions atteignent leur équilibre en moins d'un mois. Face à cette forte fugacité d'oxygène, il est aisé de vérifier par SUPCRT92 que d'autres minéraux

possédant des éléments réduits différents (Mn, U, V, Mo, W, P, As, Se, …) soient de même fortement déséquilibrés.

Au sein de la roche réservoir, les minéraux de matrice sont accessibles par endroits dans la porosité connectée. La dolomite de fracture contient de même du fer. Cependant, l'analyse pétrographique effectuée sur les roches du site de Rousse a permis de mettre en évidence que ce type de mécanisme s'est déjà produit par le passé pour ce minéral présent dans la porosité de la roche. Il est donc fort à penser que celui-ci ne réagira que très peu au contact avec l'oxygène. L'oxydation de la pyrite induit une acidification du milieu aqueux, tamponnée par la dissolution partielle des carbonates. Il en rèsulte une précipitation d'anhydrite. L'hématite et l'anhydrite présentent un volume molaire inférieur aux minéraux initiaux riches en fer et soufre (argiles, dolomite et pyrite). En outre, la quantité de carbonates dissous est supérieure à la quantité d'anhydrite produite. Ainsi la porosité de la roche de réservoir risque d'augmenter dans les zones où les pyrites seront concentrées.

La roche couverture contient de même des minéraux à fer réduit. La pyrite, la sidérite et une partie des argiles (chlorites principalement), représentent respectivement 1 mole %, 4 à 6 mole % et 5 à 10 mole % de la roche. L'oxygène au contact de ces minéraux les oxydera en hématite, de volume molaire plus petit. Leur oxydation sera en outre accompagnée d'une acidification du milieu, tamponné par une dissolution partielle de calcite. Ces transformations minéralogiques risquent d'avoir des conséquences non négligeables sur la pétrophysique comme une augmentation de la porosité dans la zone de réactivité et une diminution en périphérie par reprécipitation : Cette porosité sera en partie colmatée par le soufre de la pyrite oxydé en sulfates qui, se combinant au calcium issu des calcites, précipitera sous forme d'anhydrite. En effet, ce minéral présente un volume molaire plus grand que la calcite. Ce colmatage des pores sera complété par les produits d'altération des minéraux argileux (phases argileuses néoformées, silice amorphe). Le comportement géomécanique de la roche risque de même d'être modifié. Ces transformations et devraient être étudiées au travers de modèles couplant réactivité et transport à échelle du réservoir.

Cependant, il est néanmoins possible de proposer à partir de cette analyse un profil d'évolution 1D des roches du site de stockage depuis la zone riche en gaz (zone d'injection ou limite avec la roche réservoir pour la roche couverture) jusqu'à une zone de la roche non atteinte par le gaz injecté. Ce profil est présenté en Figure 131. Il correspond à un instant t durant la phase d'injection. Il n'est contraint ni en temps, ni en distance. Quelle que soit la roche, il se traduit par un front d'oxydation, contrôlé par la saturation du milieu en oxygène. En amont de ce front, tous les minéraux à fer réduit sont oxydés et l'anhydrite précipite à

partir du soufre des pyrites oxydé en sulfates et du calcium en provenance des carbonates. L'évolution des argiles est difficile à estimer, mais au vu des résultats expérimentaux sur les autres types de gaz, on peut imaginer plusieurs mécanismes de réactivité : 1) une oxydation complète des chlorites dans la roche couverture impliquant la formation de nouveaux minéraux argileux ou de silice amorphe, 2) une altération locale des illites et smectites voisines des pyrites et autres minéraux à fer réduit par attaque acide dans les roches réservoir et couverture. Quelle que soit la roche, le dioxyde de carbone produit par réactivité des carbonates ne pourra pas précipiter sous forme de sidérite, le fer^{II} étant oxydé complètement en fer^{III}. Il restera donc à l'état supercritique ou aqueux dans le réservoir. Le pH est tamponné par la dissolution des carbonates et la porosité augmente dans la zone oxydée. En aval de ce front, l'oxygène est quasi-inexistant car sa consommation est considérée comme totale au front d'oxydation des minéraux (pyrite, sidérite, chlorites). Il est possible que le CO_2 libéré par les carbonates en amont du front puisse précipiter dans cette zone. Cette hypothèse reste à démontrer.

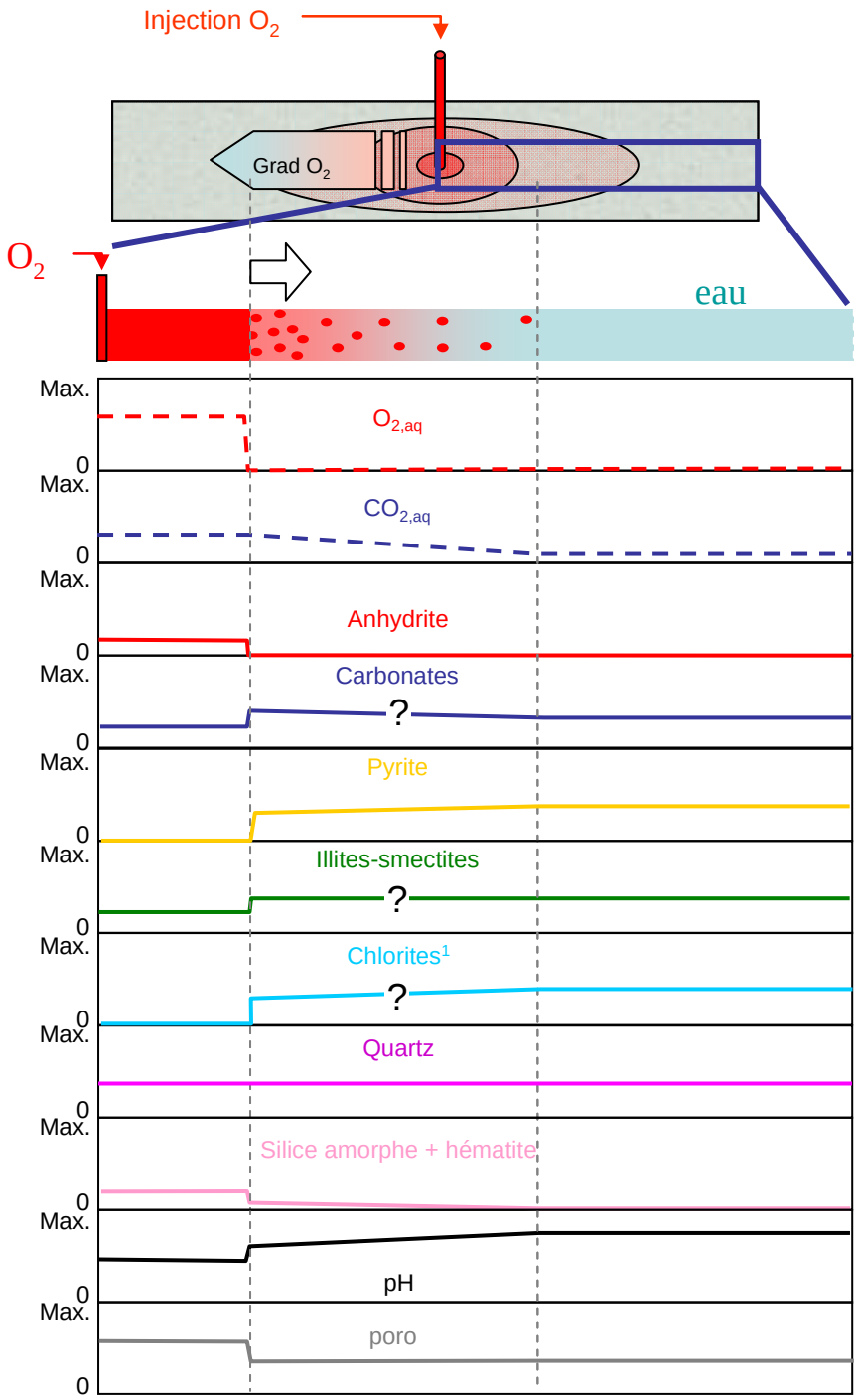


Figure 131 : Evolution schématique de la zone autour du puits d'injection saturée en eau pour les roches réservoir et couverture lors de l'injection d'O_2. Schéma conceptuel obtenu à partir de l'interprétation des résultats issu de la présente thèse. Les courbes représentent l'évolution des gaz, des minéraux, du pH et de la porosité de façon conceptuelle depuis la zone d'injection (gauche) jusque dans la zone non perturbée (droite). (1) évolution des chlorites de la couverture. (Max.) quantité maximale.

VI.2.4. Implications de l'injection de monoxyde d'azote (NO)

Le monoxyde d'azote n'est pas stable dans les conditions de stockage étudiées. Il se dismute partiellement, donnant naissance à plusieurs espèces gazeuses : N_2O et NO_2 mais aussi N_2 et O_2 dans de plus faibles proportions. En présence d'une phase aqueuse, il se dismute principalement en N_2O et acide nitrique, mais les autres espèces gazeuses sont toujours présentes.

La simulation expérimentale montre que la dismutation du monoxyde d'azote est un phénomène partiel ou à cinétique lente (transformation partielle au bout d'un mois d'expérimentation). Le stockage correspondant à des échelles d'espace et de temps beaucoup plus grandes, il est possible d'envisager plusieurs phénomènes susceptibles de perturber cet équilibre : 1) Les composants de la phase vapeur ne possèdent pas la même masse molaire. Il est donc possible que sur des temps géologiques les gaz se ségrèguent par densité. 2) NO_2 et N_2O étant des gaz polaires, ils possèdent une plus grande solubilité que NO. Si la zone saturée en eau du réservoir représente un grand volume sur plusieurs dizaines de mètres de hauteur, des phénomènes de convection par différence de densité identiques à ceux décrits pour le CO_2 (Ennis-King et Paterson, 2005) pourront se mettre en place, entretenant une dissolution progressive de ces gaz : le CO_2 dissous s'entoure d'une sphère aqueuse possédant une densité plus élevée que l'eau environnante. Cette structure a tendance à sédimenter progressivement vers le fond de l'aquifère, entraînant ainsi des mouvements convectifs, faisant remonter l'eau encore libre de l'aquifère vers le haut au contact eau-gaz. Les nitrates nouvellement formés se concentreront vers le fond de l'aquifère. Ces deux phénomènes pourront concentrer progressivement le NO, entretenant ainsi sa dismutation.

L'apparition de l'acide nitrique a un double effet sur les roches de l'encaissant :

1) il acidifie la phase aqueuse, jouant ainsi sur les équilibres avec les minéraux des roches. La présence des carbonates dans les roches du site de stockage va permettre de compenser cette acidification par effet tampon. La calcite présentant une cinétique plus rapide que les autres carbonates en milieu acide est plus altérée en un mois d'expérience. Les carbonates ne sont pas les seuls minéraux à réagir face à l'acidification du milieu : les argiles montrent des dissolutions ou transformations propres à chaque type de roche.

2) L'ion nitrate présent un fort potentiel oxydant. Il va donc entrer en jeu dans des réactions d'oxydo-réduction avec les minéraux sensibles aux variations de rédox (pyrites, sidérite, etc…) : une simulation sous Chess dans les conditions expérimentales mettant en présence 100 mg de pyrite ou sidérite et 100 mg de nitrates (soit environ la moitié du monoxyde d'azote initialement injecté dans les capsules expérimentales) montre que la réaction n'est limitée que par la disparition des nitrates, transformés en azote et accessoirement en ions ammonium ou par la disparition du minéral lorsque l'on augmente la quantité initiale de nitrates. Ainsi, les nitrates vont oxyder toutes les pyrites et sidérites contactées dans la roche et induire l'apparition de gaz comme l'azote, d'ions ammonium en phase aqueuse, et phases minérales comme l'hématite et l'anhydrite.

Dans le cas de la roche réservoir, la calcite d'éponte séparant matrice et fracture va se dissoudre avec l'apparition de l'acide nitrique, impliquant plusieurs conséquences :

a. une création potentielle des chemins préférentiels de circulation des fluides
b. une désolidarisation des fractures minéralisées de la matrice, modifiant ainsi les propriétés géomécaniques de la formation rocheuse
c. un accès direct aux minéraux de la matrice par suppression de la couche protectrice que représentait la calcite. La dolomite sera ainsi partiellement dissoute, les argiles de la roche seront transformées en beidellites et chlorites magnésiennes au contact avec le fluide, et les pyrites seront oxydées en hématite et sulfates. Ces derniers pourront se combiner avec le calcium issu de la dissolution des carbonates pour former de l'anhydrite.

Si le gaz accède à la couverture, les transformations seront limitées par la réactivité de la calcite qui va tamponner plus plus efficacement le pH que la dolomite du réservoir. Cependant, la réactivité des chlorites de la couverture n'est pas uniquement limitée aux variations de pH. En effet ces minéraux sont ferrifères à la différence des chlorites néoformées de la roche réservoir et il est reconnu que le fer des chlorites est principalement sous forme Fe^{II} (Lantenois, 2003 et références internes). Ainsi, l'action rédox des nitrates entrera sûrement en jeu, expliquant la divergence entre le réservoir et la couverture. Les pyrites seront de même transformées en hématite et anhydrite avec le calcium libéré par la dissolution de la calcite.

Un calcul de l'évolution de la porosité théorique dans les échantillons est effectué à partir des proportions minérales des roches avant et après expérimentation, ainsi qu'à partir des volumes molaires de ces minéraux. Il montre que la présence de NO selon un rapport gaz / Roche proche de 1 (soit les conditions expérimentales) induit l'apparition d'une porosité moyenne de 10 à 15%, quel que soit le type de roche utilisé. Dans les conditions de fond, les rapports gaz/roche seront nettement inférieurs. Cependant, les fluides vont circuler et seront sans cesse renouvelés, notamment aux abords du puits durant l'injection. Les conséquences ne seront certainement pas aussi drastique que dans les conditions expérimentales, mais pourraient avoir des conséquences importantes sur l'évolution des roches et donc sur le stockage en lui-même (modification du comportement rhéologique des roches par la dissolution des carbonates au niveau des fractures, création de chemins préférentiels de dissolution,...).

Afin de schématiser la succession dans l'espace de toutes ces transformations, un scénario a été imaginé pour un cas correspondant à une phase d'injection de NO pur en milieu poreux saturé en eau. Ce scénario est purement conceptuel et est basé sur les résultats expérimentaux obtenus durant ce travail de thèse. L'objectif est d'essayer de comprendre comment pourrait s'organiser le réactivité de la roche lors de l'injection d'un tel gaz. Il est présenté Figure 132. La dismutation du monoxyde d'azote est supposée comme étant un processus non instantané, conduisant à l'apparition de deux fronts dans la progression du gaz au sein de la roche : un premier front, correspondant au déplacement de NO (front A sur la figure 132) et un deuxième front plus en amont (front B sur la figure 132), correspondant à la dismutation. La réactivité des roches étant induite par les produits de la dismutation, elle sera donc visible entre ces deux fronts : les carbonates et les minéraux riches en fer réduit et soufre seront majoritairement dissous et remplacés par l'hématite, la silice amorphe et l'anhydrite. Le pH final sera contrôlé par la fugacité de CO_2 en équilibre avec les carbonates restants. Entre ces deux fronts, l'essentiel de la porosité induite par les différentes réactions sera créée. En aval du front A, les gaz auront commencé à diffuser. Ainsi, la réactivité des roches sera amorcée. Le CO_2 produit en amont pourra de même diffuser en aval avec les ions issus des minéraux dissous. Il sera ainsi possible de voir apparaître des précipitations de carbonates en périphérie de la zone principale de réactivité. Les deux fronts n'avanceront pas à la même vitesse. Il est fort à penser que le front de dismutation (front B) soit plus lent que le front de déplacement mécanique, favorisant ainsi la présence des nitrates au sein de la roche.

Si ce modèle est conceptuel, les conséquences dans les zones plus profondes du site de stockage sont encore plus difficiles à estimer avec les seuls résultats expérimentaux obtenus. En effet, les fluides collectés en sortie de manipulation ont toujours montré de très fortes concentrations ioniques. Il est donc probable qu'une partie de ces ions vont précipiter pour former de nouvelles phases minérales ou amorphes, impliquant d'autres modifications des roches. Afin de comprendre toutes les implications d'un tel stockage, il est donc essentiel de compléter ce travail par des modélisations expérimentales et numériques couplant chimie et transport à petite et grande échelle.

Certains produits de la dismutation du monoxyde d'azote comme le NO_2 et le N_2O sont des molécules toxiques. Il est donc essentiel qu'ils n'atteignent ni la surface, ni des aquifères exploités. Dans les expériences, on a vu que ces gaz avaient tendance à se dissocier en N_2 et O_2, mais de façon partielle. La cinétique et l'équilibre de cette réaction sont actuellement inconnus. Cependant, l'oxygène formé sera consommé par réactivité avec les minéraux réduits (voir partie précédente), ce qui aura pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens de la dissociation. Une bonne partie des gaz pourrait être neutralisée de cette manière. Il en va de même avec les nitrates de la phase aqueuse. On a vu qu'ils réagissent avec les sidérites, chlorites et pyrites pour donner majoritairement de l'azote ainsi que des ions ammonium. Ces derniers pourraient être partiellement incorporés aux argiles encore présentes par des substitutions $K^+ \leftrightarrow NH_4^+$. L'oxydation des pyrites créera en contrepartie des sulfates, qui pourront eux-mêmes précipiter sous forme d'anhydrite. Ainsi, une partie du gaz injectée devrait être passivée sous forme de N_2, espèce inerte chimiquement dans les conditions de stockage. Ce point doit être approfondi par différentes études des équilibres et cinétiques réactionnels afin de déterminer les conditions les plus favorables à ces phénomènes de stabilisation (lieu d'injection, quantités de gaz injecté par rapport au volume de roche accessible et au volume de la phase aqueuse présente,…) et de pouvoir prédire l'évolution des composés du fluide au cours du temps.

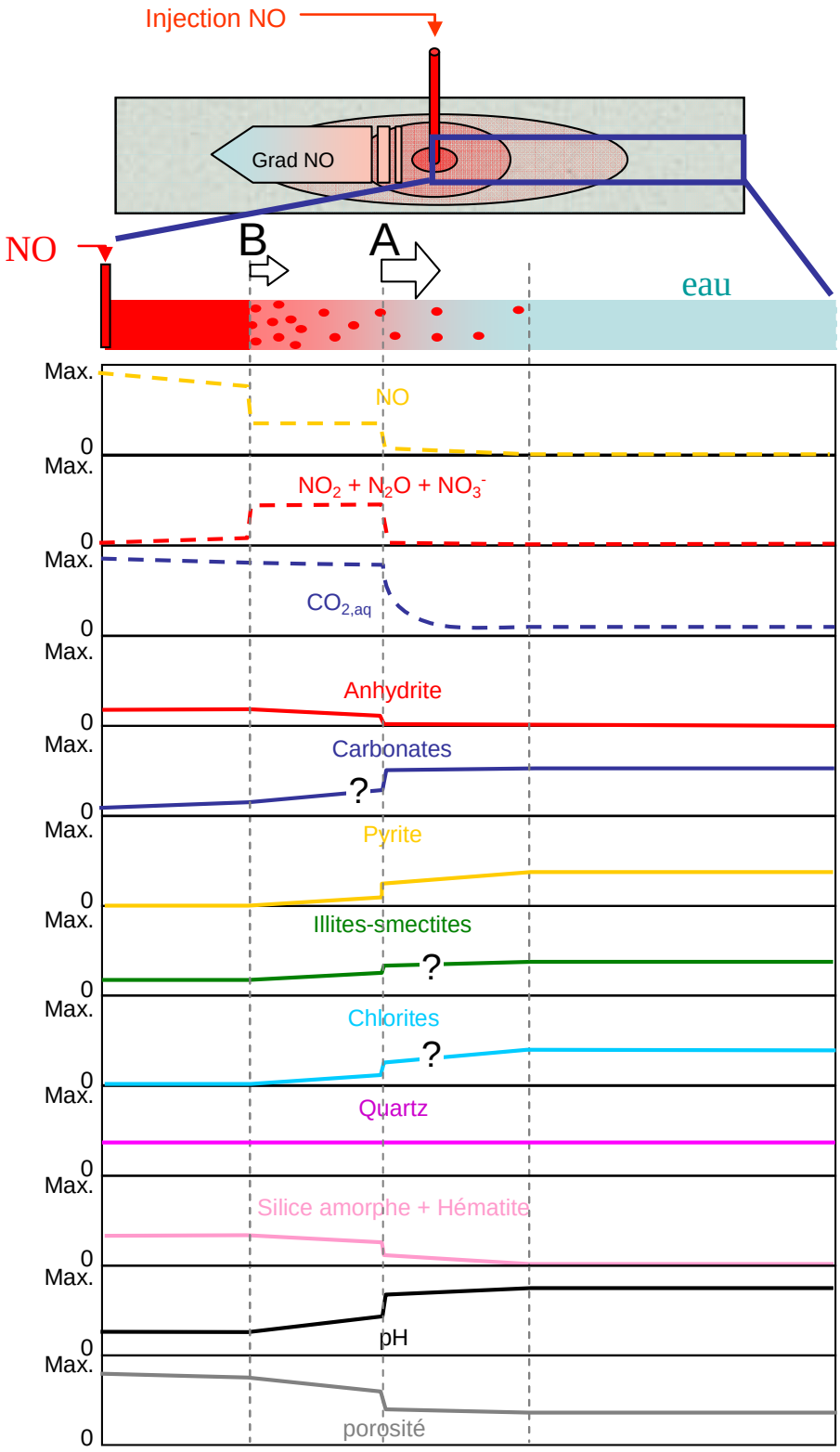


Figure 132 : Evolution schématique de la zone autour du puits d'injection saturée en eau pour les roches réservoir et couverture lors de l'injection de NO. Schéma conceptuel obtenu à partir de l'interprétation des résultats issu de la présente thèse. Les courbes représentent l'évolution des gaz, des minéraux, du pH et de la porosité de façon conceptuelle depuis la zone d'injection (gauche) jusque dans la zone non perturbée (droite). (1) évolution des chlorites de la couverture. (Max.) quantité maximale.

VI.2.5.Implications de l'injection de dioxyde de soufre (SO_2)

Le dioxyde de soufre réagit exclusivement avec la phase aqueuse où il se dismute de façon irréversible en soufre natif et acide sulfurique. Lorsque qu'il est peu concentré par rapport à la phase aqueuse, sa dismutation est complète. La réaction semble atteindre un équilibre lorsque la quantité de sulfates atteint 4 mol/l, comme le montrent les résultats expérimentaux. Le SO_2 en excès reste sous forme dissoute dans l'eau. La dismutation induit une forte réactivité des roches marquée par la dissolution des carbonates en réponse à la forte dissociation de l'acide sulfurique. Ainsi une très faible proportion de SO_2 dans l'eau peut entraîner la dissolution d'une grande quantité de carbonates. C'est ce qu'on observe dans l'expérience concernant le système calcite + SO_2 + eau salée. Alors qu'elle ne présente qu'un rapport massique SO_2 / roche de 0,3, 30% de la calcite sont dissous. En conséquence, les sulfates précipitent en partie sous forme d'anhydrite, minéral peu soluble. Ainsi la majeure partie du calcium libéré dans le milieu est incorporée à l'anhydrite. Dès que l'on atteint un rapport gaz / roche expérimental de 1, les carbonates de la roche sont complètement dissous. Ce ne sont pas les seuls minéraux altérés en présence de SO_2. Les argiles sont fortement altérées dès que la quantité de SO_2 devient conséquente : la plupart de ces phases minérales se dissolvent et la silice amorphe précipite, incorporant une partie de l'aluminium, du potassium et des sulfates en solutions. Ceci est dû à l'acidification brutale du milieu aqueux non tamponnée par les carbonates. Les pyrites ne font pas exception. Elles réagissent avec les sulfates pour former du soufre natif. Les transformations minéralogiques sont alors drastiques puisque tous les minéraux, excepté le quartz, sont dissous ou transformés. L'anhydrite dont le volume molaire est plus grand que celui de la calcite et plus faible que celui de la dolomite les remplace en majeure partie.

Quelle que soit la roche, 10 à 15% du SO_2 sont minéralisés dans les systèmes expérimentaux. Le reste correspond au dioxyde de soufre transformé en sulfates aqueux (40 à 60% du SO_2 initial), au soufre natif (20 à 40% du SO_2 initial) et au SO_2 résiduel (10 à 25% en cas d'excès avec la roche). En conditions de stockage, les volumes d'eau et de roche disponibles pourraient suffir pour neutraliser la totalité du dioxyde de soufre d'une part par solubilisation en sulfates et par minéralisation en anhydrite d'autre part. Cependant, chaque cas est unique, c'est pourquoi il sera difficile de conclure sans modélisation de la réactivité à plus grande échelle, en prenant en compte les phénomènes de transport.

L'échantillon de roche réservoir montre en conditions expérimentales un accroissement de plus de 30% de porosité. Si l'on prend en compte la porosité et la saturation en eau du

réservoir de Rousse, soit respectivement 3% et 40% (données TOTAL), cela revient à une variation de porosité proche de 1% (équivalent à un rapport gaz/ roche proche de 0,01). Cependant cette variation n'est valable qu'en état stationnaire, sans circulation de fluides. Aux alentours du puits, les fluides seraient sans cesse renouvelés lors de la phase d'injection, impliquant une variation de porosité plus grande. En outre, la dismutation du dioxyde de soufre n'est pas immédiate, comme ont pu le démontrer les simulations expérimentales. Conformément aux résultats obtenus par Xu et al., 2007 lors de leur simulation de la réactivité d'une roche silicoclastique en présence de CO_2 et SO_2, il est possible d'imaginer l'apparition de deux fronts : un front de déplacement mécanique du fluide (front A - Figure 133) suivi par un front de dismutation du dioxyde de soufre (front B - Figure 133). La Figure 133 présente une ébauche de réflexion sur le profil d'altération de la roche réservoir en 1D à un instant t de l'injection depuis le puits d'injection du gaz jusqu'à la zone du réservoir non encore atteinte par le gaz injecté. Entre les deux fronts, le pH de la phase aqueuse serait assez bas pour que tous les minéraux de la roche excepté le quartz soient altérés. On obtiendrait de l'anhydrite et de la silice amorphe accompagnées d'une forte création de porosité et d'une production de CO_2. En amont du premier front, la porosité créée serait plus ou moins compensée par l'apparition de l'anhydrite et contiendrait le soufre natif issu de la dismutation du dioxyde de soufre. En aval, le CO_2 produit par la dissolution des carbonates en amont des fronts de réactivité pourrait précipiter sous forme de carbonates ferrifères ou magnésiens, comme Xu et al., 2007 l'ont obtenu dans la zone périphérique du puits d'injection. La pyrite et les minéraux argileux pourraient commencer à se destabiliser. Les illites et interstratifiés débuteraient leur beidellitisation, comme on a pu l'observer dans les autres expériences, avec l'amorce de la chute du pH. Le front de dismutation du gaz (front B) peut rester immobile ou se déplacer. Dans ce dernier cas, il sera désolidarisé de l'évolution de l'anhydrite et du soufre natif qui resteront stables dans la roche dès leur apparition. Ainsi, une zone de forte porosité sera uniquement créée dans une zone restreinte autour du puits d'injection. Si la cinétique de dismutation est plus rapide que la vitesse de déplacement, il sera confondu avec le front de déplacement mécanique. Dans le cas contraire, il se déplacera plus lentement voire il reculera, impliquant la reminéralisation de la zone proche du puits.

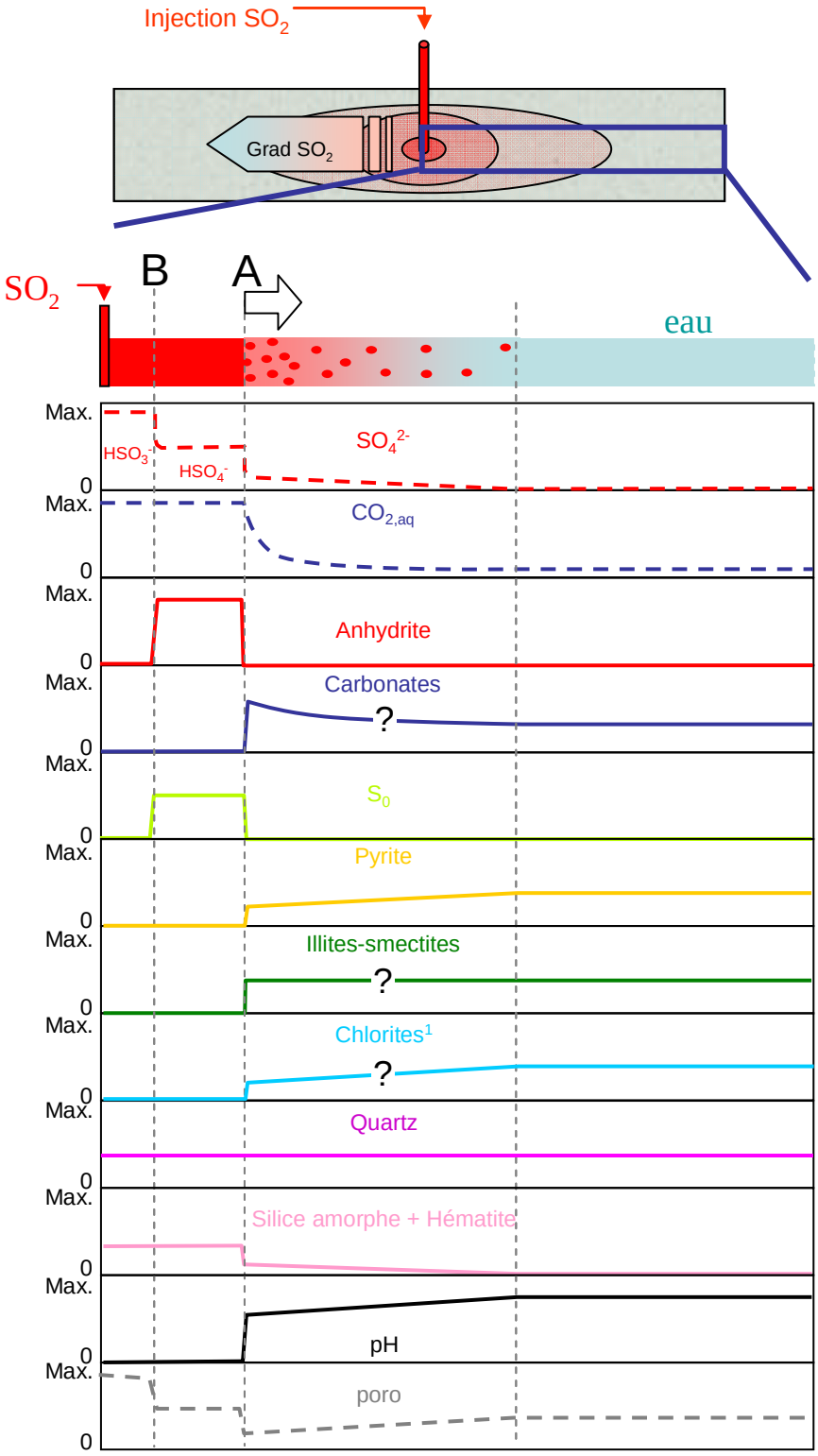


Figure 133 : Evolution schématique de la zone autour du puits d'injection saturée en eau pour les roches réservoir et couverture lors de l'injection de SO_2. Schéma conceptuel obtenu à partir de l'interprétation des résultats issu de la présente thèse et des travaux de Xu et al., 2007. Les courbes représentent l'évolution des gaz, des minéraux, du pH et de la porosité de façon conceptuelle depuis la zone d'injection (gauche) jusque dans la zone non perturbée (droite). (1) évolution des chlorites de la couverture. (Max.) quantité maximale.

La roche couverture pourrait présenter les mêmes types de front de réaction dans le cas où le gaz entrerait en contact avec elle. Cependant, les chlorites ferrifères (uniquement présentes dans la couverture) pourraient être progressivement dissoutes dès l'arrivée des premières molécules issues du gaz, et disparaître lors de l'arrivée du front A. L'anhydrite possède un volume molaire plus grand que celui de la calcite. Il est possible que la porosité créée par la dissolution de la roche soit rapidement colmatée par la précipitation de ce minéral. Cela ne reste néanmoins qu'une hypothèse, car ce processus est fonction de plusieurs paramètres comme le rapport des vitesses de dissolution de la calcite et de précipitation de l'anhydrite en conditions de fond ou encore le débit des fluides dans le milieu qui n'ont pas été regardés dans ce travail de thèse. Le plus sûr au vu de la forte réactivité du dioxyde de soufre reste de dimensionner le stockage de façon à ce que tout le SO_2 soit consommé et transformé en entités non réactives (anhydrite, ions SO_4^{2-}) avant que le gaz n'atteigne la couverture.

VI.2.6. Analyse comparative de la réactivité du CO_2 et des gaz annexes en tant que gaz purs

Le dioxyde de soufre présente une réactivité totale par dismutation tant qu'il n'est pas en excès par rapport à la phase aqueuse (voir ci-dessus). L'oxygène est par nature un oxydant puissant qui déstabilisera les minéraux sensibles à la fO_2 comme les porteurs de Fe^{2+} et de soufre. Ainsi le pourcentage de transformation des roches initiales pour ces gaz est relié aux rapports molaires gaz / roche et gaz /eau. On considérera cette relation linéaire. Afin de comparer les intensités respectives de l'action des gaz sur les roches naturelles on prendra des rapports molaires gaz / roche et gaz / eau constants et respectivement égaux à 1 et 5. Ainsi pour 100 mg de roche, on fait réagir 93 mg d'azote, 100 mg de NO, 150 mg de CO_2 et 210 mg de SO_2. On considérera que le pourcentage de transformation de roches varie linérairement avec le rapport molaire. Le Tableau 57 récapitule l'impact des différents gaz sur les assemblagees minéralogiques testés.

Gaz		N_2	CO_2	O_2	NO	SO_2
% dissolution carbonates non ferrifères		0%	<1%	<1%	15 à 20%	100%
Minéraux à fer et soufre réduit		0%	1 à 3%	100%	100%	100%
minéraux argileux	**couverture**	0%	P. c.	d. chl.	d. chl.	d : 90-100%
	réservoir	0%	Beid. p.	Beid. p.	Chl/beid.	d : 90-100%
Quartz		0%	<1%	<1%	<1%	<1%
Phases néoformées		-	Anh/Ba	Hm /Anh/Ba	Hm/Anh/Ba	Anh/ S_0/Ba
Réactivité du gaz		nulle	+	++	+++	+++++
Δ Porosité échantillon[1]	**couverture**	0%	<0.5%	<1%	10%	colmatée
	réservoir	0%	<0.5%	<1%	15%	>30%

Tableau 57 : Tableau comparatif de la réactivité des roches du site de stockage en conditions expérimentales face à chaque gaz pur étudié. (1) variation de la porosité évaluée pour les roches expérimentales pour un rapport gaz / roche égal à 1 et un rapport eau / roche égal à 5 dans les conditions de fond. Entité exprimée en valeur absolue (volume de vides final / roche final). La porosité initiale est inférieure à 0,3%. (Beid. p.) beidellitisation partielle des illites, (Chl/Beid) chloritisation / beidellitisation, (d.) dissolution, (d. chl.) dissolution des chlorites. Minéraux : (anh) anhydrite, (ba) barytine, (hm) hématite, (S_0) soufre natif.

On observe une altération croissante des roches en passant de l'azote au dioxyde de carbone, puis à l'oxygène, au monoxyde d'azote et en finissant par le dioxyde de soufre.

Dans le cas de l'azote, la réactivité qui a été observée dans les expériences correspond uniquement au rééquilibrage de la roche par rapport à la phase aqueuse. L'action du gaz est négligeable.

Le dioxyde de carbone a une légère influence sur la roche induisant une dissolution de moins de 1 mole % des carbonates et de 1 à 3 mole % des minéraux porteurs de Fe^{2+} et soufre (essentiellement pyrite et sidérite) et une précipitation d'anhydrite. En outre, il induit la transformation partielle des illites de la roche réservoir en beidellites. La porosité de l'échantillon évolue très peu.

L'oxygène oxyde la totalité des minéraux porteurs de Fe^{2+} et soufre (pyrite, sidérite, chlorites), induisant une acidification locale du fluide. Cette acidification implique la dissolution des carbonates et éventuellement l'altération des minéraux argileux comme les illites de la roche réservoir. Ces réactions induisent l'apparition d'anhydrite et d'hématite. La porosité finale des échantillons est proche de 1%.

Le monoxyde d'azote a beaucoup plus d'impact sur la roche que les trois premiers gaz : il oxyde la totalité des phases minérales porteuses de Fe^{2+} et soufre (pyrite, sidérite, chlorites) et induit une forte dissolution des carbonates (de 15 à 20 mole % des carbonates de chaque échantillon) et des minéraux argileux : les argiles de la roche réservoir sont beidellitisées et chloritisées, alors que les chlorites ferrifères de la couverture sont dissoutes. Il en résulte la précipitation d'hématite, anhydrite et barytine. Ces transformations induisent la formation de 10 à 15 % de porosité au sein des échantillons rocheux.

Enfin, le dioxyde de soufre est l'agent le plus réactif. Pour une proportion égale aux autres gaz, il dissout toutes les phases minérales initiales, excepté le quartz. Il en résulte la précipitation d'anhydrite et l'apparition de soufre natif. Les échantillons de roche sont détruits. En conditions de stockage, ces transformations induiraient l'apparition de plus de 1% de vide dans la roche réservoir (voir VI.2.5) alors que la porosité créée par la dissolution de la roche serait colmatée par l'anhydrite dans la roche de couverture. Ces hypothèses doivent être vérifiées par des modélisations de transport réactif.

Le dioxyde de soufre est le gaz de loin le plus réactif : pour une concentration molaire égale aux autres gaz, la roche est complètement dissoute, le quartz mis à part, alors que le plus réactif des autres gaz n'altère que 20 à 25% des roches initiales.

VI.3. Implications de l'injection d'un mélange de gaz sur les roches carbonatées d'un site de stockage : exemple du mélange de gaz CO_2 / N_2 / Ar / O_2 / SO_2

Alors que l'azote et l'argon n'ont aucune influence sur la chimie de la roche et que le CO_2 n'a qu'une action très limitée, le SO_2 et l'O_2 contrôlent la réactivité de la roche. Dans la majeure partie des expériences, le SO_2 est complètement oxydé par l'oxygène pour former de l'acide sulfurique. Ainsi ces deux gaz ont un comportement complémentaire vis-à-vis de la roche : tandis que les réactions d'oxydo-réduction sont contrôlées par l'oxygène, les réactions acido-basiques sont guidées par l'acide sulfurique nouvellement formé. Les mécanismes sont identiques à ce qui a été discuté pour le SO_2 pur et l'O_2 pur. L'oxygène oxyde tous les minéraux à Fe^{2+} et soufre comme les pyrites, les sidérites et chlorites de la couverture, qui se transforment en hématite pour partie par pseudomorphose et par précipitation sur tout l'échantillon. L'acide sulfurique dissout les carbonates (principalement la calcite) mais altère aussi les argiles.

Ainsi, dans la roche réservoir, la calcite d'éponte est totalement dissoute, créant une zone de vide entre les minéraux de matrice et les minéraux de fracture, partiellement colmatée par de la précipitation d'anhydrite. Les illites du réservoir sont de même partiellement beidellitisées sous l'effet de la chute de pH, tamponné plus lentement par la dolomite que par la calcite. Ainsi, la réactivité induit l'apparition d'une porosité discrète (1% à 2%) dans la roche réservoir au sein de la dolomite, limitée par la précipitation d'anhydrite.

Dans la roche de couverture, la calcite disparaît de la surface de l'échantillon, tandis que la dolomite est toujours présente. Le remplacement partiel de la calcite par l'anhydrite a tendance à colmater la porosité créée par l'acide sulfurique, pouvant préserver l'étanchéité de la roche de couverture.

Du point de vue des composés gazeux, la co-réactivité de l'oxygène et du dioxyde de soufre permet de neutraliser le SO_2 en sulfates sans créer de soufre natif risquant d'altérer l'injectivité (celui-ci possède une viscosité plus élevée que celle de l'eau dans les conditions de fond de puits). En outre, 50 à 85% du SO_2 initialement présent sont minéralisés sous forme d'anhydrite, assurant une stabilité optimale pour ce composé. Si une fraction d'oxygène doit rester en excès dans le réservoir, cela ne posera que peu de problème en cas de fuite. Il sera vite neutralisé lors de sa remontée par oxydation des phases minérales à éléments réduits. Néanmoins la dissolution des carbonates induit une production de CO_2 qui peut représenter une hausse de 1% de sa quantité initiale. L'oxydation du fer ne permettra pas à ce composé de reprécipiter sous forme de sidérite, comme le suggèrent les simulations numériques concernant le CO_2 pur.

VI.4. Recommandations dans le cas d'injection de CO_2 et de gaz annexes issus d'un procédé d'oxycombustion

Les paramètres essentiels à un bon stockage (Figure 134) vont du court terme (quelques mois à quelques années) au long terme (plusieurs centaines voire milliers d'années): l'injectivité, l'intégrité des roches de couverture, la neutralisation (transformation en espèces inertes vis-à-vis du site de stockage) des espèces gazeuses réactives et la minéralisation. L'injectivité représente le potentiel d'injection du gaz. Autrement dit, ce paramètre contrôle le débit et le volume d'injection. Elle est définie par un indice d'injectivité II :

$$II = \frac{Débit}{P_{injection} - P_{fond}} \equiv \frac{K.K_r}{\mu}$$ (CO$_2$GEONET, 2008)

Où K est la perméabilité absolue de la roche, Kr et µ sont respectivement la perméabilité relative et la viscosité du gaz. La perméabilité étant liée à la porosité, l'injectivité sera dépendante de ses variations lors de la réactivité des roches avec les gaz. Une baisse de l'injectivité se traduira par exemple par une baisse du débit d'injection due à un colmatage précoce de la zone proche du puits par précipitation minérale ou bouchage de la porosité par des fines issues de la dissolution partielle des minéraux. En cas de colmatage important, il pourra s'en suivre une surpression locale impliquant la fracturation de la roche, voire une impossibilité d'injecter. L'intégrité des roches et notamment de la roche couverture à court et long terme est le deuxième paramètre le plus important car il définit la stabilité et l'imperméabilité de la roche de couverture. L'intégrité peut être altérée par fracturation mécanique due à une surpression d'injection, par réactivité de la roche ou par le rejeu de failles préexistantes impliquant la formation de chemins préférentiels et enfin par perçage capillaire (Hildenbrand et al., 2004 ; Pironon et al., 2007) .

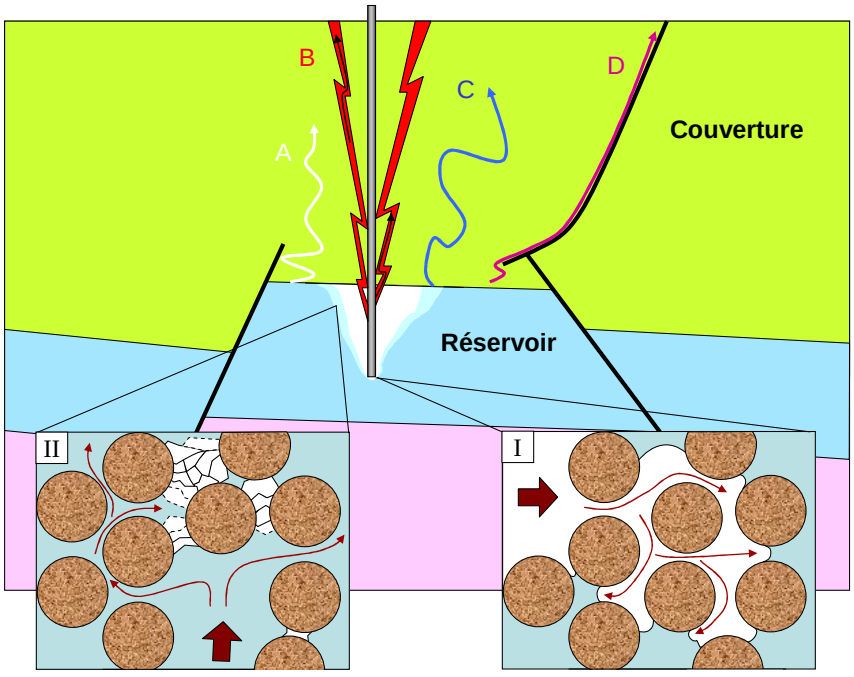


Figure 134 : Schéma représentatif des paramètres essentiels à un bon stockage (I, II) et des risques de fuite à éviter éviter (A, B, C, D). (I) Injectivité conservée au niveau du puits, (II) neutralisation du gaz et précipitation minérale dans les zones périphériques du stockage. (A) fuite par diffusion au travers de la roche de couverture, (B) fuites induite par fracturation de la roche, due à une surpression lors de l'injection, (C) fuite par création de chemins préférentiels par réactivité des roches, (D) fuites par une zone de faille préexistante (d'après GIEC, 2005).

Ce travail montre que les gaz annexes peuvent être très réactifs, même en petite proportion. Il est donc préconisé en premier lieu d'optimiser les fractions injectées afin d'obtenir une neutralisation chimique naturelle maximale de ces composés au sein des roches et fluides du site d'accueil. Ce mécanisme peut impliquer une minéralisation totale ou partielle du gaz, définissant le stade ultime de la stabilité d'un stockage selon la classification de Hitchon, 1996 (Figure 9 et Figure 135). Cette optimisation passera par un design des quantités et des débits de gaz injecté, de façon à limiter au maximum les impacts sur le site de stockage et les formations voisines et ne pourra être efficace qu'après une analyse de l'impact de ces gaz à l'échelle du site de stockage, au travers de modélisations de transport réactif basées sur des résultats expérimentaux solides.

Dans le cas de certains gaz annexes, comme les oxydes de soufre et d'azote ou encore l'oxygène, même si le CO_2 est le gaz majoritaire, il ne représente plus le principal vecteur de réactivité chimique de l'encaissant. Dans beaucoup de cas, il n'aura qu'un effet secondaire voire négligeable sur la réactivité et donc l'injectivité en présence de ces entités annexes, comme l'ont montré les expériences avec le mélange de gaz. Il est donc important de bien prendre en compte la composition du gaz devant être injecté afin de designer les études préliminaires à la phase d'injection, contrairement à la plupart des études actuelles qui sont basées sur une injection de CO_2 pur.

Une première approche pour essayer de réfléchir sur la stabilité d'un stockage en présence de ces gaz réactifs a été basée sur une réévaluation du diagramme de Hitchon pour chaque type de composé étudié dans ce travail de thèse : la Figure 135 présente une version adaptée à la présence d'oxygène, monoxyde d'azote et dioxyde de soufre en quantités non négligeables dans un stockage. Il est évident que ces diagrammes en l'état ne sont pas suffisants pour conclure sur la stabilité ou non de tous les stockages, mais permettent de comprendre les points clé de chaque type de composant qu'il faudra essayer d'optimiser. Il faudra pour chaque site de stockage définir un nouveau diagramme en tenant compte de tous les paramètres du site d'injection (composants du gaz injecté et de leur proportion respective, types de roches, épaisseurs et paramètres pétrophysiques ; profondeur, pression et température de confinement, fluides, etc ...).

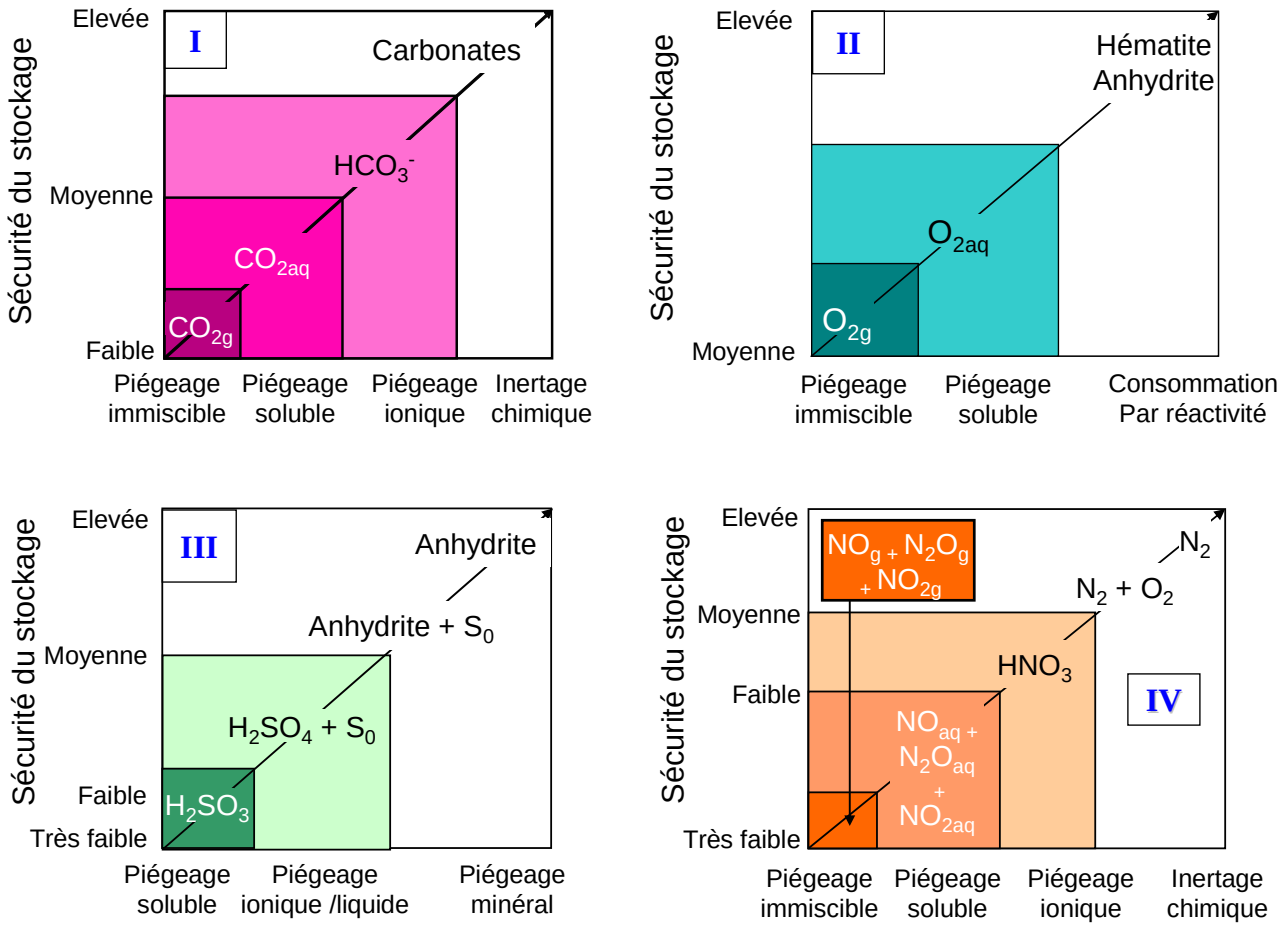


Figure 135 : Diagrammes de Hitchon (1996) pour le CO_2 (I) et adaptés pour les gaz annexes réactifs. (II) diagramme de l'oxygène, (III) diagramme du dioxyde de soufre, (IV) diagramme du monoxyde d'azote. Ces diagrammes sont valables pour des quantités importantes de composés injectés, et ne présentent qu'une première réflexion sur la stabilité de tels stockages de gaz.

VI.4.1.Oxygène

L'oxygène en tant que gaz annexe ne présente pas de risque majeur, à part sa réactivité avec les minéraux à éléments réduits comme le fer et le soufre qu'il va oxyder. Or, on a vu que ces réactions pourraient légèrement augmenter la porosité de la roche (+ 1% dans les conditions expérimentales - Tableau 57) pouvant améliorer l'injectivité et le volume de CO_2 stocké. Cependant, il risque de limiter la minéralisation du CO_2, le fer étant immobilisé sous forme d'hématite et une partie du calcium issu de la réactivité des carbonates précipitant sous forme d'anhydrite (Figure 135-II). En conséquence, le dioxyde de carbone ne pourrait être minéralisé qu'en dehors d'une zone où l'oxygène est présent ou si d'autres cations étaient disponibles (Mg^{2+}, ...). La proportion maximale d'oxygène autorisée dans le gaz d'injection pourra être estimée à partir de la quantité totale de gaz que l'on veut injecter et de la

proportion moyenne des roches en minéraux à fer et soufre réduits. Si ce gaz est en excès par rapport à ces minéraux, il est possible que le CO_2 reste majoritairement stocké sous forme libre et dissoute (Figure 135-I) car le calcium et le fer seront immobilisés dans d'autres phases minéralogiques.

VI.4.2. Dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre est un gaz très réactif et nocif pour tout écosystème. Lorsqu'il est injecté en profondeur, il peut résider sous différentes formes de stockage (Figure 135-III) : le premier type correspond à l'acide sulfonique dissous en phase aqueuse. Il représente un stockage faible car il pourrait se dissocier de l'eau et dégazer sous forme de dioxyde de soufre en cas d'une chute de la pression fluide. Ce type de stockage est néanmoins minoritaire par rapport aux autres types lorsque le SO_2 est associé au CO_2, comme l'ont montré les différentes simulations numériques et expérimentales. La forme la plus courante sera l'association acide sulfurique + soufre natif après dismutation du SO_2. Ces formes présentent l'avantage d'être irréversibles dans les conditions de stockage. L'acide sulfurique quant à lui est très réactif et s'attaquera aux phases minéralogiques présentes telles que les carbonates ou les minéraux argileux. Les pyrites seront altérées par oxydation du soufre. Ainsi, la zone impactée par l'acide sulfurique subira une augmentation de porosité pouvant être importante : Xu et al., 2007 donnent une hausse de de 40 % de la porosité initiale (passage de 0,3 à 0,43) après 100 ans dans les 200 m autour du puits d'injection pour une composition de fluide contenant seulement 3 pds% de SO_2. Ainsi, dans une roche carbonatée plus sujette aux variations de pH, on peut s'attendre à des variations encore plus fortes. Le soufre natif peut lui-même poser des problèmes car il est liquide dans les conditions de stockage étudiées. Il sera donc libre de se déplacer et pourra réagir avec les roches. Cette forme peut être évitée si de l'oxygène est injecté avec le SO_2 en proportions stoechiométriques ou en excès, comme pour le mélange de gaz utilisé lors des simulations expérimentales. Le SO_2 sera directement oxydé en acide sulfurique par l'oxygène. La dissolution des carbonates va libérer du calcium et permettre de minéraliser la majorité de l'acide sulfurique en anhydrite. Cette minéralisation devrait permettre de stabiliser définitivement une grande partie du dioxyde de soufre sous forme minérale. Cependant elle devrait présenter des effets sur la roche en fonction du type de carbonate. En effet, si la roche est majoritairement calcitique, l'anhydrite risquerait de boucher précocement la porosité, ayant un volume molaire plus grand que la calcite. Ce point est positif pour une roche couverture mais pas pour une roche réservoir. Dans ce dernier cas,

l’injectivité pourrait être affectée et rendre difficile voire impossible l’utilisation du puits d’injection. Le SO_2 ne devrait donc pas être associé au CO_2. Au contraire, si la roche est majoritairement dolomitique, la porosité serait accrue car la dolomite possède un volume molaire plus grand que l’anhydrite. Ceci est à éviter dans le cas où ce type de faciès correspondrait à la roche couverture.

Si l'on considère les résultats de Xu et al., 2007 pour une roche carbonatée et qu'on les extrapole à nos carbonates, le dioxyde de carbone pourra potentiellement précipiter dans une zone périphérique, non affectée par le dioxyde de soufre ou l’acide sulfurique, si les cations solubilisés dans la zone de réactivité y diffusent. La proportion de dioxyde de soufre incluse dans le gaz doit être estimée en fonction de la quantité de gaz injecté, de la porosité et de la vitesse d’écoulement au sein de la roche de réservoir, afin d'optimiser la zone de réactivité en fonction du site de stockage et des implication attendues sur les roches présentes, et ainsi limiter les risques.

VI.4.3. Monoxyde d’azote

Le monoxyde d’azote pose de nombreux problèmes : tout d’abord, il ne possède pas de forme minérale stable en conditions de stockage (Figure 135-IV). Il sera donc impossible de le neutraliser définitivement par minéralisation dans le site de stockage. Ensuite, il possède une forte réactivité vis-à-vis des roches en présence d’une phase aqueuse et une réactivité intrinsèque complexe en présence ou non d’eau. Cette dernière réactivité donne naissance à de multiples composés aqueux et gazeux (NO_2, N_2O, azote, oxygène, acide nitrique, ammonium) dont les équilibres et la cinétique de formation sont actuellement inconnus. Certains de ces composés sont eux-mêmes réactifs et nocifs pour les écosystèmes en surface (N_2O, NO_2). Leur décomposition en espèces inertes ou peu nocives comme l’azote et l’oxygène doit être étudiée mais semble seulement partielle. La méconnaissance du système NO-H_2O-sels en domaines profonds nécessite d’intensifier les études et d’acquérir de nouvelles données thermodynamiques

Ce travail montre que la présence de gaz annexes dans le CO_2 injecté risque d'impliquer des modifications en profondeur non négligeables. Il est donc désormais plus qu'essentiel de les prendre en compte dans toutes les futures études préliminaires de captage et stockage géologique du CO_2.

VII. Conclusion et perspectives

Ce travail expérimental a permis de mettre en évidence les principaux mécanismes de réactivité des roches carbonatées en présence de gaz annexes en milieu aqueux et ainsi de présenter une première réflexion sur les implications de leur présence sur un site de stockage en réservoir carbonaté. Ce travail a permis d'obtenir de nombreuses données jusqu'alors inconnue, mais mérite d'être complété pour établir dans le futur un cahier des charges mettant en parallèle les impuretés "admissibles" par la formation géologique et les coûts et limites de la séparation lors du captage du CO_2.

VII.1. Réactivité expérimentale

L'objectif de la thèse était double : ce travail devait développer une approche expérimentale sur la réactivité chimique des roches carbonatées de réservoir et couverture en conditions de stockage et en présence d'eau et de différents composants purs (CO_2 et principaux gaz annexes potentiellement associés au CO_2 lors d'un stockage géologique) ainsi que d'un mélange à dominante CO_2.

Dans un premier temps, les roches ont été caractérisées avec précision, afin de définir les principaux assemblages, leur composition et leur organisation au sein de chaque faciès. Les simulations expérimentales de la réactivité des minéraux ont été menées sur ces échantillons naturels ainsi que sur des échantillons synthétiques censés représenter les phases minéralogiques majeures des roches du site de stockage. Les conditions expérimentales ont été choisies en fonction de conditions de fond de puits du site de Rousse après injection du CO_2 utilisé pour la phase pilote, soit 150°C et 100 bar. Les simulations expérimentales ont chacune duré un mois. Cette durée est un bon compromis entre les obligations de laboratoire, la durée de la thèse et les cinétiques attendues.

Pour l'expérience en présence de CO_2 pur, les résultats obtenus ne montrent de manière générale pas de dissolution significative des roches due à l'action du CO_2 dans les conditions expérimentales. Les phénomènes de dissolution des carbonates n'excèdent en général pas 1%. Les illites du réservoir sont partiellement beidellitisées alors que les argiles de la couverture sont préservées dans leur ensemble. Néanmoins, une réactivité locale plus intense a été observée dans la roche de réservoir sur une zone où les pyrites étaient initialement concentrées, mettant en jeu plusieurs mécanismes dont la précipitation d'anhydrite et de

minéraux riches en fer (oxydes de fer ou sidérite). Ceci montre l'importance de la prise en compte des hétérogénéités des roches. Des amas minéralogiques locaux peuvent être déstabilisés et impacter la matière rocheuse environnante.

Le monoxyde d'azote s'est dismuté en N_2O, NO_2 et HNO_3 aqueux. La forte présence d'acide nitrique dans la phase aqueuse a induit une oxydation poussée de tous les minéraux porteurs de fer et soufre (pyrite, sidérite et chlorites de la couverture) et la précipitation d'hématite et d'anhydrite. 10 à 20% des carbonates sont dissous quelle que soit l'échantillon utilisé. Les argiles de la roche de réservoir ont fortement évolué : les interstratifiés illite-smectite sont chloritisés, tandis que les illites sont beidellitisées. Toutes ces transformations impliquent l'apparition d'une porosité représentant entre 10 et 20% du volume final de l'échantillon utilisé. Le gaz initial n'est pas intégré dans des phases minérales et n'est pas complètement inerté : au moins la moitié du gaz initialement présent est encore sous forme de dioxyde d'azote et protoxyde d'azote en fin d'expérience. Cette réactivité est à évaluer à l'échelle du réservoir en termes de cinétique, rapports eau / roche et transport réactif.

Le dioxyde de soufre s'est dismuté en acide sulfurique et soufre natif, induisant une chute brutale du pH. Tous les minéraux excepté le quartz sont dissous et transformés en anhydrite et silice amorphe, ce qui crée un réarrangement total de la roche initiale. Le gaz est quasi-complètement minéralisé en anhydrite, sulfates et soufre natif dans les conditions de l'expérience (1 mois, rapports gaz /eau de 5 et eau / roche de 1).

Concernant l'expérimentation en présence d'un mélange de gaz, les résultats obtenus montrent l'oxydation des pyrites ainsi que des chlorites et sidérites de la roche couverture. Les carbonates sont fortement altérés : dans la roche réservoir la calcite d'éponte disparaît et la dolomite est partiellement dissoute (autour de 5%) ; dans la roche couverture, 10% de la calcite est altérée. Parallèlement, l'anhydrite et l'hématite précipitent respectivement dans les zones initialement riches en calcite et en minéraux ferrifères. Les minéraux argileux ont de même réagi : les illites de la roche réservoir sont partiellement beidellitisées, alors que les chlorites de la couverture sont partiellement dissoutes. Ces transformations sont dues à la co-réactivité des gaz annexes associés au CO_2 dans le mélange. Le dioxyde de soufre est totalement oxydé en acide sulfurique par l'oxygène. Ce dernier en excès par rapport au SO_2 est responsable de l'oxydation des pyrites, sidérites et chlorites des roches. Ainsi, le SO_2 est inerté et stabilisé sous forme de sulfates aqueux et anhydrite. La réactivité induit la libération de CO_2 représentant une hausse d'environ 5% de la quantité initiale. Ainsi le dioxyde de carbone n'entre dans les processus de réactivité qu'en tant que produit de réaction. Il n'a

aucune influence sur la roche, dont la réactivité est contrôlée par le dioxyde de soufre et l'oxygène.

L'exemple du mélange de gaz montre qu'une petite fraction de gaz réactifs associés au CO_2 peut radicalement changer les processus de réactivité des roches. Les gaz annexes induisent des déséquilibres non négligeables au sein de la minéralogie des roches, induisant des dissolutions ou des transformations dans toutes les catégories minérales, excepté le quartz. Toutefois le mélange d'O_2 et de SO_2 permet l'inertage de ce dernier sous la forme d'ions sulfates.

VII.2. Implications pour les roches du site de stockage

Un bon stockage doit respecter plusieurs critères à court comme à long terme. Tout d'abord, l'injectivité au sein de la roche de réservoir doit être conservée durant la phase d'injection du gaz. On a vu que les réactions sont pour la plupart rapides et qu'elles peuvent induire une augmentation comme une baisse de la porosité. Ainsi la présence de dioxyde de soufre en faible proportion pourrait fortement diminuer la pororsité des fractures de la roche réservoir où la calcite d'éponte est présente, celle-ci réagissant plus vite que la dolomite. Ceci pourrait induire des difficultés d'injection. A l'inverse, les autres types de gaz annexes réactifs auront plutôt tendance à augmenter l'injectivité en augmentant la porosité par dissolution et précipitation de phases minéralogiques ayant un volume molaire plus petit que les minéraux initialement présents.

Les roches doivent pouvoir conserver leur intégrité. Autrement dit, l'altération subie ne doit pas engendrer de trop fort changements au sein de la roche afin d'éviter la création de zones de fuites. On a vu que le CO_2 a peu d'impact sur les roches, qui conservent leur intégrité chimique et pétrophysique. Néanmoins, les résultats sont basés sur un mois et doivent être regardés sur une plus longue période, notamment pour les minéraux argileux de la roche de couverture. La présence de gaz annexes a une plus grande influence sur la minéralogie des roches. Ainsi, le NO a tendance à altérer les roches carbonatées et notamment la calcite, ce qui pourrait induire la dissolution de la calcite d'éponte séparant matrice et fracture au sein de la roche de réservoir et créant ainsi des zones de fragilité, pouvant réactiver des rejeux tectoniques. Si ce gaz finit par se concentrer dans une zone du réservoir ou à la limite réservoir / couverture par différence de densité par exemple, il risque d'entraîner des réactivités importantes pouvant induire l'apparition de zones de vide importantes susceptibles de changer les propriétés rhéologiques des roches.

C’est pourquoi il est important de discuter de la façon dont ces gaz pourraient être inertés dans le milieux poreux. Le dioxyde de soufre ne posera pas de problèmes de ce point de vue puisqu’il sera transformé en sulfates ainsi qu’en soufre natif s’il est le seul gaz possédant une action sur le rédox du système. Au vu des proportions de dioxyde de soufre potentiellement présent dans le gaz injecté et de sa vitesse de réaction (inférieure à un mois), il est fort probable qu’il se sera entièrement transformé de façon irréversible en sulfates avant de pouvoir se concentrer. Ce n’est pas le cas du monoxyde d’azote qui en réagissant ne se minéralise pas et donne des gaz tout aussi dangereux que lui : dioxyde d’azote et protoxyde d’azote. Leur réactivité sur des durées longues est méconnue, mais il est possible qu’ils finissent par se transformer en azote et oxygène. En outre, leur réactivité avec les autres gaz annexes est incertaine et mérite d’être étudiée.

Un dernier point essentiel à un bon stockage concerne la minéralisation des composés gazeux, assurant un stockage pérenne. On a vu que dans le cas du dioxyde de soufre, sa minéralisation est assurée par l’anhydrite et le soufre natif. La proportion minéralisée en anhydrite dépend de la présence ou non d’oxygène et du rapport gaz / roche. Ainsi elle est comprise entre 30 et 90% dans les conditions expérimentales (SO_2 pur et mélange de gaz). Le soufre natif, visqueux dans les conditions de fond cristallisera avec la baisse de la température et n’atteindra jamais la surface. L’oxygène étant très réactif, il sera vite consommé au vu du volume de roche présente dans le réservoir et donc à la quantité totale de pyrite. Le NO ne sera pas minéralisé. Sa forme de stockage la plus stable sera donc N_2. Le CO_2 présente une minéralisation très hypothétique. La seule forme semblant stable correspond à la sidérite. Celle-ci ne pourra précipiter que dans des conditions de pH et rédox bien spécifiques. On devra pour cela éviter que l’oxygène oxyde le fer présent en phase aqueuse sous forme d’hématite, en l’injectant par exemple en quantités telles qu’il réagira entièrement avec le SO_2 plutôt qu’avec les pyrites et autres minéraux à fer réduit.

VII.3. Perspectives

Les différentes simulations expérimentales ont permis de mettre en évidence les différents mécanismes réactionnels ainsi que les principales implications sur un site de stockage. Cependant le changement d'échelle reste un problème à résoudre afin de pouvoir appliquer de façon précise les résultats expérimentaux au réservoir complet. Les expériences pourront pour cela être extrapolées dans des simulations numériques en conditions de stockage dans les roches en prenant en compte les différents faciès minéralogiques, la porosité et surtout les différents mécanismes de transport du gaz (diffusion, advection) ainsi que la cinétique de réaction des minéraux. Cependant les simulations expérimentales restent essentielles pour comprendre les mécanismes de réactivité et caler les simulations numériques. De nouvelles expérimentations devront concerner la réactivité du monoxyde d'azote en présence de différents gaz (O_2, SO_2,…) dans des mélanges gazeux binaires puis dans des mélanges multi-composants en présence ou non de roches. En effet, l'ajout du monoxyde d'azote risque de fortement compliquer le système. Sa réactivité avec l'oxygène et le dioxyde de soufre n'est pas connue. Des compétitions pourraient se créer entre SO_2 et NO pour la disponibilité de l'oxygène, les deux composés présentant des formes oxydées stables dans les conditions expérimentales (sulfates pour le SO_2 et nitrates pour le monoxyde d'azote). En outre, il est fort probable que ces deux composants réagissent ensemble pour donner de nouveaux composés. Ainsi on risque de voir apparaitre de multiples composants aqueux et gazeux ainsi que le soufre natif. Les implications d'un tel mélange doivent être simulées expérimentalement afin de comprendre les mécanismes en jeu. Néanmoins un mélange regroupant à la fois O_2, NO et SO_2 sera difficile à trouver car jugé trop instable par les fournisseurs de gaz. En outre, les données thermodynamiques de certains de ces composants (par exemple NO) ainsi que celles de leurs produits de réaction (par exemple N_2O, NO_2) en phase aqueuse devront être définies afin de pouvoir les insérer dans les modèles numériques.

Le travail effectué durant la thèse n'a concerné que des roches carbonatées saturées en eau. Cependant, certains réservoirs ne possèdent qu'une fraction limitée d'eau et lors de l'injection du gaz, la zone autour du puits risque de s'assécher, l'eau étant chassée par le gaz. L'influence de la proportion en eau doit donc être analysée. Aucun modèle numérique n'est capable de prédire la réactivité d'une roche sans phase aqueuse. Les expérimentations sont donc inévitables pour comprendre les mécanismes de réactivité : actuellement, plusieurs ont été lancées sur la roche réservoir et couverture en milieu anhydre. De même, ces études

expérimentales en présence d’eau ou non devront être étendues à d’autres types de faciès rocheux, comme les roches silicoclastiques, afin de couvrir la plus grande gamme de types de réservoirs à travers le monde.

Enfin, l’étude de la réactivité du site de stockage n’est pas complète sans prendre en compte les ciments et aciers composants les puits d’injection. L’étude de leur réactivité avec ou sans eau en présence des différents gaz étudiés durant la thèse est prévue comme suite logique de ce travail.

Bibliographie générale

Abu-Arabi, M. K., A. M. Al-Jarrah, et al. (2001). "Physical Solubility and Diffusivity of CO2 in Aqueous Diethanolamine Solutions." J. Chem. Eng. Data 46(3): 516-521.

Allam R. J., Spilsbury C. G. (1992). A study of the extraction of CO_2 from the flue gas of a 500 MW pulverised coal fired boiler. Energy Conversion and Management, vol. 33, no 5-8, pp 373 – 378.

Amann, J.-M. (2007). Etude de procedes de captage du CO_2 dans les centrales thermiques. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Paris. 189p.

Anderson, C. J., R. A. Keeler, et al. (1962). "Solubility of Krypton and Oxygen in Water and Aqueous Uranyl Sulphate Solutions at Elevated Temperatures." J. Chem. Eng. Data **7**(2): 290-294.

Andersson K., Maksinen P.(2002). Chalmers – Process evaluation of CO_2 free combustion in an O_2/CO_2 power plant, Master thesis.

Andersson K., Johnsson F., Strömberg L.(2003) An 865 MWe lignite-fired power plant with CO_2 capture – a technical feasibility study, VGB Conference "Power Plants in Competition – Technology", Operation and Environment, Cologne, mars 2003.

Azar, C., Lindgren, K., Larson, E., Möllersten, K. (2006). Carbon capture and storage from fossil fuels and biomass - Costs and potential role in stabilizing the atmosphere. Climatic Change, 74 (1-3), pp. 47-79.

Bachu, S. (2000). Sequestration of CO_2 in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change. Energy Conversion and Management 41(9): 953-970.

Bachu, S., W. D. Gunter and E. H. Perkins (1994). Aquifer disposal of CO_2 : Hydrodynamic and mineral trapping. Energy Conversion and Management 35(4) pp. 269-279.

Baines, S. J. and R. H. Worden (2004). The long-term fate of CO_2 in the subsurface: Natural analogues for CO_2 storage. Geological Society Special Publication, pp. 59-85.

Bakker, R. J. (1999). "Adaptation of the Bowers and Helgeson (1983) equation of state to the H2O-CO2-CH4-N2-NaCl system." Chemical Geology 154(1-4): 225-236.

Bakker RJ (2001) FLUIDS: new software package to handle microthermometric data and to calculate isochores. XVI ECROFI European Current Research on Fluid Inclusions, Porto 2001, Abstracts (eds. F. Noronha, A. Doria, A. Guedes) Faculdade de Ciencias do Porto, Departamiento de Geologia, Memoria 7, 23-25.

Bakker R.J., (2003). "Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties." Chemical Geology vol.194: pp 3-23.

Baklid, A., R. Korbol and G. Owren (1996). Sleipner Vest CO_2 disposal, CO_2 injection into a shallow underground aquifer. Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, CO, USA.

Ballentine, C. J. (2007). Geochemistry: Earth holds its breath. Nature 449(7160), pp. 294-296.

Bamberger, A., G. Sieder and G. Maurer (2000). High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. Journal of Supercritical Fluids 17(2) pp. 97-110.

Barker, E. F. (1932). Raman lines and infra-red bands in nitrous oxide. Nature 129 (3247)pp. 132-133.

Battino, R. (1984). The Ostwald coefficient of gas solubility. Fluid Phase Equilibria 15(3) pp. 231-240.

Bertier, P., R. Swennen, B. Laenen, D. Lagrou and R. Dreesen (2006). Experimental identification of CO_2-water-rock interactions caused by sequestration of CO_2 in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). Journal of Geochemical Exploration 89(1-3 SPEC. ISS.), pp. 10-14.

Bertier, P., R. Swennen, D. Lagrou, B. Laenen and R. Kemps (2008). "Palaeo-climate controlled diagenesis of the Westphalian C & D fluvial sandstones in the Campine Basin (north-east Belgium)." Sedimentology 55(5): 1375-1417.

Beuschlein, W. L. and L. O. Simenson (1940). "Solubility of Sulfur Dioxide in Water." J. Am. Chem. Soc. **62**(3): 610-612.

Biteau, J. J., A. Le Marrec, M. Le Vot and J. M. Masset (2006). "The Aquitaine Basin." Petroleum Geoscience 12(3): 247-273.

Bodnar RJ (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H2O-NaCl solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683-684.

Bockris J.O'm. and Reddy A.K.N. (1970). Modern Electrochemistry. London, MacDonald.

Bondarenko, G.V., Gorbaty, Yu.E. (1997). In situ Raman spectroscopic study of sulfur-saturated water at 1000 bar between 200 and 500°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (7), pp. 1413-1420.

Bolland O, Undrum H. (2003). A novel methodology for comparing CO_2 capture options for natural gas-fired combined cycle plants. Advances in Environmental Research, 7, pp. 901-911.

Bourrouilh, R., J. P. Richert and G. Zolnai (1995). "The north Pyrenean Aquitaine Basin, France: evolution and hydrocarbons." American Association of Petroleum Geologists Bulletin 79(6): 831-853.

BRGM, ELF-RAP, ESSO-REP & SNPA 1974. Géologie du bassin d'Aquitaine. Bureau de recherches géologiques et minières.

Briones, J. A., J. C. Mullins, M. C. Thies and B. U. Kim (1987). Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria 36(C) pp. 235-246.

Burkhard D.J.M. et Ulmer G.C. (1995). Kinetics and equilibria of redox systems at temperatures as low as 300°C. Geochimica Cosmochimica Acta 59, p1699-1714.

Byerley, J. J., G. L. Rempel, et al. (1980). "Solubility of sulfur dioxide in water-acetonitrile solutions." J. Chem. Eng. Data **25**(1): 55-56. Carroll, J. J. (1999). Phase equilibria relevant to Acid Gas injection. CGPA/CGPSA 2nd Quarterly Meeting. Calgary, Alberta, Gas Liquids Engineering Ltd.

Carignan, J. (2001). "Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH." Geostandards Newsletter 25(2-3): 187-198.

Carroll, S. A. and K. G. Knauss (2005). Dependence of labradorite dissolution kinetics on $CO_{2(aq)}$, Al(aq), and temperature. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 213-225.

Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology, 78 (3-4), pp. 269-282.

Christensen, T. S. and I. I. Primdahl (1994). Improve syngas production using autothermal reforming. Hydrocarbon Processing 73(3).

Clochiatti, R., Massare, D., Jehanno, C. (1981). Origine hydrothermale des olivines gemmes de l'ile de Zabargad (St Johns) Mer Rouge, par l'étude de leurs inclusions. Bulletin de Mineralogie, 104 (4), p. 360.

Conrad, F. H. and W. L. Beuschlein (1934). "Some Equilibrium Relations in the System Calcium Oxide--Sulfur Dioxide--Water (Acid Region) at Pressures below Atmospheric." J. Am. Chem. Soc. **56**(12), pp. 2554-2562.

Cook P.J., Rigg A., Bradshaw J. (2000). Putting it back where it came from: is geological disposal of carbon dioxide an option forAustralia?. APPEA Journal S11/1, pp. 1-13.

CO_2GEONET Réseau d'excellence européen mis en place par la commission européenne (2008). "Que signifie vraiment le stockage du CO_2 ?" 19 pages.

Crovetto, R., R. Fernandez-Prini and M. L. Japas (1982). Solubilities of inert gases and methane in H_2O and in D_2O in the temperature range of 300 to 600 K. The Journal of Chemical Physics 76(2) pp. 1077-1086.

Culberson O.L., McKetta J.J., (1951). Phase equilibria in hydrocarbon-water systems. Part III: The solubility of methane in water at pressures to 1000 psia. Petroleum Transaction AIME 192 (3), pp. 223-226

Dake, S. B. and R. V. Chaudhari (1985). "Solubility of CO in aqueous mixtures of methanol, acetic acid, ethanol, and propionic acid." Journal of Chemical and Engineering Data **30**(4): 400-403.

Darimont, A., Coipel, J. (1982). Dispersion des températures d'homogénéisation des inclusions aqueuses - Ébullition ou division par étranglement. Chemical Geology, 37 (1-2), pp. 151-163.

Darimont, A. (1986). "Les inclusions fluides de quartz filoniens d'Ardenne." Annales de la Societe Geologique de Belgique 109(2): 587-601.

Davison J. (2007). Performance and costs of power plants with capture and storage of CO_2. Energy 32, pp. 1163-1176.

De Chevilly, F., G. Colo, G. Henry, A. Nicolai, J. Quoix and E. Winnock (1969). "Meillon-Rousse natural gas field and stratigraphic deep structure of Pau anticline, (le champ de gaz de Meillon-Rousse et la structure profonde de l'anticlinal de Pau) france sud-ouest." Inst Francais du Petrole et Annales des Combustibles Liquides-Rev **24**(5): 564-578.

Descamps C., Bouallou C., Kanniche M., (2007). Efficiency of an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant including CO_2 removal, Energy, doi:10.1016/j.energy.2007.07.013.

Dhima, A., J. C. De Hemptinne, et al. (1998). "Solubility of light hydrocarbons and their mixtures in pure water under high pressure." Fluid Phase Equilibria **145**(1): 129-150.

Dillon D. J., Pansesar, R. S., Wall R. A., Allam R. J. V. White, Gibbins J., Haines M. R. (2004). Oxy-combustion processes for CO2 capture from advanced supercritical PF and NGCC powerplant. 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Canada, 5-9, septembre 2004.

Dohrn, R., A. P. Bünz, F. Devlieghere and D. Thelen (1993). Experimental measurements of phase equilibria for ternary and quaternary systems of glucose, water, CO_2 and ethanol with a novel apparatus. Fluid Phase Equilibria 83(C) pp. 149-158.

Drummond, S.E. (1981). Boiling and Mixing of Hydrothermal Fluids: Chemical Effects on Mineral Precipitation. Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, Pa.

D'Souza, R., J. R. Patrick and A. S. Teja (1988). High pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems. Canadian Journal of Chemical Engineering 66(2) pp. 319-323.

Duan, Z., N. Møller and J. H. Weare (2000). "Accurate prediction of the thermodynamic properties of fluids in the system H2O-CO2-CH4-N2 up to 2000 K and 100 kbar from a corresponding states/one fluid equation of state." Geochimica et Cosmochimica Acta 64(6): 1069-1075.

Duan ZH., Sun R., Zhu C. and Liu R. (2006) An accurate model for the calculation of H2S solubility in pure water and brine. To be published by Chemical Geology.

Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J.-M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., Poty, B. (1988). Radiolysis evidenced by H_2-O_2 and H_2-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52 (5), pp. 1155-1167.

Dubessy, J., B. Poty and C. Ramboz (1989). "Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions." European Journal of Mineralogy 1(4): 517-534.

Dubessy, J., T. Lhomme, M. C. Boiron and F. Rull (2002). "Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: Application to fluid inclusions." Applied Spectroscopy 56(1): 99-106.

Dubessy, J., A. Tarantola and J. Sterpenich (2005). Modelling of liquid-vapour equilibria in the H_2O-CO_2-NaCl and H_2O-H_2S-NaCl systems to 270°C. Oil and Gas Science and Technology 60(2) pp. 339-355.

Eberhart J. P. (1976). Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides.

Ehrenberg, S. N. and P. H. Nadeau (1989). "Formation of diagenetic illite in sandstones of the Garn Formation, Haltenbanken area, mid-Norwegian continental shelf." Clay Minerals 24(2): 233-253.

Ennis-King, J. and L. Paterson (2005). Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline formations. SPE Journal 10(3), pp. 349-356.

Eslinger, E. and D. Peaver (1988). "Clay minerals for petroleum geologists and engineers." Clay minerals for petroleum geologists and engineers.

Fluteau F., (2003). Earth dynamics and climate changes. C. R. Géoscience, 335 (1), pp. 157-174.

Freyer, D., Voigt, W. (2003). Crystallization and Phase Stability of CaSO4 and CaSO4 - Based Salts. Monatshefte fur Chemie, 134 (5), pp. 693-719.

Gao, J., D. Q. Zheng, et al. (1997). "Solubilities of methane, nitrogen, carbon dioxide, and a natural gas mixture in aqueous sodium bicarbonate solutions under high pressure and elevated temperature." Journal of Chemical and Engineering Data **42**(1): 69-73.

Gale J., (2004). Geological storage of CO2: what do we know, where are the gaps and what more needs to be done? Energy, 29 (9-10), pp. 1329-1338.

Gapillou, C., S. Thibeau, G. Mouronval and M. Lescanne (2009). Building a geocellular model of the sedimentary column at Rousse CO2 geological storage site (Aquitaine, France) as a tool to evaluate a theorical maximum injection pressure. Energy Procedia 1(1) pp. 2937-2944.

Gaus, I., M. Azaroual and I. Czernichowski-Lauriol (2005). Reactive transport modelling of the impact of CO_2 injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 319-337.

Gentzis, T. (2000). Subsurface sequestration of carbon dioxide - an overview from an Alberta (Canada) perspective. International Journal of Coal Geology 43(1-4) pp. 287-305.

Giammar, D. E., R. G. Bruant Jr and C. A. Peters (2005). Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.),pp. 257-276.

GIEC (2001). Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC report. 20 pages.

GIEC, (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by working group III of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge, 442 p.

GIEC, (2007). Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des groupes de travail I, II et III au quatrième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. GIEC, Genève, 103 p.

Golubev, S. V., O. S. Pokrovsky and J. Schott (2005). Experimental determination of the effect of dissolved CO_2 on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 227-238.

Goodman, J. B. and N. W. Krase (1931). "Solubility of Nitrogen in Water at High Pressures and Temperatures." Ind. Eng. Chem. **23**(4): 401-404.

Grimaldi, M. H. (1988). La dolomie tidale du Jurassique terminale des Pyrénées occidentales: sédimentogenèse, diagenèse polyphasée et contexte dynamique, Pau University. Thèse de doctorat. 2 vol., 471 p.

Guillaume, D., S. Teinturier, J. Dubessy and J. Pironon (2003). "Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H2O-NaCl-CH4 fluid inclusions." Chemical Geology 194(1-3): 41-49.

Gunter, W. D., E. H. Perkins and I. Hutcheon (2000). Aquifer disposal of acid gases: Modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. Applied Geochemistry 15(8), pp. 1085-1095.

Hansen, P.F.B.(1991) Sulphur Capture in Fluidized Bed Combusters. Ph.D Thesis.

Hansen, A. D. A., W. H. Benner and T. Novakov (1991). Sulfur dioxide oxidation in laboratory clouds. Atmospheric Environment - Part A General Topics 25 A(11), pp. 2521-2530.

Harvey, C. O. (1943). "Some notes on the calculation of molecular formulae for glauconite." American Mineralogist 28: pp. 541–543.

Hegerl G.C., Hasselmann K., Cubasch U., Mitchell J.F.B., Roeckner E., Voss R., Waszkewitz J., (1997). Multi-fingerprint detection and attribution analysis of greenhouse gas, greenhouse gas-plus-aerosol and solar forced climate change. Climate Dynamics, 13 (9), pp. 613-634.

Helgeson, H.C., Delany, J.M, Nesbitt, H.W., and Bird, D.K. (1978). Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock-Forming Minerals: Amer. Jour. Sci., v. 278A, 229 p.

Hermanrud C., Andresen T., Eiken O., Hansen H., Janbu A., Lippard J., Bolas H. N., Simmenes T. H., Teige G. M. G., Ostmo S., (2009). Storage of CO2 in saline aquifers-Lessons learned from 10 years of injection into the Utsira Formation in the Sleipner area, Energy Procedia, 1 (1), Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), pp16-20. November 2008, Washington DC, USA, February 2009, Pages 1997-2004.

Herzog, H. and D. Golomg (2004). Carbon Capture and Storage From Fossil Fuel Use. Encyclopedia of energy, C. J. Cleveland, Elsevier: 277-287.

Heydari, E. (1997). The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H_2S accumulation, upper jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 81(1), pp. 26-45.

Hildebrand A., Schlömer S., Kroos B.M. ET Littke R., (2004). Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: Comparative study with N_2, CO_2 and CH_4. Geofluids, 4 (1), pp. 61-80.

Hitchon, B. (1996). Aquifer disposal of carbon dioxide: hydrodynamics and mineral trapping. Proof of concept. Hitchon(Ed). Sherwood Park, Alberta, Geoscience Publishing Ltd. 165p.

Hnedkovsky, L., R. H. Wood and V. Majer (1996). Volumes of aqueous solutions of CH_4, CO_2, H_2S, and NH_3 at temperatures from 298.15 K to 705 K and pressures to 35 MPa. Journal of Chemical Thermodynamics 28(2) pp. 125-142.

Holloway S., (1997). An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Conv. Management, 38 (Suppl. 1), pp. S193-S198.

Horton, R. B., W. D. Johns and H. Kurzweil (1985). "Illite diagenesis in the Vienna Basin, Austria." TMPM Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen 34(3-4): 239-260.

Hower J. and Mowatt T.C., (1966). The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. American Mineralogist, 51, pp. 825-854.

Hubert, G. (2009). Réactivité expérimentale au CO_2 de roches d'une couverture argileuse et d'un réservoir carbonaté du bassin de Paris. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine. Thèse de doctorat. 398p.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (2003). Potential for improvement in gasification combined cycle power generation with capture of CO_2. Report No. PH4/19; 2003.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (2004). Improvement in power generation with post-combustion capture of CO_2. Report No. PH4/33; 2004.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (2005). - Retrofit of CO2 Capture to Natural Gas Combined Cycle Power Plants. report 2005/1

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (2009). CO_2 Emissions from Fuel Combustion 2009 - Highlights- OECD, IEA, 2009

Jacquemet, N. (2006). Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré. U.F.R. STMP. Nancy, Université Henri Poincaré Nancy 1. 302 p.

Jacquemet, N., J. Pironon and E. Caroli (2005). A new experimental procedure for simulation of H_2S + CO_2 geological storage. Application to well cement aging. Oil and Gas Science and Technology 60(1), pp. 193-206.

Jaubert, J. N. and F. Mutelet (2004). VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method. Fluid Phase Equilibria 224(2) pp. 285-304.

Jaubert, J. N., S. Vitu, F. Mutelet and J. P. Corriou (2005). Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds. Fluid Phase Equilibria 237(1-2) pp. 193-211.

Jean-Baptiste P. et Ducroux R. (2003). Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO2 dans la lutte contre l'effet de serre. C. R. Geoscience, 335 (6-7), pp. 611-625.

Jenkins R., R. L. Snyder, 1996, Introduction to X-ray Powder Diffraction, éd. Wiley Interscience.

Jennings, S. and G. R. Thompson (1986). "Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River delta, southern California." Journal of Sedimentary Petrology 56(1): 89-98.

Jensen M., Musich M., Ruby J., Steadman E., Harju J. (2005). Carbon separation and capture, Plains CO_2 reduction (PCOR) Partnership, EERC-UND.

Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., (1992). SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 degrees C. Comput. Geosci. 18, pp899–947.

Johnson, J. W., J. J. Nitao and C. I. Steefel (2002). Fundamental elements of geologic CO_2 sequestration in saline aquifers. ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, Orlando, FL.

Johnstone, H. F. and P. W. Leppla (1934). "The Solubility of Sulfur Dioxide at Low Partial Pressures. The Ionization Constant and Heat of Ionization of Sulfurous Acid." J. Am. Chem. Soc. **56**(11): 2233-2238.

Kennan, R. P. and G. L. Pollack (1990). Pressure dependence of the solubility of nitrogen, argon, krypton, and xenon in water. The Journal of Chemical Physics 93(4) pp. 2724-2735.

Kaszuba, J. P., D. R. Janecky and M. G. Snow (2003). Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: Implications for geologic sequestration of carbon. Applied Geochemistry 18(7), pp. 1065-1080.

Kaszuba, J. P., D. R. Janecky and M. G. Snow (2005). Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 277-293.

Khan, M. M. T., S. B. Halligudi and S. Shukla (1989). Solubility of carbon monoxide in water-N-butylamlne, ethanol-cyclohexene, and water-dlmethylformamlde mixtures. Journal of Chemical and Engineering Data 34(3) pp. 353-355.

Khilyuk L.F. et Chilingar G.V., (2006). On global forces of nature driving the Earth's climate. Are humans involved? Envir. Geology, 50 (6), pp. 899-910.

Knauss, K. G., J. W. Johnson and C. I. Steefel (2005). Evaluation of the impact of CO_2, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO_2. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 339-350.

Kruus, P., A. C. Hayes and W. A. Adams (1985). Determination of ratios of sulfate to bisulfate ions in aqueous solutions by Raman spectroscopy. Journal of Solution Chemistry 14(2), pp. 117-128.

Korbol, R. and A. Kaddour (1995). Sleipner vest CO_2 disposal - injection of removed CO_2 into the Utsira formation. Energy Conversion and Management 36(6-9), pp. 509-512.

Kovscek, A. R. and M. D. Cakici (2005). Geologic storage of carbon dioxide and enhanced oil recovery. II. Cooptimization of storage and recovery. Energy Conversion and Management 46(11-12) pp. 1941-1956.

Lagneau, V., A. Pipart and H. Catalette (2005). Reactive transport modelling of CO_2 sequestration in deep saline aquifers. Oil and Gas Science and Technology 60(2), pp. 231-247.

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

Langseth, A. et Nielsen R. (1932). Raman Spectrum of Nitrous Oxide. nature 130, pp. 92-93.

Lantenois S. (2003). Réactivité fer métal/smectites en milieu hydraté à 80°C, Université d'Orléans. Thèse de doctorat. 226 p.

Le Mouël, J. L., V. Courtillot, E. Blanter and M. Shnirman (2008). "Evidence for a solar signature in 20th-century temperature data from the USA and Europe." Comptes Rendus - Geoscience 340(7) pp. 421-430.

Lee J.I. and Mather A.E. (1977). Solubility of hydrogen sulfide in water. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 81, pp. 1021–1023.

Li, Y., Armor, J.N. (1992). Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged Zeolites. Applied Catalysis B, Environmental, 1 (3), pp. L21-L29.

Lizzio, A.A., DeBarr, J.A. (1997). Mechanism of SO_2 removal by carbon. Energy and Fuels, 11 (2), pp. 284-291.

Lu J., Wilkinson M., Haszeldine R.S., Fallick A.E. (2009). Long-term performance of a mudrock seal in natural CO2 storage. Geology 37(1) pp. 35–38.

Lyngfelt, A. and B. Leckner (1989). SO_2 capture fluidised-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of $CaSO_4$. Chemical Engineering Science 44(2), pp. 207-213.

Maass, C. E. and O. Maass (1928). "Sulfur dioxide and its aqueous solutions. I. analytical methods, vapour density and vapour pressure of sulphur dioxide. Vapour pressure and concentrations of the solutions." J. Am. Chem. Soc. **50**(5): 1352-1368.

Machel, H. G., H. R. Krouse and R. Sassen (1995). "Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction." Applied Geochemistry 10(4): 373-389.

Malinin S.D., Kurovskova N.I. (1975). Solubility of CO_2 in chloride solutions at elevated temperatures and intermediate pressures. Geochem. Int. 12, pp. 199-201.

Malinin S.D., Savelyeva N.I. (1972). The solubility of CO_2 in chloride solutions at elevated temperatures and CO_2 pressures. Geochem. Int. 9, pp. 410-418

Marini, L. (2007). geological sequestration of carbon dioxide -Thermodynamics, kinetics, and reaction path modelling, Elsevier B.V.

Mattisson, T. and A. Lyngfelt (1998). Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions - Effect of cycle time. Energy and Fuels 12(5), pp. 905-912.

Marshall, D. J. (1988). Cathodoluminescence of geological materials. Cathodoluminescence of geological materials.

Matous J., Sobr J., Novak J.P., Pick J. (1969). Solubility of carbon dioxyde in water at pressures up to 40 atm. Collection Czechoslov. Cem. Commun. 34, pp. 3982-3985.

Mazaud J.-P. (1996). Production des gaz de synthèse, Technique de l'Ingénieur, J5480.

McCollom, T.M., Shock, E.L. (1998). Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. Journal of Geophysical Research B: Solid Earth, 103 (1), pp. 547-575

Meunier A. and Velde B., (1989). Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. Amer. Mineralogist, 74 (9-10), pp. 1106-1112.

Meunier A., Inoue A. and Beaufort D., (1991). Chemiographic analysis of trioctahedral smectite-to-chlorite conversion series from the Ohyu caldera, Japon. Clays and Clay Minerals, 39 (4), pp. 409-415.

Meyer, B. (1976). Elemental sulfur. Chemical Reviews 76(3), pp. 367-388.

Meyer B., Ospina M., and Peter L. B. (1980) Raman spectrometric determination of oxysulfur anions in aqueous systems. Anal. Chim. Acta 117, 301–311.

Michels A., Gerver J., Biji A. (1936). The influence of pressure on solubility of gases. Physica 3, pp. 148-160.

Moberg, R. (2001). The Weyburn CO~ monitoring and storage project. Greenhouse Issues, 57, 2-3.

Moore, J., M. Adams, R. Allis, S. Lutz and S. Rauzi (2005). Mineralogical and geochemical consequences of the long-term presence of CO2 in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns Field, Arizona, and New Mexico, U.S.A. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 365-385.

Müller-steinhagen, H., N. Epstein and A. P. Watkinson (1988). Effect of dissolved gases on subcooled flow boiling heat transfer. Chemical Engineering and Processing 23(2) pp. 115-124.

Nakashiki N. et Hikita T., (1995). Effectiveness of ocean intermediate depth injection. Energy Conv. Management, 36 (6-9), pp. 453-456.

Nighswander, J. A., N. Kalogerakis, et al. (1989). "Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt. % sodium chloride solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200.degree.C." J. Chem. Eng. Data **34**(3): 355-360.

Nordbotten J.M., Celia M.A., Bachu S., Dahle H.K., (2005). Semianalytical solution for CO_2 leakage through an abandonned well. Envir. Science Technol., 39(2), pp. 602-611.

Oelkers, E. H. and J. Schott (2005). "Geochemical aspects of CO2 sequestration." Chemical Geology 217(3-4): 183-186.

Onan, D. D. (1984). Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. Society of Petroleum Engineers of AIME, (Paper) SPE, Midland, TX, USA, Soc of Petroleum Engineers of AIME, USA SPE 12593.

Oshumi T. (1995). Disposal options in the deep sea. Marine Technol. Soc. J., 29 (3), pp. 58-66.

Palandri, J. L. and Y. K. Kharaka (2005). Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO_2 sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 351-364.

Palandri, J. L., R. J. Rosenbauer and Y. K. Kharaka (2005). Ferric iron in sediments as a novel CO_2 mineral trap: CO_2-SO_2 reaction with hematite. Applied Geochemistry 20(11), pp. 2038-2048.

Parry, M., C. Rosenzweig, A. Iglesias, G. Fischer and M. Livermore (1999). Climate change and world food security: A new assessment. Global Environmental Change 9 (SUPPL.).

Parry, M., N. Arnell, T. McMichael, R. Nicholls, P. Martens, S. Kovats, M. Livermore, C. Rosenzweig, A. Iglesias and G. Fischer (2001). "Millions at risk: Defining critical climate change threats and targets." Global Environmental Change 11(3) pp.181-183.

Peng, D. Y. and D. B. Robinson (1976). A new two-constant equation of state. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 15(1) pp. 59-64.

Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis M., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand, M., Lipenkov V.Y., Lorius C., Pepin L., Ritz C., Saltzman E. et Stievenard M., (1999). Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from Vostok ice core, Antarctica. Nature, 399 (6735), pp. 429-436.

Petit M., (2001). Mankind facing the additional anthropogenic greenhouse warming. C. R. Acad. Sciences - series IIa, Sciences de la Terre et des Planètes, 333 (12), pp. 775-786.

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

Pironon, J., N. Jacquemet, T. Lhomme and S. Teinturier (2007). Fluid inclusions as micro-samplers in batch experiments: A study of the system C-O-H-S-cement for the potential geological storage of industrial acid gas. Chemical Geology 237(3-4), pp. 264-273.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L. (1978). kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5° to 60°C AND 0 to 1.0 atm CO_2. Am J Sci, 278 (2), pp. 179-216.

Pokrovsky, O. S. and J. Schott (2001). Kinetics and mechanism of dolomite dissolution in neutral to alkaline solutions revisited. American Journal of Science 301(7), pp. 597-626.

Pokrovsky, O. S., S. V. Golubev and J. Schott (2005). Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 0 to 50 atm pCO_2. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 239-255.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., Castillo, A. (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO2: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary basins. Chemical Geology, 265 (1-2), pp. 20-32.

Pray, H. A., C. E. Schweickert, et al. (1952). "Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, and Helium in Water at Elevated Temperatures." Ind. Eng. Chem. **44**(5): 1146-1151.

Price L.C. (1979). Am. Assn. Pet. Geol. Bull. 63, pp. 1527-1533.

Privat, R., J. N. Jaubert and F. Mutelet (2008). Addition of the nitrogen group to the PPR78 model (predictive 1978, Peng Robinson EOS with temperature-dependent kij calculated

through a group contribution method. Industrial and Engineering Chemistry Research 47(6) pp. 2033-2048.

Privat, R., F. Mutelet and J. N. Jaubert (2008). Addition of the hydrogen sulfide group to the PPR 78, Model (Predictive 1978, Peng-Robinson equation of state with temperature dependent kij - calculated through a group contribution method). Industrial and Engineering Chemistry Research 47(24) pp. 10041-10052.

Prutton, C. F. and R. L. Savage (1945). "The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120°C; and High Pressures." J. Am. Chem. Soc. **67**(9): 1550-1554.

Rabe, A. E. and J. F. Harris (1963). "Vapor Liquid Equilibrium Data for the Binary System Sulfur Dioxide and Water." J. Chem. Eng. Data **8**(3): 333-336. Rigby, M. and J. M. Prausnitz (1968). "Solubility of water in compressed nitrogen, argon, and methane." J. Phys. Chem. **72**(1): 330-334.

Reed S. J. B. (1989). Ion microprobe analysis-A review of geological applications. Mineralogical Magazine, 53, pp. 3-24.

Richter, D. K., T. Götte, J. Götze and R. D. Neuser (2003). Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. Mineralogy and Petrology 79(3-4), pp. 127-166.

Rimstidt, J.D., Barnes, H.L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44 (11), pp. 1683-1699.

Rivallan, M., Ricchiardi, G., Bordiga, S., Zecchina, A. (2009). Adsorption and reactivity of nitrogen oxides (NO_2, NO, N_2O) on Fe-zeolites. Journal of Catalysis, 264 (2), pp. 104-116.

Robert M. et Saugier B., (2003). Contribution des écosystèmes continentaux à la séquestration du carbone. C. R. Geoscience, 335 (6-7), pp. 577-595.

Rochelle, C. A., J. M. Pearce and S. Holloway (1999). The underground sequestration of carbon dioxide: containment by chemical reactions in the deep geosphere. Geological Society Special Publication. pp. 117-129.

Roedder, E. (1984). Reviews in Mineralogy, Volume 12: Fluid Inclusions, (Mineralogical Society of America): 11-45.

Rosenbauer, R. J., T. Koksalan and J. L. Palandri (2005). Experimental investigation of CO_2-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO_2 sequestration in deep-saline aquifers. Fuel Processing Technology 86(14-15), pp. 1581-1597.

Rumpf, B. and G. Maurer (1992). Solubilities of hydrogen cyanide and sulfur dioxide in water at temperatures from 293.15 to 413.15 K and pressures up to 2.5 MPa. Fluid Phase Equilibria 81(C) pp. 241-260.

Saddington, A. W. and N. W. Krase (1934). "Vapor--Liquid Equilibria in the System Nitrogen--Water." J. Am. Chem. Soc. **56**(2): 353-361.

Sako, T., T. Sugeta, N. Nakazawa, T. Okubo, M. Sato, T. Taguchi and T. Hiaki (1991). Phase equilibrium study of extraction and concentration of furfural produced in reactor using supercritical carbon dioxide. Journal of Chemical Engineering of Japan 24(4) pp. 449-455.

Sarmiento J.L. et Gruber N., (2002). Sinks for anthropogenic carbon. Physics Today, 55 (8), pp. 30-36.

Selleck F.T., Carmichaeal L.T. and Sage B.H. (1952). Phase behavior in the water-hydrogen sulfide system. Ind. Eng. Chem. 44 (1952), pp. 2219–2226.

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

Shafeen, A., E. Croiset, P. L. Douglas and I. Chatzis (2004). CO_2 sequestration in Ontario, Canada. Part I: Storage evaluation of potential reservoirs. Energy Conversion and Management 45(17): 2645-2659.

Shen, J. C. and D. S. Pye (1989). Effects of CO_2 attack on cement in high-temperature applications, New Orleans, LA, USA, Publ by Soc of Petroleum Engineers of AIME.

Sherwood, T. K. (1925). "Solubilities of Sulfur Dioxide and Ammonia in Water." Ind. Eng. Chem. **17**(7): 745-747.

Shiraki, R. and T. L. Dunn (2000). Experimental study on water-rock interactions during CO_2 flooding in the Tensleep formation, Wyoming, USA. Applied Geochemistry 15(3), pp. 265-279.

Siddiqi, M. A., J. Krissmann, et al. (1997). "A novel fibre-optic based technique for the spectrophotometric measurement of phase and chemical equilibrium of (sulphur dioxide+water) at elevated temperatures." The Journal of Chemical Thermodynamics **29**(4): 395-400.

Spycher, N., K. Pruess, et al. (2003). "CO_2-H_2O mixtures in the geological sequestration of CO2. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar." Geochimica et Cosmochimica Acta **67**(16): 3015-3031.

Sterling, V.; Laird, E. R. (1930). Raman effect in solutions of sodium nitrate of varying concentrations. Physical Review 36, pp.148-9.

Sterner, S. M. and R. J. Bodnar (1984). Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 48(12), pp. 2659-2668.

Sultanov R.G., Skripa V.G., Namoit A.Y. (1972). Zh. Fiz. Khim. 46, p. 216.

SRES, (2000). Special report on emission scenarios : summary for policymakers. A special report of working group III of the intergouvernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge, 27 p.

Stevens, S. H., V. A. Kuuskraa, J. Gale and D. Beecy (2001). CO_2 injection and sequestration in depleted oil and gas fields and deep coal seams: Worldwide potential and costs. Environmental Geosciences 8(3): 200-209.

Sterpenich, J., J. Sausse, J. Pironon, A. Géhin, G. Hubert, E. Perfetti and D. Grgic (2009). Experimental ageing of oolitic limestones under CO_2 storage conditions. Petrographical and chemical evidence. Chemical Geology 265(1-2), pp. 99-112.

Suekane, T., T. Nobuso, S. Hirai, M. Kiyota (2008). Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping. International Journal of Greenhouse Gas Control 2(1) pp.58-64.

Suleimenov, O. M. and R. E. Krupp (1994). Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures Geochimica et Cosmochimica Acta **58**(11) pp. 2433-2444.

Tan, Z. Q., G. H. Gao, et al. (2001). "Solubility of oxygen in aqueous sodium carbonate solution at pressures up to 10 MPa." Fluid Phase Equilibria **180**(1-2): 375-382.

Takenouchi S., Kennedy G.C. (1964). The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures. Am. J. Sci. 262, pp. 1055-1072.

Tanaka, S., H. Koide and A. Sasagawa (1995). Possibility of underground CO_2 sequestration in Japan. Energy Conversion and Management 36(6-9): 527-530.

Teinturier, S., Pironon, J. (2003). Synthetic fluid inclusions as recorders of microfracture healing and overgrowth formation rates. American Mineralogist, 88 (8-9), pp. 1204-1208.

Tett S.F.B, Stott P.A., Allen M.R., Ingram W.J, Mitchell J.F.B., (1999). Causes of twentieth-century temperature change near the earth surface. Nature, 399 (6736), pp. 569-572.

Tödheide K., Franck E.U. (1963). Das Zweipahsengebiet und die kritische Kurve im system Kohlendioxid-Wasser bis zu Drucken von 3600 bar. Z. Phys. Chemie. Neue Folge 37, pp. 387-401.

Tokunaga, J. (1975). "Solubilities of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in aqueous alcohol solutions." J. Chem. Eng. Data **20**(1): 41-46.

Torp T. A., Gale J. (2005). Demonstrating storage of CO2 in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects, Energy, 29 (9-10), 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, July-August 2004, Pages 1361-1369.

Ulrich, M. R. and R. J. Bodnar (1988). Systematics of stretching of fluid inclusions II: barite at 1 atm confining pressure. Economic Geology 83(5), pp. 1037-1046.

Van Berkum, J.G., Diepen, G.A.M. (1979). Phase equilibria in SO_2 + H_2O: the sulfur dioxide gas hydrate, two liquid phases, and the gas phase in the temperature range 273 to 400 K

and at pressures up to 400 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics, 11 (4), pp. 317-334.

Van der Lee, J. (1998). Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Technical Report No. LHM/RD/98/39, École des mines de Paris, Paris.
http://chess.ensmp.fr/download/concepts.pdf

van den Kerkhof, A.M., Olsen, S.N. (1990). A natural example of superdense CO_2 inclusions: Microthermometry and Raman analysis Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (3), pp. 895-901.

Vitu, S., J. N. Jaubert, J. Pauly, J. L. Daridon and D. Barth (2007). Bubble and dew points of carbon dioxide + a five-component synthetic mixture: Experimental data and modeling with the PPR78 model. Journal of Chemical and Engineering Data 52(5) pp. 1851-1855.

Vitu, S., R. Privat, J. N. Jaubert and F. Mutelet (2008). Predicting the phase equilibria of CO_2 + hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and kij calculated through a group contribution method). Journal of Supercritical Fluids 45(1) pp. 1-26.

Web-encyclopédie des gaz [base de données en ligne]. Format Word Wide Web. Disponible sur : *http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp* . © Copyright AIR LIQUIDE 2007

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

White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S., Pennline, H.W. (2003). Separation and capture of CO_2 from large stationary sources and sequestration in geological formations - Coalbeds and deep saline aquifers. Journal of the Air and Waste Management Association, 53 (6), pp. 645-715.

White, S. P., R. G. Allis, J. Moore, T. Chidsey, C. Morgan, W. Gwynn and M. Adams (2005). Simulation of reactive transport of injected CO_2 on the Colorado Plateau, Utah, USA. Chemical Geology 217(3-4) pp. 387-405.

Wiebe, R., V. L. Gaddy, et al. (1933). "The Solubility of Nitrogen in Water at 50, 75 and 100°C; from 25 to 1000 Atmospheres." J. Am. Chem. Soc. **55**(3): 947-953.

Wiebe, R. and V. L. Gaddy (1939). "The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 176°C at Pressures to 700 Atmospheres." J. Am. Chem. Soc. **61**(2): 315-318.

Wiebe, R. and V. L. Gaddy (1940). "The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40°C; and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena." J. Am. Chem. Soc. **62**(4): 815-817.

Wilkinson M. B., Boden J. C., Panesar R S., Allam R. J.(2000). A study of the capture of carbon dioxide from a large refinery power station boiler conversion to oxyfuel operation. 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Cairns, Australia, 13-16 août, 2000.

Wilkinson M. B., Boden J. C., Panesar R S., Allam R. J. (2001) CO_2 capture via oxyfuel firing: optimisation of a retrofit design concept for a refinery power station boiler, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, 15-17 mai, 2001.

Wolery, T. J., and Daveler, S. A., (1992). EQ6, A Computer Program for Reaction-Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theoretical Manual, User's Guide, and Related documentation (Version 7.0): UCRL-MA-110662-PT-IV, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

Worden, R. H., P. C. Smalley and S. A. Barclay (2003). "H2S and diagenetic pyrite in North Sea sandstones: due toTSR or organic sulphur compound cracking?" Journal of Geochemical Exploration 78-79: 487-491.

Xu, T., J. A. Apps and K. Pruess (2004). Numerical simulation of CO_2 disposal by mineral trapping in deep aquifers. Applied Geochemistry 19(6), pp. 917-936.

Xu, T., J. A. Apps and K. Pruess (2005). Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. Chemical Geology 217(3-4 SPEC. ISS.), pp. 295-318.

Xu, T., E. Sonnenthal, N. Spycher and K. Pruess (2006). TOUGHREACT - A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO_2 geological sequestration. Computers and Geosciences 32(2), pp. 145-165.

Xu, T., J. A. Apps, K. Pruess and H. Yamamoto (2007). Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO_2 with H_2S and SO_2 in a sandstone formation. Chemical Geology 242(3-4), pp. 319-346.

Yamamoto, S., J. B. Alcauskas, et al. (1976). "solubility of methane in distilled water and seawater." Journal of Chemical and Engineering Data **21**(1): 7880.

Yokoyama, C., S. Wakana, et al. (1988). "Vapor-liquid equilibria in the methane-diethylene glycol-water system at 298.15 and 323.15 K." Journal of Chemical and Engineering Data **33**(3): 274-276.

Zhang, Y. G. and J. D. Frantz (1987). "Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaClKClCaCl2H2O using synthetic fluid inclusions." Chemical Geology 64(3-4): 335-350.

Zawlsza A and Malesliska B.Y. (1981). Solubility of Carbon Dioxide in Liquid Water and of Water in Gaseous Carbon Dioxide in the Range 0.2-5 MPa and at Temperatures up to 473 K. J. Chem. Eng. Data 26, pp. 300-391

Zerai, B., B. Z. Saylor and G. Matisoff (2006). Computer simulation of CO_2 trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. Applied Geochemistry 21(2), pp. 223-240.

Zetl'vinskii Y. (1937). Carbon dioxide solubility in water under pressure. Zhurn. Khim. Prom. 14, pp. 1250-1257.

Annexes

Equilibres du diagramme de la Figure 88 (150°C – 100 bar)

$H_2S_{aq} + 3/2\ O_{2,g} = SO_{2,aq} + H_2O$	Log K = 59.98
$H_2S_{aq} + 2\ O_{2,g} = HSO_4^- + H^+$	Log K = 82.95
$SO_{2,aq} + ½\ O_{2,g} + H_2O = HSO_4^- + H^+$	Log K = 22.96

Equilibres du diagramme de la Figure 89 (150°C – 100 bar)

$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	Log K = -3.69

$H_2S_{aq} + 2\ O_{2,g} = HSO_4^- + H^+$	Log K = 82.95
$H_2S_{aq} + ½\ O_{2,g} = S_0 + H_2O$	Log K = 23.67
$S_0 + H_2O + 3/2\ O_{2,g} = SO_4^{2-} + 2\ H^+$	Log K = 55.59
$S_0 + H_2O + 3/2\ O_{2,g} = HSO_4^- + H^+$	Log K = 59.28

Equilibres du diagramme de la Figure 90 (150°C – 100 bar)

$SO_{2,aq} + ½\ O_{2,g} + H_2O = HSO_4^- + H^+$	Log K = 22.96
$S_0 + O_{2,g} = SO_{2,aq}$	Log K = 37.40
$S_0 + H_2O + 3/2\ O_{2,g} = HSO_4^- + H^+$	Log K = 59.28

Equilibres du diagramme des Figure 92 et Figure 128 (150°C – 100 bar)

$Anhydrite + CO_{2,aq} + Mg^{2+} = Magnesite + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2\ H^+$	Log K = -12.57
$2\ Anhydrite + 2\ CO_{2,aq} + Mg^{2+} = Dolomite + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 4\ H^+$	Log K = -24.50
$Anhydrite + CO_{2,aq} + Mg^{2+} = Magnesite + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2\ H^+$	Log K = -13.02
$2\ Calcite + Mg^{2+} = Dolomite + Ca^{2+}$	Log K = 1.55
$2\ Magnesite + Ca^{2+} = Dolomite + Mg^{2+}$	Log K = 0.64

Equilibres du diagramme de la Figure 114 (150°C – 100 bar)

$Dolomite + H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2\ HCO_3^-$	Log K = 0.17
$Calcite + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	Log K = 0.14

Equilibres du diagramme des Figure 115 et Figure 129 (150°C – 100 bar)

Equilibres Acido-basiques :

$2\ Fe^{3+} + 3\ H_2O = Hematite + 6\ H^+$	Log K = 6.88
$H_2S = HS^- + H^+$	Log K = -6.47
$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	Log K = -3.69
$Fe^{2+} + H_2S = Pyrrhotite + 2\ H^+$	Log K = -1.89

Réactions rédox du soufre :

$HS^- + 2\ O_{2,g} = SO_4^{2-} + H^+$	Log K = 85.73
$H_2S_{aq} + 2\ O_{2,g} = SO_4^{2-} + 2\ H^+$	Log K = 79.26
$H_2S_{aq} + 2\ O_{2,g} = HSO_4^- + H^+$	Log K = 82.95
$H_2S_{aq} + ½\ O_{2,g} = S_0 + H_2O$	Log K = 23.67
$S_0 + H_2O + 3/2\ O_{2,g} = HSO_4^- + H^+$	Log K = 59.28

Réactions rédox du système Fe-S :

$2\ Fe^{2+} + ½\ O_2 + 2\ H^+ = 2\ Fe^{3+} + H_2O$	Log K = 2.40
$2\ Fe^{2+} + 2\ H_2O + ½\ O_{2,g} = Hematite + 4\ H^+$	Log K = 11.68
$Pyrite + 2H^+ + ½\ O_{2,g} = Fe^{2+} + 2S_0 + H_2O$	Log K = 18.87
$Pyrrhotite + H_2S_{aq} + ½\ O_{2,g} = Pyrite + H_2O$	Log K = 30.36
$Fe^{2+} + 2\ H_2S_{aq} + ½\ O_{2,g} = Pyrite + H_2O + 2\ H^+$	Log K = 28.46
$Pyrrhotite + HS^- + H^+ + ½\ O_{2,g} = Pyrite + H_2O$	Log K = 36.83
$Pyrite + H_2O + 3/2\ O_{2,g} = Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$	Log K = 132.01
$Pyrite + H_2O + 3/2\ O_{2,g} = Fe^{2+} + 2\ HSO_4^-$	Log K = 139.43
$2\ Pyrite + 4\ H_2O + 15/2\ O_{2,g} = Hematite + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$	Log K = 271.78
$2\ Pyrite + 4\ H_2O + 15/2\ O_{2,g} = Hematite + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$	Log K = 271.78
$3\ Pyrite + 6\ H_2O + 11\ O_{2,g} = Magnetite + 6\ SO_4^{2-} + 12\ H^+$	Log K = 395.95
$Magnetite + 6\ HS^- + 6\ H+ + O_{2,g} = 6\ H_2O + 3\ Pyrite$	Log K = 118.42

$3\ Pyrrhotite + 3\ H_2O + ½\ O_{2,g} = Magnetite + 3\ HS^- + 3\ H^+$ Log K = 7.94

$2\ Magnetite + ½\ O_{2,g} = 3\ Hematite$ Log K = 23.44

$Fe_{(s)} + HS^- + H^+ + ½\ O_{2,g} = Pyrrhotite + H_2O$ Log K = 42.63

$3\ Fe_{(s)} + 2\ O_{2,g} = Magnetite$ Log K = 119.97

Equilibres du diagramme de la Figure 115 (150°C – 100 bar)

Equilibres Acido-basiques :

$NH_3 + H^+ = NH_4^+$ Log K = -6.52

Réactions rédox :

$N_{2,aq} + H_2O + 5/2\ O_{2,aq} = 2\ NO_3^- + 2H^+$ Log K = -6.87

$NH_4^+ + ¾\ O_{2,aq} = N_{2,aq} + 3/2\ H_2O + H^+$ Log K = 31.58

$NH_3 + ¾\ O_{2,aq} = N_{2,aq} + 3/2\ H_2O$ Log K = 38.10

Equilibres du diagramme de la Figure 127 (150°C – 100 bar)

$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$ Log K = -3.69

$SO_{2,aq} + ½\ O_{2,g} + H_2O = SO_4^{2-} + 2\ H^+$ Log K = 19.27

$SO_{2,aq} + ½\ O_{2,g} + H_2O = HSO_4^- + H^+$ Log K = 22.96

Equilibres du diagramme de la Figure 129 (150°C – 100 bar)

Equilibres Acido-basiques :

$2\ Fe^{3+} + 3\ H_2O = Hematite + 6\ H^+$ Log K = 6.88

$CO_{2,aq} = HCO_3^- + H^+$ Log K = -6.68

$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$ Log K = -10.12

$Fe^{2+} + CO_{2,aq} + H_2O = Siderite + 2\ H^+$ Log K = -4.45

Réactions rédox du système Fe-CO_2-H_2O :

$Fe_{(s)} + 2\ H^+ + ½\ O_{2,g} = Fe^{2+} + H_2O$ Log K = 39.60

$2\ Fe^{2+} + 2\ H^{+} + ½\ O_{2,g} = 2\ Fe^{3+} + H_2O$	Log K = 2.40
$2\ Fe^{2+} + 2\ H_2O + ½\ O_{2,g} = Hematite + 4\ H^{+}$	Log K = 11.68
$2\ Magnetite + ½\ O_{2,g} = 3\ Hematite$	Log K = 23.44
$3\ Fe_{(s)} + 2\ O_{2,g} = Magnetite$	Log K = 119.97
$Fe_{(s)} + CO_{2,aq} + ½\ O_{2,g} = Siderite$	Log K = 35.14
$Fe_{(s)} + HCO_3^{-} + ½\ O_{2,g} + H^{+} = Siderite + H_2O$	Log K = 41.82
$3\ H_2O + 3\ Siderite + ½\ O_{2,g} = Magnetite + 3\ HCO_3^{-} + 3\ H^{+}$	Log K = 0.66
$6\ H_2O + 6\ Siderite + 3/2\ O_{2,g} = 3\ Hematite + 6\ HCO_3^{-} + 6\ H^{+}$	Log K = 26.30
6 Siderite + 3/2 O2,g = 3 Hematite + 6 CO2,aq	Log K = 22.13

Liste des figures

Figure 1 : Evolution de la concentration atmosphérique de CO_2 (en ppmv) et de la variation de la température moyenne du globe (en °C) au cours des 420 000 dernières années. Les données proviennent de mesures effectuées sur des carottes de glace prélevées près de la station russe de Vostok en Antarctique (Petit et al., 1999). 16

Figure 2 : Cycle du carbone complet (biologique et géologique) englobant les émissions anthropiques (Sarmiento et Gruber, 2002 ; GIEC, 2007). Les boîtes représentent la taille moyenne des réservoirs de carbone avant l'ère industrielle exprimée en gigatonnes de carbone (GtC). Les flèches rouges correspondent aux flux induits par l'activité humaine. Elles montrent l'existence d'un déséquilibre à l'origine d'une accumulation de 3,3 GtC/an dans l'atmosphère. 17

Figure 3 : Concentration en sulfates (milligrammes de SO_4 par tonne de glace ; axe vertical de gauche) dans la glace des pôles depuis 1600. L'échelle de droite donne les émissions correspondantes, en millions de tonne de souffre par an (GIEC, 2001)..... 19

Figure 4 : forçage radiatif des gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère. 20

Figure 5 : Population concernée par les implications du changement climatique. Les courbes distinguent les différents dangers (Parry et al., 2001) : famine (hunger), inondation des côtes (coastal flooding), malaria, sécheresse (water shortage). La largeur des courbes est due à l'écart type autour de la moyenne, donnée par les modélisations HadCM2 (Parry et Livermore,1999 ; GIEC, 2001). Les lignes en pointillés correspondent à une stabilisation du CO_2 atmosphérique à 450 ppm et correspondent à la limite à ne pas dépasser afin de limiter les risques (GIEC, 2001). 21

Figure 6 : répartition mondiale des émissions de gaz à effet de serre en fonction des différents secteurs d'activité (GIEC, 2007)..... 22

Figure 7 : les différents types de stockage du dioxyde de carbone : réutilisation industrielle et stockage (océanique, géologique et biologique – Cook et al., 2000) 24

Figure 8 : Schéma simplifié présentant le concept de piégeage résiduel. (I) arrivée du gaz (rouge) lors de l'injection, (II) retour de l'eau de formation (bleu), bloquant le gaz dans les pores. 25

Figure 9 : Présentation conceptuelle des différents types de piégeage du dioxyde de carbone en formation géologique et leur stabilité respective (Hitchon, 1996). 26

Figure 10 : Schéma représentant les différentes options de stockage géologique du CO_2 en gisements de gaz et pétrole épuisés (1) ou en cours d'exploitation (2 – récupération assistée de

gaz et pétrole), aquifères salin profonds (3), veines de charbons profondes (4 – récupération assistée de méthane) 27

Figure 11 : Zones potentielles pour le stockage géologique du CO_2 en bassins sédimentaires (GIEC, 2005). Les zones les plus sûres sont en gris foncé, à l'inverse des zones où il sera impossible de stocker (gris clair). Ces zones correspondent en majorité à des aquifères salins profonds. 28

Figure 12 : schéma de principe des différents procédés de captage du dioxyde de carbone mis en œuvre dans les centrales thermiques : pré-combustion, oxy-combustion et post-combustion. 30

Figure 13 : impuretés incluses dans le gaz en sortie de fumée par type de captage pour les centrales à charbon et gaz (IEA GHG reports 2003, 2004, 2005). (po) post-combustion, (pre) précombustion, (ox) oxycombustion, (C) charbon, (G) gaz. 32

Figure 14 : Diagramme pression-température présentant les équilibres liquide-vapeur des principaux gaz annexes, ainsi que l'emplacement de leur point critique (données NIST 2005). Les conditions de stockage représentées sur le diagramme correspondent à une pression et température supérieures au point critique du CO_2. 36

Figure 15 : Prédiction des courbes de point de rosée et de point de bulle selon des isothermes et isobares pour trois différents systèmes binaires en utilisant le modèle PPR78 et prédiction de la position du point critique pour chacun des trois systèmes binaires : (lignes continues) courbes prédites par le modèle, (lignes pointillés) courbes de vapeur saturante des corps purs, (points mesures expérimentales. 38

Figure 16 : Solubilité des principaux gaz annexes dans l'eau pure à 25°C et 1 atm. Les valeurs sont exprimées en vol_{gaz} / vol_{eau} (Web-encyclopédie Air Liquide). 39

Figure 17 : Solubilités de CH_4, CO_2, N_2, H_2S, SO_2 et O_2 dans l'eau pure pour des températures et pressions variables. Les valeurs sont exprimées en mole % (en comparaison avec l'eau) et proviennent de la base de données établie par une étude bibliographique (voir Figure 23). Entre 100 et 200 bars, un point d'inflexion apparaît sur la courbe du CO_2 aux alentours de 130°C. Le point d'inflexion des gaz non polaires, comme l'oxygène, est présent dès les faibles pressions (exemple 10 bars pour l'oxygène), pour des températures inférieures ou égales à 100°C. 41

Figure 18 : influence de la salinité (en chlorure de sodium) sur la solubilité du SO_2, CO_2 et H_2S. Les points représentent le rapport de la solubilité du gaz dans l'eau salée sur sa solubilité dans l'eau pure. Les valeurs de SO2 sont données par Douabul et Riley, 1974. Les valeurs de H_2S et CO_2 ont été calculées à partir de Dubessy et al., 2005. 42

Figure 19 : Organisation des molécules d'eau autour d'un ion solvaté. (d'après Bokris & Reddy, 1970). 43

Figure 20 : Solubilité du monoxyde d'azote dans l'eau pour différentes salinités de KNO_3, KCl, NaCl, $Mg(NO_3)_2$ et $MgSO_4$. Les données expérimentales ont été mesurées à 0°C et 1 atm. Markham & Kobe, 1941..... 44

Figure 21 : Courbe d'équilibre liquide-vapeur du SO_2 pur. Données Air Liquide..... 44

Figure 22 : Diagramme de phase du système H_2O-SO_2 (Van Berkum et al., 1979). (G) SO_2 gaz, (H) hydrate de SO_2, (L_1) liquide à dominante SO_2, (L_2) liquide à dominante H_2O. Le carré rose correspond aux conditions globales de stockage géologique du CO_2. (noir) limites de domaines, (orange) phases stables dans chaque domaine. On voit que pour des proportions croissantes de SO_2, le mélange évolue d'un système monophasique à un système diphasique. 45

Figure 23 : Plages de valeurs de solubilités connues pour les gaz annexes (CH_4, N_2, SO_2, O_2, CO_2, H_2S, CO) dans l'eau pure. 48

Figure 24 : diagramme de Bjerrum du CO_2 en phase aqueuse tracé à 150°C et 100 bar. Les équilibres pH des espèces du CO_2 sont calculées via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) pour une molarité de CO_2 correspondant à sa solubilité totale dans une eau pure dans les mêmes conditions. 49

Figure 25 : Diagramme de phase du système sulfates/sulfures en phase aqueuse en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène (équivalent au degré d'oxydation du système). Il est tracé pour 150°C et 100 bar via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Les équilibres pyrite-pyrrhotite-magnétite et hématite-magnétite représentant la plupart des systèmes géologiques naturels profonds ont été ajoutés sur le diagramme. 50

Figure 26 : Diagramme de phase de l'azote en phase aqueuse en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène (équivalent au degré d'oxydation du système) pour deux molalités totales en soufre ($1\ 10^{-3}$ molal et 1 molal). Il est tracé pour 150°C et 100 bar via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Les équilibres pyrite-pyrrhotite-magnétite et hématite-magnétite représentant la plupart des systèmes géologiques naturels profonds ont été ajoutés sur le diagramme. 51

Figure 27 : Schéma d'organisation du pilote de stockage de CO_2 de TOTAL dans la région de Pau. 56

Figure 28 : fragments de roche réservoir et couverture de Rousse utilisés pour l'expérimentation 98

Figure 29: Schéma de l'autoclave. La pression interne est imposée par une pompe hydraulique et contrôlée par manomètre. Le système de chauffe entoure l'autoclave afin de fournir une chaleur homogène..... 99

Figure 30 : Poste à souder utilisé pour la soudure des capsules en or..... 100

Figure 31: Ligne de chargement et déchargement des gaz utilisés durant la phase expérimentale, adaptée à partir de Jacquemet et al., 2005. (A-E) vanne. Différents dispositifs peuvent être connectés à la ligne : cellule de connexion des capsules lors du remplissage (capsule connector), cellule de perçage des capsules après expérience (capsule piercing device), cellule Raman d'analyse des gaz (Raman cell). 102

Figure 32 : schéma en coupe du système de connexion des capsules..... 103

Figure 33 : schéma de la chambre de perçage..... 105

Figure 34 : interprétation de l'organisation minéralogique de la roche réservoir à partir des analyses ponctuelles et cartographies élémentaires X en microsonde. Les numéros 1 à 3 correspondent aux différentes générations de carbonates dans les fractures. 1 : dolomite ferrifère – 2 : dolomite non ferrifère 3 : calcite..... 117

Figure 35 : organisation générale d'une argile : exemple d'un minéral TOT ou 2:1. (éléments tirés de Eslinger & Peaver , 1988)..... 119

Figure 36 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en fonction du type d'ion présent dans la couche octaédrique pour un phyllosilicate 2:1 (inspiré de Eslinger et Peaver, 1988). 120

Figure 37 : Photographie en microscopie optique d'inclusions fluides présentant des phases aqueuses et gazeuses..... 124

Figure 38 : principaux modes de formation d'une inclusion fluide (Roedder, 1984). a : croissance discontinue et formation de franges. b : dissolution puis recristallisation. c : individualisation du minéral en deux minéraux puis fusion ultérieure. d : identique à c, mais selon une forme différente de croissance. e : reprise de la croissance minérale après fracturation. f : impuretés en surface du minéral incluses après surcroissance..... 125

Figure 39 : mode de formation d'inclusions secondaires à partir de microfractures, exemple du quartz (Roedder, 1984). Les fluides circulent dans la fracture, et se dissipent progressivement. Le réseau du minéral se réarrange pour se refermer autour des inclusions piégées..... 125

Figure 40 : Création d'inclusions fluides synthétiques par décrépitation d'inclusions fluides naturelles dans un quartz. 127

Figure 41 : protocole de préparation des inclusions fluides synthétiques à partir de minéraux contenant des inclusions fluides naturelles. D'après Pironon et al., 2007, Chemical Geology. 128

Figure 42 : spectre de l'eau liquide en diffusion Raman. Le rapport d'intensité des pics de l'eau liquide à 3260 cm^{-1} et à 3425 cm^{-1} permet d'estimer une salinité exprimée en molal $NaCl_{eq}$ 131

Figure 43 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique dolomite + pyrite après expérimentation sous atmosphère de N_2. 138

Figure 44 : Images BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de N_2. (I) grain de pyrite (Py) intacte, (II) cristal de dolomite (dol) intacte. 138

Figure 45 : Images en microscopie optique (I) et MEB-BSE (II) de l'assemblage synthétique calcite-muscovite après expérimentation en présence d'eau salée et N_2. (Ms) muscovite, (cal) calcite 139

Figure 46 : : Images MEB en BSE de l'échantillon de roche réservoir après réactivité en présence de N_2 et eau salée (25 g / l). (I) vue globale sur la matrice (Ma) et la fracture (Fr), (II) zoom sur la matrice, (III) zoom sur la fracture dans la zone d'éponte. (cal) calcite, (dol) dolomite, (py) pyrite. 141

Figure 47 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche réservoir avant et après réactivité en présence de NO et d'eau salée. (cercles gris) échantillon sain, (cercles noir) échantillon témoin (azote), (cercles blancs) échantillon après expérimentation au NO. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943) pour 11 oxygènes et Fe^{3+}. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit. 141

Figure 48 : Roche couverture avant et après expérimentation en présence de N_2 et eau salée chargée à 25 g/l de NaCl. (I) échantillon initial, (II) échantillon final. 143

Figure 49 : images en MEB de l'échantillon solide en sortie d'expérimentation concernant la réactivité de la roche couverture sous atmosphère de N_2 et en présence d'eau salée (25 g / l de NaCl). (I) Vue d'ensemble de la roche, (II-III) zoom progressif sur une sidérite zonée, (IV) zoom sur une zone de pyrite framboïdale. (ag) argiles, (cal) calcite, (dol) dolomite, (qtz) quartz, (sd) sidérite, (py) pyrite. 144

Figure 50 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture avant et après réactivité en présence de N_2 et d'eau salée. (losanges gris) échantillon sain, (losanges noirs) échantillon après expérimentation. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943) pour 14 oxygènes et Fe^{2+}.

Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III. 146

Figure 51 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique Dolomite + pyrite avant et après expérimentation sous atmosphère de CO_2. (I) échantillon témoin après expérience sous atmosphère de N_2, (II) échantillon après expérience sous atmosphère de CO_2. (dol) dolomite, (Ox Fe) oxyde de fer, (Py) pyrite. 155

Figure 52 : Images BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de CO_2. (I) grain de dolomite (dol) intacte, (II) dolomite présentant des figures de dissolution (Φ), (III) surface d'un cristal de dolomite, montrant la présence de nanodisques d'hématite (Hm), (IV) surface d'une pyrite partiellement couverte par de l'hématite. 156

Figure 53 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant et après expérimentation avec le CO_2 pur. La poudre minéralogique a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl). (Ca) calcite, (Ms) muscovite. 157

Figure 54 : Images BSE réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique calcite + muscovite en présence du CO_2 pur. La muscovite semble être intacte alors que la calcite présente quelques évidences d'altération.157

Figure 55 : Echantillon solide de la couverture avant et après expérimentation sous atmosphère de CO_2. 160

Figure 56 : Photomicrographie sous microscopie électronique à balayage du flysch Campanien après expérimentation en présence du CO_2 pur. (I) image BSE de la surface de l'échantillon, (II) image SE de la surface de l'échantillon, mettant en valeur la barytine (Ba). (ag) argiles, (cal) calcite, (qtz) quartz, (sd) sidérite, (sdol) minéral zoné sidérite – dolomite. 161

Figure 57 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture. (losanges gris) échantillon sain, (losanges blancs) après expérimentation au CO_2 pur. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET (présentés Tableau 24) par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943). Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit. 163

Figure 58 : Analyse Raman des gaz en fin d'expérimentation pour les systèmes H_2O-SO_2-NaCl et SO_2 gaz. Les pics secondaires du SO_2 sont visibles après expérimentation. Ceci est dû à la pression d'analyse plus élevée qu'avant expérimentation. 175

Figure 59 : Image en microscopie optique (A) et en électrons rétrodiffusés (B) de la surface intérieure de la capsule en or. S_8 : soufre natif, Au : surface interne de la capsule en or. 175

Figure 60 : Inclusions fluides synthétiques du système H_2O-SO_2-NaCl. Les inclusions sont formées pendant l'expérimentation par le piégeage des fluides au sein des inclusions vides du quartz. Elles présentent une ou deux "bulles" de soufre natif (b, bα, bβ) et une phase aqueuse liquide (w) riche en sulfates et SO_2 dissous. 176

Figure 61 : Spectre Raman du soufre natif et de la phase aqueuse de l'inclusion A (Figure 60). Les bulles ont la même composition : soufre natif (S_8) associé à des formes proches de $S_2O_4^{2-}$. La phase aqueuse contient des sulfates et du SO_2 dissous ($SO_{2,\,d}$). 177

Figure 62 : Spectres Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation. Les numéros des capsules font référence au Tableau 27. Les deux expériences montrent l'apparition de CO_2. Le SO_2 est absent en sortie de la capsule 1. 178

Figure 63 : Inclusions fluides synthétiques présentes dans le quartz issu de la capsule 2 (forte teneur en SO_2). (b) bulle de soufre, (W) phase aqueuse, (Anh) cristal d'anhydrite. Les inclusions fluides sont multiphasées contenant une phase aqueuse et une ou plusieurs bulles de soufre natif (II). Dans certaines inclusions, un cristal d'anhydrite est observé (I)..... 179

Figure 64 : Spectre Raman des phases contenues dans l'inclusion I de la Figure 63. (b) bulle de soufre, (S) cristal d'anhydrite, (W) phase aqueuse. La phase aqueuse montre une forte présence des ions bisulfates, indiquant un pH très bas. Du SO_2 en phase dissoute est détecté. Le signal du soufre natif (S_8) est dû à la proximité des bulles de soufre. 180

Figure 65 : Echantillons de calcite avant et après expérimentation en présence de SO_2 et d'eau. (I) et (III) calcites de départ, (II) calcite correspondant à la capsule 1 après expérimentation, (IV) calcite correspondant à la capsule 2 après expérimentation. (cal) calcite, (anh) anhydrite, (S_0) soufre natif. 181

Figure 66 : Images MEB en électrons rétrodiffusées des solides issus des capsules 1 et 2 contenant de la calcite, du SO_2 et une phase aqueuse salée. (I) calcite en fin d'expérimentation 1, (II) phases solides associées à la calcite dans la capsule 1, (III) solides en fin d'expérimentation 2, (IV) zoom sur une particule de soufre natif de la capsule 2. (anh) anhydrite, (cal) calcite, (S_0) soufre natif. 182

Figure 67 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant le système dolomite-pyrite-SO_2-H_2O-NaCl. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la calcite avec le SO_2. 183

Figure 68 : Inclusions fluides synthétiques formées dans le quartz décrépité présent dans la capsule, durant l'expérimentation concernant la réactivité de l'assemblage dolomite + pyrite et SO_2 en milieu aqueux. Les inclusions se sont remplies dans les conditions de l'expérience (150°C et 100 bar). (b) "bulle de soufre natif", (anh) cristal d'anhydrite, (w) phase aqueuse liquide. 184

Figure 69 : Spectre Raman des phases contenues dans l'inclusion du bas de la Figure 68. (b) bulle de soufre, (S) cristal d'anhydrite, (W) phase aqueuse. La phase aqueuse montre une forte présence des ions bisulfates, indiquant un pH très bas. Du SO_2 en phase dissoute est détecté, mais en très faibles proportions par rapport aux sulfates. Le signal du soufre natif (S_8) dans la phase aqueuse est dû à la proximité des bulles de soufre. 185

Figure 70 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique dolomite + pyrite avant et après expérimentation. La poudre minérale a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de dioxyde de soufre. (anh) anhydrite, (dol) dolomite, (Py) pyrite, (S_0) soufre natif. 186

Figure 71 : Image BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de dioxyde de soufre. L'anhydrite (anh) et le soufre natif (S_0) représentent la majeure partie de la phase solide. 186

Figure 72 : Image en MEB BSE traitée sous Photoshop à partir de cartographies élémentaires X. les images (Ca, Mg, O, S) correspondent aux cartographies élémentaires utilisées pour la colorisation de l'image (I). (anh) anhydrite, (S_0) soufre natif. 187

Figure 73 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation avec le dioxyde de soufre. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de l'expérimentation. 188

Figure 74 : Inclusions fluides synthétiques formées lors de l'expérimentation concernant l'assemblage synthétique calcite + muscovite en milieu SO_2 pur et eau salée. (Anh) cristal d'anhydrite, (b) bulle de soufre, (V) phase vapeur, (W) phase aqueuse. 189

Figure 75 : Spectre Raman de chaque phase contenue dans les inclusions fluides présentées en Figure 74. (b) "bulle" de soufre (S_8), (S) cristal d'anhydrite (Anh), (w) phase aqueuse liquide, (v) phase vapeur. 190

Figure 76 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant et après expérimentation. La poudre minéralogique a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de dioxyde de soufre. (anh) anhydrite, (Ca) calcite, (Ms) muscovite, (S_0) soufre natif. 191

Figure 77 : Images BSE réalisée au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique calcite + muscovite sous atmosphère de dioxyde de

soufre. L'anhydrite (anh) et le soufre natif (S_0) représentent la majeure partie de la phase solide. Cependant, on peut trouver des solides mal définis où sont mélangés les éléments S, Si, Al, Ca et K. 192

Figure 78 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant le système roche réservoir – SO_2 en présence d'eau salée. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la roche avec le SO_2. 194

Figure 79 : image en microscopie optique d'une inclusion fluide synthétique et spectres Raman issus de l'analyse de ses phases. L'inclusion contient des bulles (b) de soufre natif (S_8), une phase aqueuse (W) riche en sulfates (SO_4^{2-} et HSO_4^-), ainsi qu'un solide (A) correspondant à l'anhydrite (Anh). La phase aqueuse contient en outre une faible proportion de SO_2 dissous. 195

Figure 80 : Images en microscopie optique de la roche réservoir avant (I) et après (II) expérimentation. (anh) anhydrite, (fr) fracture, (Ma) matrice, (S_0) soufre natif. La roche initiale est complètement remplacée par une poudre principalement composée d'anhydrite et de soufre natif. 196

Figure 81 : Images MEB en BSE de la roche réservoir après expérimentation sous atmosphère de SO_2 en présence d'eau salée. (Anh) anhydrite, (S_0) soufre natif. La roche initiale a été complètement remplacée par l'anhydrite, le soufre et des phases riches en silice contenant du fer et du soufre, ainsi que des proportions plus faibles en aluminium et potassium. Plus rarement, il est possible de trouver du sulfate de magnésium associé à du sodium. 197

Figure 82 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche réservoir avant et après réactivité en présence de SO_2 et d'eau salée. (cercles gris) échantillon sain, (cercles noirs) échantillon témoin (azote), (cercles jaunes) échantillon après expérimentation au SO_2. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943). Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit. 199

Figure 83 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant le système roche couverture – SO_2 en présence d'eau salée. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la roche avec le SO_2. 200

Figure 84 : spectres Raman de chacune des phases contenues dans l'inclusion fluide issue de l'expérimentation roche couverture-SO_2-eau salée. (A1, A2) cristaux d'anhydrite, (b) bulle de soufre, (w) phase aqueuse. Au vu des intensités relatives des ions sulfates et bisulfates, le pH doit être très légèrement positif tout en restant proche de 0. 201

Figure 85 : Roche couverture avant et après expérimentation en présence de SO_2 et eau salée chargée à 25 g/l NaCl. (I) échantillon initial, (II) échantillon final, (III) zoom sur l'échantillon final. (anh) baguettes d'anhydrite, (Qtz) quartz, (S_0) soufre natif. 202

Figure 86 : images en MEB-BSE des différentes phases solides présentes dans la capsule en or en fin d'expérimentation. (I) cristaux d'anhydrite (anh) associés au soufre natif (S_0) et à une phase de silice amorphe, (II) précipité de sulfate de magnésium. 203

Figure 87 : Diagramme de phase P-T-x du système SO_2-H_2O adapté à partir de Van Berkum et al., 1979. (L_1) liquide à dominante H_2O, (L_2) liquide à dominante SO_2, (L) une seule phase liquide. Dans les conditions expérimentales représentées par le point vert, la proportion d'H_2O est comprise entre 0,6 et 0,9. Le système est donc monophasique liquide. 205

Figure 88 : Diagramme pH vs fO_2 montrant les droites d'équilibre SO_2/H_2S, HSO_4^-/H_2S, HSO_4^-/SO_2. Les équilibres ont été calculés sur SUPCRT92 pour 150°C et 100 bar. Pour chaque couple, l'espèce prédominante est écrite du côté de la droite d'équilibre qui lui correspond. Les réactions et leurs constantes sont répertoriées en annexes. 206

Figure 89 : Diagramme pH vs log fO2 du système S-H2O pour des molalités de soufre aqueux variables. Le diagramme montre l'évolution du domaine de stabilité du soufre natif. Les équilibres ont été calculés sur SUPCRT92 pour 150°C et 100 bar. Equations en annexes. 207

Figure 90 : Diagramme pH versus log (fO_2) du système HSO_4^- / $SO_{2,aq}$ / S pour 150°C, 100 bar et des molalités variables de soufre dissous. Le diagramme est tracé à partir de SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Le domaine de stabilité du SO_2 dissous disparaît très vite pour des molalités en soufre faibles. Equations en annexes. 208

Figure 91 : Diagramme de phase du soufre pur, adapté à partir de Heydari, 1997. Le carré gris correspond aux conditions générales de stockage des gaz en réservoir géologique. Ces conditions sont généralement inscrites dans le domaine du soufre liquide. 209

Figure 92 : Diagramme log (a_{Ca} / a_{Mg}) vs Log (a_{CO2}/a_{SO4}) définissant la stabilité des carbonates calco-magnésiens face à l'anhydrite pour les expériences de réactivité des roches face au SO_2. Le diagramme est tracé pour deux valeurs de pH (0 et 3) à partir des équilibres calculés sous SUPCRT92 (Johnson et al. 1992). Les points rouges correspondent à l'équilibre final de chaque expérience. Les activités ioniques de chaque expérience calculées par le modèle B-dot sous CHESS©. L'activité du CO_2 a été estimée selon deux valeurs : 1) sa solubilité dans une eau salée à 25 g/l de NaCl dans les conditions expérimentales (valeur minimale), 2) sa quantité totale finale, en supposant que le CO_2 ne se soit pas désolubilisé

(valeur maximale). (cv) roche couverture, (rsv) roche réservoir, (S_2) assemblage synthétique calcite-muscovite. Le pH final étant inférieur à 3, les carbonates laissent place à l'anhydrite et sont complètement dissous. Equations en annexes. 211

Figure 93 : Diagramme log (a_{Fe}) vs pH de l'équilibre III.3.9 calculé à partir de SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) pour 150°C, 100 bar et deux molalités de soufre total dissous. Dans les expérimentations contenant des pyrites, la molalité de soufre dissous dans la phase aqueuse est comprise entre 1 et 3 M. Les points correspondent aux valeurs expérimentales des capsules contenant la roche réservoir (rsv) et couverture (cv). L'activité en fer dissous est calculée par le modèle B-Dot sous CHESS© à partir des données finales de la phase aqueuse. Le pH est estimé inférieur à 1, comme le montrent les inclusions fluides synthétiques. L'activité de l'eau est estimée comprise entre 0,5 et 1. 214

Figure 94 : Analyse Raman du monoxyde d'azote utilisé (NO départ) et des gaz en sortie de capsule pour les systèmes H_2O-NO-NaCl et NO gaz. 229

Figure 95 : Inclusions fluides synthétiques du quartz provenant de l'expérimentation NO-H_2O-NaCl. A : inclusion biphasée (L+V). B et C : inclusions monophasiques liquides. (I) Inclusions biphasée liquide - gaz, (II, III) inclusions monophasées liquide. 230

Figure 96 : Spectres Raman de la phase aqueuse liquide de l'inclusion fluide synthétique biphasée A de la Figure 95. (I) Spectre Raman centré sur le pic des nitrates (1049 cm^{-1}), (II) spectre Raman centré sur les bandes principales de l'eau liquide (3260 et 3425 cm^{-1}). 231

Figure 97 : Evolution du rapport de l'aire des pics des nitrates et de l'eau en fonction du rapport d'intensité des bandes de l'eau à 3260 cm^{-1} et 3425 cm^{-1}. 232

Figure 98 : Spectres Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation (bas) et de la phase gaz initiale (haut). Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la dolomite avec le milieu aqueux. Le monoxyde d'azote a réagi avec la phase aqueuse et la roche pour donner du N_2O et de l'azote. On note la présence hypothétique du NO_2. 233

Figure 99 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique Dolomite + pyrite avant (I) et après (II) expérimentation. La poudre minéralogique a été placée à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de monoxyde d'azote. (Dol) dolomite, (Hm) hématite, (Py) pyrite. 234

Figure 100 : Images réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation sous atmosphère de monoxyde d'azote. (I) image BSE d'ensemble des particules, (II) image BSE en zoom sur les dolomites (Dol) et un cristal d'anhydrite (anh). (III) image SE de la surface d'un cristal de dolomite, montrant la présence de nanodisques d'hématite (Hm). (IV) image en SE présentant la surface d'un cristal de dolomite. 235

Figure 101 : Spectre Raman de la phase gazeuse en sortie d'expérimentation pour le système calcite –muscovite – NO – eau salée. Le CO_2, absent au départ, est apparu lors de la réaction de la dissolution de la calcite dans le milieu aqueux. Le monoxyde d'azote a réagi avec la phase aqueuse et la roche pour donner du N_2O. 236

Figure 102 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant (I) et après expérimentation (II) à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et de monoxyde d'azote. 237

Figure 103 : Images MEB BSE de la muscovite et de la calcite en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage synthétique muscovite – calcite sous atmosphère de NO et en présence d'eau salée. (I) muscovite, (II, III, IV) différentes particules de calcite. 238

Figure 104 : Spectre Raman du NO initial (haut) et de la phase gaz en sortie d'expérimentation (bas) concernant le système roche réservoir – NO – eau salée (150°C, 100 bar, 1 mois)..... 240

Figure 105 : image en microscopie optique d'une inclusion fluide synthétique et spectres Raman correspondants. L'inclusion contient une phase aqueuse (spectre du haut) contenant du N_2O, NH_4^+, NO_3^-, ainsi qu'une phase gazeuse (spectre du bas) composée de NO, N_2O et CO_2. 242

Figure 106 : Images en microscopie optique de la roche réservoir avant (I) et après (II) expérimentation. (Fr) fracture, (Ma) matrice. Les zones 1 et 2 correspondent aux images de la Figure 107. 243

Figure 107 : Images MEB en BSE de l'échantillon de roche réservoir après réactivité en présence de NO pur et eau salée. (1) vue globale sur la matrice et la fracture, (1a) zoom sur un cristal d'anhydrite, (2) zoom sur la porosité créée dans la fracture, (3) cristaux de barytine. (anh) anhydrite, (aq) argiles et quartz, (ba) barytine, (cal) calcite, (dol) dolomite, (m) matrice, (f) fracture. 244

Figure 108 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche réservoir avant et après réactivité en présence de NO et d'eau salée à partir des formules structurales calculées sur 11 oxygènes et Fe^{3+} (Harvey, 1943). Le diagramme est adapté à partir de Hubert, 2009. (cercles gris) échantillon sain, (cercles noir) échantillon témoin (azote), (cercles blancs) échantillon après expérimentation au NO. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre IV du présent manuscrit. 246

Figure 109 : Spectres Raman de la phase gaz initial (haut) et en sortie d'expérimentation (bas) concernant le système roche couverture – NO en présence d'eau salée. Le CO_2 absent au départ est apparu lors de la réaction de la roche avec le NO..... 247

Figure 110 : Spectres Raman de chacune des phases contenues dans l'inclusion fluide issue de l'expérimentation roche couverture-NO-eau salée. Haut : phase liquide, bas : phase vapeur..... 248

Figure 111 : Roche couverture avant et après expérimentation en présence de NO et eau salée chargée à 25 g/l NaCl. (I) échantillon initial, (II) échantillon final, (1) zone d'analyse en MEB correspondant à l'image 1 de la Figure 112. 249

Figure 112 : images en MEB de l'échantillon solide de la roche couverture en sortie d'expérimentation concernant la réactivité sous atmosphère de NO et en présence d'eau salée. (I) Vue d'ensemble de la roche en BSE, (II) cliché BSE d'une ex-sidérite zonée, (III) ex-pyrite oxydée en hématite, (IVb) zoom sur une barytine, (Vb) paillettes d'hématite. (ar) argiles, (ba) barytine, (c) calcite, (Hm) paillette d'hématite, (Hp) pyrite oxydée in situ en hématite, (Hs) sidérite oxydée in situ en hématite, (qtz) quartz, (Φ) porosité. (a) : Images BSE, (b) : SE. 251

Figure 113 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture avant et après réactivité en présence de NO et d'eau salée. (losanges noirs) échantillon sain, (losanges gris) échantillon témoin (azote), (losanges blancs) échantillon après expérimentation au NO. (IS S / Chl) interstratifiés smectite – chlorite, (IS I / S) interstratifiés illite – smectite, (Ms) muscovites. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943) pour 11 oxygènes et Fe^{3+}. Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III du présent manuscrit. 252

Figure 114 : Diagramme d'équilibre de dissolution de la dolomite, calcite et sidérite fonction du pH et de l'activité du $CO_{2,aq}$. Les équilibres sont calculés sur SUPCRT92 à partir des réactions V.4.7, V.4.8 et des activités de calcium, magnésium et fer relevées dans les différentes expériences. (I) conditions correspondantes aux assemblages synthétiques (S1 : dolomite, S2 : calcite). (II) conditions correspondant aux roches naturelles (réservoir : dolomite, couverture : calcite). Les cadres correspondent aux plages de valeurs possibles pour les expériences. Equations en annexes. 258

Figure 115 : diagrammes de stabilité des espèces aqueuses et minérales des systèmes N-H_2O et Fe-S-H_2O en fonction du pH et de la fugacité d'oxygène. Les diagrammes sont tracés dans les conditions expérimentales via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Le cadre rouge

correspond aux plages de valeurs possibles pour l'état final de chaque réaction. La zone rouge sur le diagramme de droite correspond à la zone de stabilité des nitrates. Equations en annexes. 260

Figure 116 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage synthétique dolomite – pyrite en présence du mélange de gaz et d'eau salée. Gaz départ : spectre du gaz avant expérimentation (analyse en sortie de bouteille). 271

Figure 117 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique dolomite + pyrite avant et après expérimentation. L'échantillon a été placé à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl) et d'un mélange de gaz contenant CO_2 et des fractions réduites de SO_2, O_2, N_2 et Ar. (dol) dolomite, (Hm) hématite, (Py) pyrite. 272

Figure 118 : Images réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique dolomite – pyrite soumis au mélange de gaz. (I) aperçu des minéraux de l'échantillon, (II, III) zoom en surface d'un cristal de calcite, (IV) ex-pyrite oxydée, (V) zoom sur la surface de la pyrite oxydée. (anh) anhydrite, (dol) dolomite, (Hm) hématite, (Φ) porosité. 273

Figure 119 : Spectre Raman de la phase gaz en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage calcite – muscovite soumis au mélange de gaz en présence d'eau salée (25 g/l NaCl). CO_2, O_2 et N_2 sont toujours présents, alors que SO_2 a disparu. L'argon n'est pas détectable en analyse Raman (gaz monoatomique). Gaz départ : spectre du gaz avant expérimentation (directement en sortie de bouteille). 274

Figure 120 : Images en microscopie optique de l'assemblage minéralogique synthétique calcite + muscovite avant et après expérimentation avec le mélange de gaz. Les minéraux ont été placés à 150°C et 100 bar en présence d'eau salée (25 mg/l NaCl). (Cal) calcite, (Ms) muscovite. 275

Figure 121 : Images BSE réalisées au MEB sur les solides en sortie d'expérimentation concernant l'assemblage minéralogique calcite + muscovite en présence du mélange de gaz. L'anhydrite est apparue lors de la réactivité de la calcite (présentant des figures d'altération) avec le mélange de gaz. La muscovite semble être intacte. 276

Figure 122 : spectre Raman du gaz en entrée et sortie d'expérience. En comparaison avec le pic du CO_2 pris comme constant, les pics du SO_2 et O_2 ont diminué, alors que le pic du N_2 a augmenté 313

Figure 123 : Echantillon de flysch Campanien avant et après expérimentation. La roche a été en contact avec le mélange de gaz contenant CO_2, SO_2, O_2, N_2 et Ar. (a) pyrite oxydée, (b) paillettes d'anhydrite. 315

Figure 124 : diffraction en rayons X de la roche (A) et de la poudre de paillettes l'accompagnant (B) après expérimentation. (Anh) anhydrite, (Cal) calcite, (Chl) chlorite, (ill) illite, (Gp) gypse. 316

Figure 125 : Photos sous microscopie électronique à balayage du flysch Campanien après expérimentation en présence du mélange de gaz. (1a, 2) photo en BSE, (1b) zoom en BSE sur la photo 1a, (3) photo en SE. (a) calcite, (b) silicates (argiles et quartz), (c) magnésite, (ds) hématite ex-sidérite, (dp) hématite ex-pyrite, (e) anhydrite, (f) barytine. 317

Figure 126 : Diagramme Si versus charge interfoliaire des argiles de la roche couverture. (losanges noirs) échantillon sain, (losanges gris) échantillon témoin, (losanges blancs) après expérimentation au mélange de gaz. Les points ont été calculés à partir des points d'analyse en MET (présentés Tableau 54) par la méthode d'Harvey (Harvey, 1943). Les données concernant les argiles avant expérimentation sont décrites dans le chapitre III. Les données montrent une légère concentration des points d'analyse dans un domaine proche des interstratifiés illite-smectite et un léger appauvrissement en fer. 319

Figure 127 : Equilibre SO_2 / HSO_4^- de l'équation III.5.1 tracé en fonction du pH et de la fugacité de O_2. Il est tracé pour 150°C et 100 bar d'après les données fournies pas le logiciel SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). 321

Figure 128 : Diagramme log (a_{Ca} / a_{Mg}) vs Log (a_{CO2}/a_{SO4}) définissant la stabilité des carbonates calco-magnésiens face à l'anhydrite pour les expériences de réactivité des roches face au SO_2. Le diagramme est tracé pour trois valeurs de pH (4, 5 et 6) à partir des équilibres calculés sous SUPCRT92 (Johnson et al. 1992) pour 150°C et 100 bar. Les points rouges correspondent respectivement à l'équilibre final des expériences concernant le mélange de gaz. Les activités ioniques de chaque expérience sont calculées par le modèle B-dot sous Chess à partir des données ICP de la phase aqueuse. L'activité du CO_2 a été estimée selon deux valeurs : 1) sa solubilité dans une eau salée à 25 g/l de NaCl dans les conditions expérimentales (valeur minimale), 2) sa quantité totale finale, en supposant que le CO_2 ne se soit pas désolubilisé (valeur maximale). Les valeurs des témoins sont estimées en fonction de la quantité de carbonates dissous. (cv) roche couverture, (rsv) roche réservoir, (S_2) assemblage synthétique calcite-muscovite. Le pH final étant inférieur à 3, les carbonates laissent place à l'anhydrite et sont complètement dissous. Les équilibres et constantes de réaction sont donnés en annexes. 322

Figure 129 : Diagrammes pH versus log($a_{O_{2,aq}}$) des systèmes Fe-CO_2-H_2O et Fe-S-H_2O dans les conditions expérimentales (150°C et 100 bar). Les diagrammes sont calculés après calcul des équilibres via SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Les équations sont présentées en

annexes. L'activité du fer (considéré comme Fe^{III}) et du CO_2 sont fixées à partir des données ICP-MS de la phase aqueuse et de l'équation B-dot. Le rectangle rouge correspond à la position du système en fin d'expérimentation. Les équilibres et constantes de réaction sont donnés en annexes. 323

Figure 130 : boucle de calage des quantités de calcite dissoutes et anhydrite produites. Le calcul est basé sur la quantité de sulfates présente dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation établie à partir du Tableau 26 et de la quantité d'eau présente au départ de l'expérience. La dolomite est considérée comme stable et l'hématite comme étant complètement oxydée par l'oxygène..... 327

Figure 131 : Evolution schématique de la zone autour du puits d'injection saturée en eau pour les roches réservoir et couverture lors de l'injection d'O_2. Schéma conceptuel obtenu à partir de l'interprétation des résultats issu de la présente thèse. Les courbes représentent l'évolution des gaz, des minéraux, du pH et de la porosité de façon conceptuelle depuis la zone d'injection (gauche) jusque dans la zone non perturbée (droite). (1) évolution des chlorites de la couverture. (Max.) quantité maximale..... 342

Figure 132 : Evolution schématique de la zone autour du puits d'injection saturée en eau pour les roches réservoir et couverture lors de l'injection de NO. Schéma conceptuel obtenu à partir de l'interprétation des résultats issu de la présente thèse. Les courbes représentent l'évolution des gaz, des minéraux, du pH et de la porosité de façon conceptuelle depuis la zone d'injection (gauche) jusque dans la zone non perturbée (droite). (1) évolution des chlorites de la couverture. (Max.) quantité maximale..... 347

Figure 133 : Evolution schématique de la zone autour du puits d'injection saturée en eau pour les roches réservoir et couverture lors de l'injection de SO_2. Schéma conceptuel obtenu à partir de l'interprétation des résultats issu de la présente thèse et des travaux de Xu et al., 2007. Les courbes représentent l'évolution des gaz, des minéraux, du pH et de la porosité de façon conceptuelle depuis la zone d'injection (gauche) jusque dans la zone non perturbée (droite). (1) évolution des chlorites de la couverture. (Max.) quantité maximale..... 350

Figure 134 : Schéma représentatif des paramètres essentiels à un bon stockage (I, II) et des risques de fuite à éviter éviter (A, B, C, D). (I) Injectivité conservée au niveau du puits, (II) neutralisation du gaz et précipitation minérale dans les zones périphériques du stockage. (A) fuite par diffusion au travers de la roche de couverture, (B) fuites induite par fracturation de la roche, due à une surpression lors de l'injection, (C) fuite par création de chemins préférentiels par réactivité des roches, (D) fuites par une zone de faille préexistante (d'après GIEC, 2005). 355

Figure 135 : Diagrammes de Hitchon (1996) pour le CO_2 (I) et adaptés pour les gaz annexes réactifs. (II) diagramme de l'oxygène, (III) diagramme du dioxyde de soufre, (IV) diagramme du monoxyde d'azote. Ces diagrammes sont valables pour des quantités importantes de composés injectés, et ne présentent qu'une première réflexion sur la stabilité de tels stockages de gaz. 357

Liste des tableaux

Tableau 1 : pH des équilibres des espèces aqueuses du CO_2 calculés sous SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) pour des couples de température correspondant aux conditions de vapeur saturante (1 et 8 bar), et à une pression typique d'un stockage en profondeur (100 bar). 50

Tableau 2 : analyses MET réalisées sur la muscovite d'Ukraine utilisée dans le mélange synthétique calcite + muscovite. La composition est homogène. Les valeurs sont exprimées en mole %..... 97

Tableau 3 : quantités de gaz à piéger dans la capsule pour une masse moyenne d'eau de 0,5 g dans la capsule. m = masse du gaz, n = nombre de moles de gaz..... 104

Tableau 4 : masses moyennes déterminées par pesées de gaz piégés dans les capsules en or lors du chargement. (m) masse du gaz, (n) nombre de moles de gaz. 104

Tableau 5 : Liste des standards de minéraux utilisés à la microsonde électronique CAMECA SX-100. 109

Tableau 6 : Incertitudes sur les mesures à la microsonde électronique SX-100. Exemple d'une analyse sur la dolomite de fracture de la roche réservoir issue du forage de Rousse (4580 m). Les éléments ont été analysés à 10 nA. 110

Tableau 7 : Eléments dosés au SARM et modes de dosages. 112

Tableau 8 : Exemple de composition du gaz avant et après expérimentation pour la roche réservoir dans le cas du mélange de gaz. La composition de gaz avant expérimentation est connue. Il est possible de remonter à la composition en fin d'expérimentation avec les rapports d'aires de pics correspondant aux gaz et la composition initiale du gaz. L'argon est invisible en Raman, néanmoins sa quantité initiale est connue et considérée comme étant constante au cours de l'expérience. 116

Tableau 9 : représentation du mode utilisé pour délimiter les phases minérales sur la zone d'étude. Les croix représentent les éléments détectés qualitativement par cartographie X. (1) : La dolomite est ferrifère en certaines zones – (2) : Les minéraux argileux ne contiennent pas tous les mêmes proportions de potassium, magnésium et calcium. 117

Tableau 10 : Classification des phyllosilicates (D'après Besson et al., 1990)..... 121

Tableau 11 : Quelques distances interfoliaires spécifiques des argiles..... 122

Tableau 12 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant aux expériences-témoin en présence d'azote pur. (S1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S2) assemblage synthétique calcite – muscovite. 136

Tableau 13 : molarité des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation et à la fin de la simulation concernant les différents systèmes N_2 – solide – eau salée (25 g / l). (S1) Assemblage pyrite – dolomite, (S2) assemblage calcite – muscovite, (Rsv) roche de réservoir, (Cv) roche de couverture. 137

Tableau 14 : Analyses élémentaires des muscovites de départ, issues des l'échantillon de départ et issues de la réactivité en présence d'eau salée et N_2. Les données correspondent aux composantes atomiques dans la formule structurale de la muscovite. Elles sont recalculées à partir des analyses réalisées par MET-EDS et de la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943). 140

Tableau 15 : Analyses élémentaires des argiles de la roche réservoir après expérience sous atmosphère d'azote (N_2). Les données correspondent aux analyses brutes effectuées par MET-EDS. Les moyennes des analyses sur la roche de départ sont ajoutées pour comparaison. Les points sont présentés dans le chapitreIII 142

Tableau 16 : Analyses élémentaires des argiles de la roche couverture après expérience sous atmosphère d'azote (N_2). Les données correspondent aux analyses brutes effectuées par MET-EDS..... 145

Tableau 17 : constantes de dissolution des principaux équilibres avec la phase aqueuse, calculés sur SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) à 150°C et 100 bar. 147

Tableau 18 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience témoin. S1 : assemblage dolomite – pyrite. S2 : assemblage synthétique calcite – muscovite. 152

Tableau 19 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence du CO_2 pur. (S_1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S_2) assemblage synthétique calcite – muscovite. 154

Tableau 20 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation concernant le système CO_2 – dolomite, pyrite – eau salée (25 g / l). (N_2) expérience témoin, (CO_2) expérience roche, CO_2 et eau salée. 155

Tableau 21 : molarité des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation concernant le système CO_2 – calcite, muscovite – eau salée (25 g / l). (N_2) expérience témoin, (CO_2) expérience roche, CO_2 et eau salée. 156

Tableau 22 : Formules structurales des muscovites de départ, issues des l'échantillon témoin et soumises au CO_2 pur. Les données correspondent aux composantes atomiques dans

la formule structurale de la muscovite. Elles sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et de la formule de Harvey pour des phyllosilicates à 11 oxygènes (Harvey, 1943). 158

Tableau 23 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation concernant le système CO_2 – roche couverture – eau salée (25 g / l) (CO_2) et l'expérience témoin (N_2)..... 159

Tableau 24 : Composition atomique des argiles de la couverture après expérience sous atmosphère de dioxyde de carbone (CO_2) comparée aux argiles de l'échantillon témoin sous atmosphère d'azote. Les formules structurales sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943). 162

Tableau 25 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du CO_2 pur en milieu aqueux salé. Assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. Assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (3) CO_2 produit par la dissolution des carbonates. 168

Tableau 26 : Evolution minéralogique de la roche de couverture au cours de la simulation de la réactivité en présence de CO_2 pur. La fugacité d'oxygène ($f O_2$) est une valeur symbolique de l'état d'oxydation du système. Elle est présentée en bar. Les valeurs numériques sont exprimées en mol. Les valeurs en pourcentage molaire montrent les taux de dissolutions ou de précipitation des minéraux par rapport à leur proportion initiale..... 169

Tableau 27 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence de SO_2 pur. Le système contenant la calcite est étudié pour deux concentrations différentes de SO_2 : une faible proportion (LSO_2) en défaut par rapport à la roche et une forte proportion, en large excès par rapport à la roche (HSO_2). Les autres expériences contenant un solide sont réalisés pour un rapport massique eau / SO_2 proche de 1 et sont doublées d'un témoin contenant de l'azote à la place du SO_2. (S1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S2) assemblage synthétique calcite – muscovite. 173

Tableau 28 : Molarités (mol/l) du calcium, strontium et des sulfates de la phase aqueuse prélevée après expérimentation. (1) faible concentration de SO_2 (échantillon 1), (2) forte concentration de SO_2 (capsule 2). Les analyses sont effectuées par ICP..... 178

Tableau 29 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin, (SO_2) expérience roche, SO_2 et eau salée. Le silicium est constant quelle que soit l'expérimentation. Les autres éléments, excepté le

sodium, sont sept à vingt fois plus concentrés dans l'expérience avec le SO_2 pur que dans l'expérience témoin. Les analyses sont effectuées par ICP. 188

Tableau 30 : Analyses MET sur les muscovites de l'échantillon témoin et les minéraux silico-alumineux de l'expérience avec SO_2 pur. 193

Tableau 31 : Molarité (mol/l) des éléments dissous dans la phase aqueuse prélevée après l'expérimentation concernant la roche réservoir sous atmosphère de SO_2 et en présence d'eau salée. 194

Tableau 32 : Analyse en MET des rares particules argileuses encore présentes après l'expérimentation concernant la roche réservoir sous atmosphère de SO_2 en milieux aqueux salé. Les valeurs sont exprimées en mole %. 198

Tableau 33 : concentrations en mol/l des éléments présents dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation. (N_2) témoin, (SO_2) expérience de réactivité de la roche couverture face au SO_2 pur. La concentration de magnésium pour le témoin est inférieure à la limite de détection de l'appareil. 200

Tableau 35 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (SO_2) expérience roche réservoir, SO_2 et eau salée. 221

Tableau 36 : Analyse quantitative de l'évolution des solides et gaz lors des simulations concernant l'expérience roche réservoir-eau salée-SO_2. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2. 222

Tableau 37 : : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (SO_2) expérience roche couverture, SO_2 et eau salée. 224

Tableau 38 : Analyse quantitative de l'évolution des solides et gaz lors des simulations concernant l'expérience Roche couverture-eau salée-SO_2. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2. 225

Tableau 39 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence de NO pur. (S1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S2) assemblage synthétique calcite – muscovite. 228

Tableau 40 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin, (NO) expérience contenant dolomite et pyrite, NO et eau salée. 233

Tableau 41 : molarité en mol/l des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin contenant calcite, muscovite, N_2 et eau salée, (NO) expérience contenant calcite, muscovite, NO et eau salée. 236

Tableau 42 : Formules structurales des muscovites de départ, après expérience sous atmosphère d'azote (N_2) et sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO) recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et de la formule de Harvey sur une base de 11 oxygènes (Harvey, 1943). 239

Tableau 43 : molarité (mol / l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation. (N_2) expérience témoin, (NO) expérience contenant roche, NO et eau salée. 241

Tableau 44 : Analyses élémentaires des argiles après expérience sous atmosphère d'azote (N_2) et sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO). Les formules structurales sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943). 245

Tableau 45 : molarités (mol / l) des éléments présents dans la phase aqueuse en fin d'expérimentation. (N_2) témoin, (NO) expérience de réactivité de la roche couverture face au NO pur. La concentration de magnésium pour le témoin est inférieure à la limite de détection de l'appareil. 248

Tableau 46 : Analyses élémentaires par MET-EDS des argiles de la couverture après expérience sous atmosphère d'azote (N_2) et sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO). Les valeurs sont exprimées en mole %. 250

Tableau 47 : Composition atomique des argiles de la couverture après expérience sous atmosphère de monoxyde d'azote (NO) comparée aux argiles de l'échantillon témoin sous atmosphère d'azote. Les formules structurales sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS du Tableau 46 et la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943)..... 253

Tableau 48 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du NO en milieu aqueux salé. assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (1) pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de pyrite. (2) pourcentage calculé par rapport à la quantité initiale de fer contenue dans tout le système. (3) CO_2 produit par la dissolution des carbonates sa variation molaire est calculée par rapport à sa quantité initiale. 267

Tableau 49 : Quantités de solide, liquide et gaz présentes dans chaque capsule en or correspondant à une expérimentation en présence du mélange de gaz. (S_1) assemblage synthétique dolomite – pyrite, (S_2) assemblage synthétique calcite – muscovite. 270

Tableau 50 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation et à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (Mélange) expérience roche, mélange de gaz et eau salée. 271

Tableau 51 : molarité (mol/l) des principaux éléments présents dans la phase aqueuse après expérimentation et à la fin de la simulation. (N_2) expérience témoin, (Mélange) expérience roche, mélange de gaz et eau salée. 275

Tableau 52 : Analyses élémentaires des muscovites de départ, issues des l'échantillon témoin et soumises au mélange de gaz. Les données correspondent aux composantes atomiques dans la formule structurale de la muscovite. Elles sont recalculées à partir des analyses réalisées en MET-EDS et de la formule de Harvey pour des argiles à 11 oxygènes (Harvey, 1943). 277

Tableau 53 : Analyses de la composition de la phase aqueuse après expérimentation pour l'échantillon témoin (N_2) et l'échantillon d'étude (Giw) exprimée en mol / l. 314

Tableau 54 : Analyses MET sur les argiles du flysch Campanien après expérimentation en présence du mélange de gaz. Les analyses ont été réalisées au SCMEM à Nancy. Les analyses sont exprimées en % élémentaire. 318

Tableau 55 : Analyse quantitative des solides et gaz en fin de chaque expérience dans le cadre de la réactivité du mélange de gaz en milieu aqueux salé. Assemblage synthétique 1 : dolomite – pyrite. Assemblage synthétique 2 : calcite – muscovite. (1) Pourcentages calculés par rapport à la quantité initiale de SO_2. (2) Pourcentage calculé par rapport à la quantité initiale de fer contenue dans tout le système. (3) CO_2 produit par la dissolution des carbonates. 329

Tableau 56 : Evolution minéralogique de la roche au cours de la simulation de la réactivité de la couverture. Les valeurs numériques sont exprimées en mol. La simulation est réalisée pour une quantité d'eau constante égale à 0,5 ml. Les valeurs en pourcentage molaire montrent les taux dissolutions ou précipitation des minéraux par rapport à leur proportion initiale. 331

Tableau 57 : Tableau comparatif de la réactivité des roches du site de stockage en conditions expérimentales face à chaque gaz pur étudié. (1) variation de la porosité évaluée pour les roches expérimentales pour un rapport gaz / roche égal à 1 et un rapport eau / roche égal à 5 dans les conditions de fond. Entité exprimée en valeur absolue (volume de vides final

/ roche final). La porosité initiale est inférieure à 0,3%. (Beid. p.) beidellitisation partielle des illites, (Chl/Beid) chloritisation / beidellitisation, (d.) dissolution, (d. chl.) dissolution des chlorites. Minéraux : (anh) anhydrite, (ba) barytine, (hm) hématite, (S_0) soufre natif. 352

Résumé

La capture et le stockage géologique du CO_2 constituent une option importante de limitation des émissions de gaz à effet de serre au niveau des pôles industriels et des centrales de production d'énergie. Les gaz capturés à l'issu de ces chaînes de production ne sont pas constitués de CO_2 pur mais contiennent une fraction (jusqu'à 10 %) de gaz annexes qui sont essentiellement Ar, N_2, O_2, SOx et NOx. Ces gaz étant pour la plupart très réactifs il est essentiel de connaitre leur impact sur les conditions physico-chimiques du réservoir géologique d'accueil, ainsi que sur l'environnement dans le cas d'une de contamination des aquifères voisins du stockage. Des expérimentations en laboratoire ont simulé le vieillissement de roches de réservoir et couverture en provenance d'un réservoir carbonaté du Bassin aquitain et d'assemblages minéralogiques synthétiques dans des conditions de séquestration géologique. Les roches associées à une saumure sont altérées au contact de divers composés gazeux à 100 bar et 150°C sur une durée d'un mois : CO_2 pur, SO_2 pur, NO pur et un mélange contenant majoritairement du CO_2 et des fractions de Ar, N_2, SO_2, O_2. Chaque expérience est comparée à une expérience témoin où le composé gazeux est remplacé par de l'azote. Le CO_2 ne montre qu'une réactivité limitée sur les minéraux des roches. Le NO et le SO_2 montrent une réactivité intrinsèque passant par des dismutations en phase aqueuse ou vapeur induisant une forte altération de la roche par une attaque acide couplée à une oxydation poussée des minéraux constitutifs des roches. Le mélange de gaz montre de la même façon une réactivité double : le SO_2 s'oxyde en acide sulfurique s'attaquant aux carbonates et minéraux argileux et l'O_2 oxyde tous les minéraux possédant du fer ou du soufre réduit. Les gaz annexes contrôlent donc la réactivité des roches en grande profondeur. Leur présence pourrait complètement changer le comportement des roches (porosité, rhéologie) lors du stockage. Leur implication devra être anticipée dans chaque cas concret de stockage en fonction de la composition du gaz d'injection, de la minéralogie et des propriétés pétrophysiques des roches.

Abstract

Capture and geological storage of CO_2 are a main option to limit GHEG emissions of industrial poles and power plants. The captured gases are not constituted by pure CO_2 but contain a fraction (until 10%) of other gases: Ar, N_2, O_2, SOx and NOx. Most of these gases are highly reactive and could have a strong influence on physical and chemical conditions of the milieu and on the environment if contamination of neighbour aquifers occurs by leakages. Several laboratory experiments investigated the reactivity of carbonated reservoir and cap rocks from the Aquitaine Basin as well as the reactivity of synthetic mineralogical blends in geologically relevant P-T conditions. The rocks, associated to brine, were altered in presence of various gaseous components at 100 bar and 150°C during one month: pure CO_2, pure SO_2, pure NO and a CO_2 mixture containing fractions of Ar, N_2, SO_2 and O_2. Each experiment was compared with a blank in which the initial gas was replaced with pure N_2. Pure CO_2 show a limited reactivity on the rocks. NO and SO2 show a intrinsic reactivity by disproportionations in aqueous or vapour phases implying a high alteration of rocks by coupled acid – base and oxidation mechanisms. The gas mixture show also a double reactivity: SO_2 is oxidized in sulphuric acid dissolving carbonates and clay minerals and O2 oxidizes all reduced mineralogical phases. These gases even in limited fractions control the reactivity of rocks. Their presence could change the behaviour of the rock toward gas and induce positive as well as negative transformations. Their implication must be checked for each geological storage as a function of gas composition, mineralogy and petrophysical properties of rock.