



HAL
open science

Caractérisation des changements dans les propriétés de réservoir carbonaté induits par une modification dans la structure des pores lors d'une injection de CO₂: application au stockage géologique du CO₂

Papa Ousmane Mangane

► **To cite this version:**

Papa Ousmane Mangane. Caractérisation des changements dans les propriétés de réservoir carbonaté induits par une modification dans la structure des pores lors d'une injection de CO₂: application au stockage géologique du CO₂. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Montpellier 2, 2013. Français. NNT: . tel-01142136

HAL Id: tel-01142136

<https://hal.science/tel-01142136>

Submitted on 14 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
- Sciences de Techniques du Languedoc-Roussillon -

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Caractérisation des changements dans les propriétés de réservoir carbonaté induits par une modification dans la structure des pores lors d'une injection de CO₂: application au stockage géologique du CO₂

Soutenance le 25 Juin 2013

Papa Ousmane MANGANE

JURY :

P. GOUZE Chargé de Recherche au CNRS – Montpellier Directeur de thèse

P. A. PEZARD Directeur de Recherche au CNRS – Montpellier Co- Directeur de thèse

M. LOPEZ Professeur à l'Université de Montpellier 2 – Président du jury

J. M. SOLER Professeur d'Investigation à l'IDÆA-CSIC, Barcelone - Rapporteur

J. BORGOMANO Référent carbonates à TOTAL, Professeur des Universités - Rapporteur

O. TREVISAN Directeur du CEPETRO – UNICAMP, São Paulo – Brazil - Examineur

REMERCIEMENTS

Ayant fait toutes mes études supérieures en France, ces remerciements ne se limiteront pas qu'aux personnes avec qui j'ai travaillé durant ces trois années de thèse.

Et je ne saurai ouvrir cette partie sans commencer par remercier **Philippe Pezard**, grâce à qui j'en suis arrivé là (on peut le dire).

TRUE STORY : Année scolaire 2008-2009, en cherchant un stage en entreprise pour clôturer mon Master, Philippe Pezard (un des professeurs de Master à l'Université de Montpellier, me recommanda auprès de **Philippe Lapointe** carbonatiste au centre scientifique de TOTAL Pau (CSTJF) avec qui j'ai effectué l'une de mes plus enrichissantes expériences scientifiques (Stage Master 2 à Total). Portant sur la caractérisation pétrophysique de l'aquifère de Majorque, ce stage a été réalisé en collaboration avec l'équipe de géophysique en forage de l'Université Montpellier 2 dirigée par Pezard. Lors d'une campagne de géophysique en forage à Majorque, Pezard et moi avons eu une discussion ô combien intéressante et déterminante dans son 4x4 :

Pezard : « Ousmane, qu'aimerais tu faire après ton master ». **Ousmane** : « J'aimerais bien compléter ma formation de géosciences pétrolières, reçue à travers le master « Réservoirs géologiques » de l'UM2, en intégrant l'institut français de pétrole (IFP) ... pour par la suite travailler dans une compagnie pétrolière (Total, Schlumberger, Shell etc ...) en tant qu'ingénieur géologue pétrolier ... ». **Pezard** : « Ousmane, moi je t'ai eu en cours et j'ai eu l'occasion de voir travailler ... et je trouve que t'as plus l'esprit de recherche et dans les compagnies pétrolières juste avec un master professionnel, y a de fortes chances que t'en fasses pas, de la recherche et ce serait dommage ... Je te conseillerai plutôt de faire une thèse ... Avec un titre de docteur, tu pourras ainsi prétendre à un poste dans le secteur recherche et développement de compagnies pétrolières ... ». **Ousmane** : « Ok, je vais y songer ».

Mon stage à Total fini, l'obtention de mon Master acquis, je reçois un coup de téléphone de Pezard : « Salut Ousmane, je t'appelle pour te proposer un projet de thèse que (si tu l'accepte) tu réaliseras à Géosciences Montpellier dans l'équipe Transport dans les milieux poreux avec **Philippe** (encore un, décidément) **Gouze** ... On a déjà le financement ... » ... Et c'est comme ça que je suis venu à faire cette thèse.

Je remercie (*a lot, a lot*) ainsi Pezard pour toute la confiance qu'il m'accordée depuis des années et de m'avoir offert cette opportunité d'effectuer ce travail de recherche.

Un remerciement tout aussi particulier à mon encadrant de thèse, **Philippe Gouze**, qui m'a beaucoup apporté scientifiquement et SURTOUT qui a su se montrer très (trop) patient avec moi. En effet, ayant une formation de géologie à la base, ce n'était pas du tout évident de rentrer dans ma thèse qui a trait à la physique, la chimie, la programmation en C (jusqu'à maintenant je suis pas encore réellement rentré dedans) ... Et il en était conscient. Donc, un grand Merci (*a lot, a lot*) à ce **Monsieur**. M'ayant consacré beaucoup de son temps pour la réalisation de mes expériences de percolation, je remercie **Linda Luquot** ; et par la même occasion, **Richard Leprovost** l'ingénieur qui s'occupe des bancs de percolation ICARE. Je tiens à remercier les autres membres de l'équipe **Charlotte Garing**, **Jalal Dweik**, **Gérard Lods**, **Vanessa Hebert**, **Halidi Abdoulghafour**, et **Paul Jouanna**.

Un grand merci à mon cher Monsieur **Grosbeau** (Fabrice) pour tous mes soucis informatiques qu'il a pu régler (des fois par magie, je crois) et de m'avoir beaucoup aidé à me familiariser avec LINUX. Merci à **Michel Séranne** (représentant de l'école doctorale) de tous ses conseils pour le bon déroulement de cette thèse.

Je tiens également à remercier quelques chercheurs de Géosciences Montpellier, qui n'ont pas forcément participé à ma thèse, mais qui m'ont beaucoup marqué, je dirai même qui m'ont donné goût à la recherche, ce qui n'est pas négligeable: **Laurent Dézileau**. Tout part de mon stage de Licence 3 ème avec ce Monsieur (« Reconstitution des paléo tempêtes au sein de la lagune de Ville Neuve les Maguelone »). Ce stage m'a permis de me spécialiser à l'issue des trois années de licence de géologie générale (ce qui n'était pas chose facile, vu le nombre de branches existantes dans la géologie), en me donnant goût à la sédimentologie, plus précisément à l'étude des réservoirs. **Michel Lopez**. C'est à travers son master (son bébé) « Réservoirs Géologiques » que j'ai acquis toutes mes compétences en géosciences pétrolières qui m'ont permis d'en arriver là, tout simplement. Donc un grand merci à ce **Monsieur**. Et pour finir, je dirai juste « Dieu créa **Philippe Laurent** et **Marc Daignières** ». Aussi, un grand merci à mon cher **Jean Louis Cappelli** (TOTAL, CSTJF), mon « CARBONTE MENTOR».

Ha les « copains », comment pourrai je finir ces remerciements, sans parler de votre contribution dans le bon déroulement de ces trois années de thèse : **Renaud Pelcat** (TOZ) mon fidèle et très cher ami qui, bien qu'il soit pas dans le monde de la recherche, s'est beaucoup intéressé à ma thèse. Merci pour toutes les discussions scientifiques, ô combien intéressantes, autour de ma thèse (surtout sur la diminution de la perméabilité en contexte de dissolution) et surtout d'avoir su me prêter l'oreille dans les moments difficiles de la thèse. **Jérôme Augustin** mon homologue africain, bonsoir ! Merci de m'avoir incité à maintes reprises d'oublier un peu ma thèse et de m'adonner à certaines activités, des fois pas catholiques (sorties et autres ...), afin de décompresser. Un grand merci à **Cédric Gal** (le Garou), **Yoann Molina** (mon tonton adoré), **Mathieu Naigeon** (salace boy), **Julien Baticle** (mon papa adoré) et **Gabriel Aubert** (le Zémeul); et particulièrement à mon cher **Thibault Cavailhes** « La vérité, tu la sais » ... Un merci à la famille **Celse** aussi.

Je tiens également à remercier tous mes **collègues thésards** du laboratoire Géosciences Montpellier. Ce fût un réel plaisir d'avoir effectué cette thèse à vos côtés. Merci pour la bonne ambiance dans le groupe : **Théo Berthet**, **Greg Fanjat**, **Greg Ballas**, **Dimitri Laurent**, **Steve Peuble**, **Eglantine Husson**, **Thibault Cavailhes**, **Lyvan DE MIN** ; sans oublier bien sûr mon cher **Thomas Tixier** et **Camille Le Noëne**.

Kate Higgie, **Kate Higgie** !!! KousKous Team !!! Un grand merci à ma chère Dr Higgie pour son soutien, sa patience et sa compréhension; de m'avoir remonté le moral à maintes reprises. MERCI.

Je souhaite enfin remercier les personnes sans qui rien ne serait possible, mes PARENTS: **Saliou Mangane** et **Aminatou Diouf**. Merci, Merci de votre grand investissement pour que ma réussite; Merci de vos encouragements, vos prières ... Je pourrai jamais vous remercier assez. Vous êtes MAGIQUES !!! PS : Chères sœurs et frères, vous êtes trop nombreux pour que je m'aventure à vous citer (ha ces africains pfff). Je vous dit juste Merci.

Dr hOUSE

Tables des matières

REMERCIEMENTS

Introduction	(1)
Problématique	(2)
Objectifs	(4)

Partie I – Etude bibliographique

1. Le stockage géologique du CO₂	(9)
1.1. Principe du stockage géologique du CO₂	(10)
1.2. Injection du CO₂ en profondeur	(11)
1.3. Mécanismes de piégeages du CO₂ dans les formations géologiques	(12)
1.3.1. Piégeage physique: stratigraphique et structural	(12)
1.3.2. Piégeage physique: Piégeage résiduel du CO ₂	(13)
1.3.3. Piégeage physique: hydrodynamique	(14)
1.3.4. Piégeage géochimique: Piégeage par solubilité	(14)
1.3.5. Piégeage géochimique: Piégeage minéralogique	(15)
1.3.6. Piégeage par formation d'hydrate de CO ₂	(15)
1.4. Sites de stockage géologique pour le CO₂	(16)
1.4.1. Récupération assistée du pétrole: <i>EOR, Enhanced Oil Recovery</i>	(16)
1.4.2. Stockage dans les réservoirs d'hydrocarbure déplétés	(17)
1.4.3. Réservoirs de charbon riches en méthane (<i>Coal beds methane</i>)	(18)
1.4.4. Aquifères salins profonds	(18)
1.5. Exemples de projets existants de stockage géologique du CO₂	(19)
1.5.1. Sleipner	(20)
1.5.2. In Salah	(21)
1.5.3. Projet CO ₂ -EOR Weyburn	(21)
1.6. Critères généraux de sélection des sites géologiques de stockage pour le CO₂	(22)
1.7. Conclusions et questions encore en suspend (lacunes)	(23)

2. Les Milieux Poreux : Caractéristiques, Ecoulement et Transport	(27)
2.1. Les propriétés d'un milieu poreux	(27)
2.1.1. Notion de VER: Théorie de la continuité	(27)
2.1.2. La porosité	(28)
2.1.3. Interface pore-solide - Aire spécifique - Surface réactive	(29)
2.1.4. La tortuosité	(29)
2.1.4.1. <i>Tortuosité hydrodynamique</i>	(30)
2.1.4.2. <i>Tortuosité de diffusion</i>	(30)
2.1.5. La perméabilité intrinsèque	(31)
2.2. Ecoulement et transport dans les milieux poreux: Notions et concepts	(31)
2.2.1. Loi de Darcy	(31)
2.2.2. Mécanisme de transport dans les milieux poreux	(32)
2.2.2.1. <i>L'advection</i>	(32)
2.2.2.2. <i>La dispersion cinématique</i>	(32)
2.2.2.3. <i>La diffusion moléculaire</i>	(33)
2.2.2.4. <i>La dispersion hydrodynamique</i>	(33)
3. Interactions fluide-roche: Transport réactif	(35)
3.1. Système calco-carbonique : dissolution du CO₂	(35)
3.2. Interactions fluide-roche : Processus géochimiques	(37)
3.3. Cinétique de réactions	(38)
3.3.1. Contrôle de la cinétique de réaction	(39)
3.3.1.1. Influence de la nature du carbonate	(39)
3.3.1.2. Influence de la saturation et de la morphologie de surface	(40)
3.3.1.3. Influence du pH - P_{CO2} -Température T: {pH, P_{CO2}, T}	(40)
3.4. Transport réactif	(42)
3.4.1. Classification des déformations	(44)
3.4.2. Dissolution dans les roches carbonatées et la migration de particules associée	(46)
3.4.2.1. Mécanismes d'évolution de la perméabilité	(49)
4. Les roches carbonatées	(51)
4.1. Roches carbonatées: Types et texture	(51)

4.1.1.	Description des roches carbonatées	(52)
4.1.1.1.	Constituants d'une roche carbonatée	(52)
4.1.1.2.	Classification de Dunham	(53)
4.1.2.	Diagenèse des carbonates	(54)
4.1.2.1.	<i>Lithification : cimentation-fabrique-environnement de dépôt</i>	(55)
4.1.2.2.	<i>Diagenèse et porosité</i>	(58)
4.2.	Conclusion	(58)

Partie II – Méthodes et Outils (61)

5.	Expériences de percolation de CO ₂	(63)
5.1.	Dispositif expérimental ICARE 1	(63)
5.1.1.	Descriptif	(63)
5.2.	Protocole expérimental	(66)
5.2.1.	Choix et préparation des échantillons de roches	(66)
5.2.2.	Préparation des fluides	(69)
5.2.3.	Préparation et mise en route du banc de percolation	(70)
5.2.4.	Suivi de l'évolution de la perméabilité et de la porosité	(70)
6.	Investigation des modifications dans la structure des pores	(73)
6.1.	Microtomographie à rayons X	(73)
6.1.1.	Principe	(73)
6.1.2.	Acquisition	(74)
6.2.	Prétraitement des images tomographiques	(76)
6.3.	Analyse des images	(77)
6.3.1.	Opérations post-analyse	(78)
6.3.2.	Segmentation: Identification des phases composant la roche	(79)
6.3.2.1.	<i>Méthode de détermination des seuils de segmentation</i>	(81)
6.3.2.2.	<i>Volume ratio des différentes phases</i>	(82)
6.3.3.	Identification et caractérisation des clusters de percolation	(84)
6.3.3.1.	Méthode d'identification des clusters	(84)
6.3.3.2.	Caractérisation des clusters	(85)
6.3.3.3.	Mesures géométriques et topologiques	(86)
6.3.3.4.	Mesures statistiques	(87)

7. Influence du choix des seuils de segmentation sur l'analyse structurale	(91)
7.1. Démarche suivie	(91)
7.2. Résultats des analyses structurales	(91)

Partie III – Résultats (95)

8. Migration de particules dans les roches carbonatées induite par dissolution : détérioration de la perméabilité	(97)
--	------

8.1. Permeability impairment of CO₂ storage carbonate reservoirs triggered by heterogeneous dissolution and particle migration (98)

Abstract (99)

8.1.1. Introduction	(99)
---------------------	------

8.1.2. Method and Results	(100)
---------------------------	-------

8.1.2.1. <i>Experimental Procedure</i>	(100)
--	-------

8.1.2.2. <i>Monitoring changes in porosity and permeability</i>	(101)
---	-------

8.1.2.3. <i>X-ray Micro-tomography</i>	(102)
--	-------

8.1.3. Discussion and Conclusions	(104)
-----------------------------------	-------

ACKNOWLEDGMENTS

References

9. Migration de particules dans les roches carbonatées induite par dissolution : évolution bimodale de k	(109)
---	-------

9.1. Procédure expérimentale (110)

9.2. Résultats (111)

9.3. DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS (113)

10. Effet du régime de dissolution sur le comportement dynamique d'un réservoir carbonaté	(117)
--	-------

“Experimental characterization of porosity structure and transport properties changes in limestone undergoing different dissolution regimes” (118)

Abstract (118)

10.1. Introduction (119)

10.2. Methods (120)

10.2.1. Flow-through experimental equipment	(120)
10.2.2. Sample characterisation	(121)
10.2.3. X-ray microtomography images	(122)
10.2.3.1. <i>Segmentation technique and calculated parameters</i>	(122)
10.2.3.2. <i>Skeleton analysis</i>	(123)
10.2.4. Experimental conditions	(125)
10.3. Results	(126)
10.3.1. Chemical changes	(126)
10.3.2. Permeability and effective diffusion coefficient changes	(127)
10.4. Discussions	(128)
10.4.1. Mass transfers processes: Porosities changes	(128)
10.4.2. Role of fluid acidity on structural changes	(129)
10.4.2.1. <i>Experiment Port1</i>	(129)
10.4.2.2. <i>Experiment Port2</i>	(133)
10.4.2.3. <i>Experiment Port3</i>	(133)
10.4.2.4. <i>Experiment Port4</i>	(134)
10.4.3. Role of the structure on transport parameters changes	(135)
10.5. Conclusions	(137)
ACKNOWLEDGMENTS	
References	

Conclusions générales et perspectives (141)

Références (147)

Annexes

A. Abstract allongé présenté lors des « Rencontres scientifiques de l'IFP Energies Nouvelles »

B. Visualisation du *pore clogging*

C. Expérience de percolation de CO₂ échouée

RESUME – ABSTRACT

INTRODUCTION

Problématique

Le dioxyde de carbone (CO₂), émis dans l'atmosphère, lors de processus industriels et par d'autres activités humaines, demeure l'un des principaux responsables du changement climatique mondial. Depuis la révolution industrielle, les concentrations atmosphériques de gaz à effet serre, tels le CO₂ et le méthane (CH₄), ont considérablement augmenté (Figure 1.1), conduisant au réchauffement et à de significatives variations climatiques (Bryant, 1997 ; Jepma et Munasinghe, 1997). Bien qu'un consensus ait été fait à propos de cet impact anthropogénique sur le climat, plusieurs incertitudes planent sur ce phénomène; de plus d'autres mécanismes responsables d'un réchauffement d'environ 0.4 - 0.6°C ont été observée, concernant les cent dernières années (Bryant, 1997). Ces changements climatiques pouvant avoir des conséquences néfastes sur l'environnement, il est plus que décisif d'adopter des actions préventives, afin de réduire l'émission de ces gaz par le biais de l'activité humaine. Etant donné sa abondance comparée aux autres gaz à effet de serre, le CO₂ reste de loin le plus important, étant responsable d'environ 64% de l'augmentation de l'effet de serre (Bryant, 1997). La principale source d'émission du CO₂ vers l'atmosphère demeure le secteur de l'énergie (centrales électriques, le secteur pétrole et gaz ...). Fonctionnant par le biais de l'énergie fossile (HC, énergie couvrant 85% des besoins énergétiques mondiaux), ce secteur contribue le plus (45%) aux effets anthropogéniques sur le climat (IPCC, 1991): l'utilisation de l'énergie fossile constitue le principal responsable à l'augmentation des émissions du CO₂ dans l'atmosphère.

Ainsi, le challenge majeur, afin d'atténuer les impacts anthropiques sur le changement climatique, reste la réduction, à moyen-long terme, des émissions de gaz à effet de serre, notamment de CO₂, dans l'atmosphère. Afin de faire face à ces objectifs, approuvés à travers le protocole de Kyoto (traité international, signé en 1997 à Kyoto), de spécifiques approches coûteuses sont à envisager, telles que la capture et la séquestration du CO₂ (CCS, Carbone Capture and Sequestration, Figure 1.2). Les coûts de ces démarches demeurent comparables à ceux pour les options nucléaires et énergies renouvelables (Herzog et al, 1997).

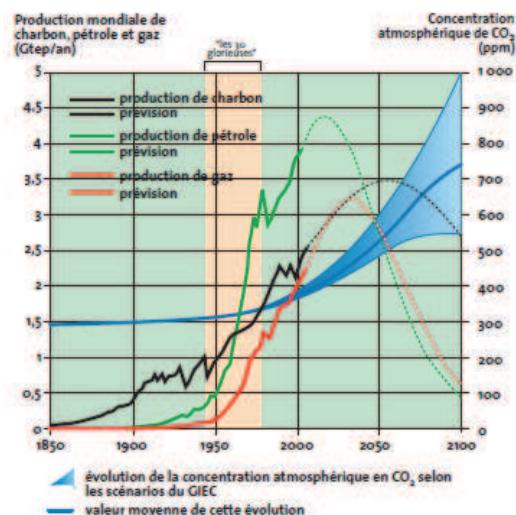


Figure 1.1. Evolution de la concentration atmosphérique en CO₂ (GIEC, 2005)

Dans ce contexte, la CCS représente la séparation et la capture du dioxyde de carbone (CO₂) directement à partir des émissions de processus industriels; suivi par son transport et son dépôt soit permanent soit pour des périodes de time géologiques, au sein d'un réservoir

détenant des mécanismes de piégeages adéquats (Figure 1.2). Maints sites potentiels ont été proposés, tel que par exemple les océans; tous associés à des limitations bien particulières. Actuellement, le dépôt du CO₂ au sein des formations géologiques souterraines (*CGS*, *CO₂ Geological Storage*), plus particulièrement dans les bassins sédimentaires, semble être une des meilleures options disponibles pour la séquestration à long terme du CO₂. Les principales cibles géologiques potentielles, pour le stockage à long terme du CO₂, sont les réservoirs d'hydrocarbures déplétés (*depleted oil and gas reservoirs*) et les aquifères salins profonds (*deep saline aquifers*). Ces deux types de formations souterraines ont contenus ou contiennent des fluides naturels (hydrocarbures et/ou eaux), souvent pendant des millions d'années; ainsi elles pourraient faire de même pour le CO₂. Ainsi, les réservoirs déplétés et les aquifères salins profonds, sont envisagés comme cibles pour le *CGS* à long terme. La *CGS* consiste à injecter du CO₂, plus ou moins pur et sous pression, au sein de la porosité de formations géologiques souterraines, à travers de puits de forage. Avec la profondeur, le gaz voit sa densité et sa solubilité augmenter. Au sein de la porosité de la roche, une majeure partie du CO₂ injecté se déplacera latéralement et vers la surface (migration ascendante du CO₂) jusqu'à atteindre un piège naturel (roches couvertures, failles scellées etc...) au sein de la formation qui le garde sur place. Du fait de la forte solubilité du CO₂ en profondeur, la partie restante (plus de 29%, Bachu, 2000) se voit dissoute dans l'eau de formation préexistante (e.g. fluide initialement en équilibre thermodynamique avec la roche encaissante) au sein de la porosité. Ceci conduit à diminuer le pH (acide carbonique) du fluide poral, qui en conséquence détient un réel potentiel à réagir avec les phases minérales de la formation, particulièrement dans le cas des carbonates (calcite, dolomite, etc ...). L'interaction de cet acide avec les carbonates conduit inexorablement à l'établissement de processus géochimiques; tel la dissolution à court terme entraînant de significatives modifications dans la structure des pores, qui à leur tour altéreront les propriétés de la roche (pétrophysiques, mécaniques et hydrodynamiques).

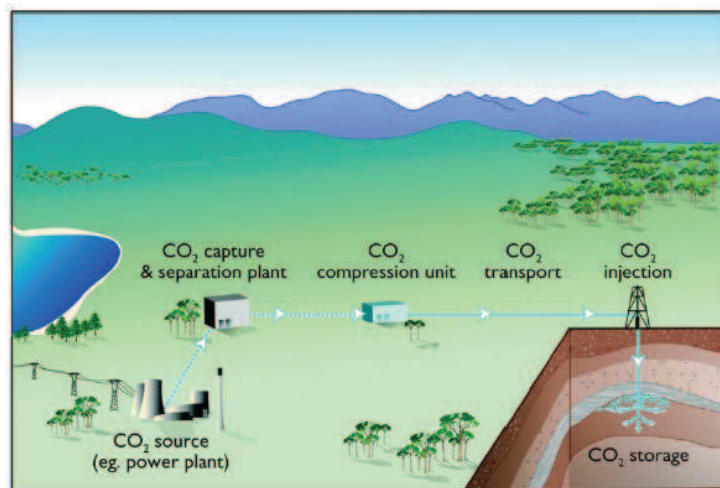


Figure 1.2. Stockage géologique est l'une des options pour la capture et le stockage du carbone (CCS). En CCS, le CO₂ est capturé avant qu'il puisse être émis dans l'atmosphère, transporté vers le site d'injection et ainsi déposé en profondeur, dans des formations rocheuses appropriées. (Source image CO2CRC, Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies).

Parmi les maints sujets liés, par exemple, à la qualité du CO₂ et à l'intégrité de la formation géologique pour la séquestration du CO₂, une thématique de recherche principale concerne l'altération de la structure des pores et des propriétés hydrodynamiques du réservoir cible, induites par la *CGS* (Hoefner and Fogler, 1988; Steefel and Lasaga, 1990; Golfier et al., 2002; Fredd and Fogler, 1998; Svec and Grigg, 2001; Grigg and Svec, 2003). En effet, les résultats d'expériences de transport-réactif, en présence de CO₂, réalisées aussi bien sur des roches

carbonatées que sur des roches silicatées, ont montré qu'une modification de la structure de la roche peut soit améliorer soit détériorer la perméabilité de cette dernière, en fonction des processus géochimiques engagées (dissolution/précipitation) durant la CGS. Ainsi, ces altérations des propriétés du réservoir peuvent largement impacter sur l'injectivité, la dynamique de champs de pression et l'expansion du CO₂. Par conséquent, la prise en compte des changements dans les propriétés de la roche, induits par la modification de la structure des pores durant une injection de CO₂ demeure un sujet clé afin de produire des outils de modélisation prédictifs et pour l'estimation fiable de risques associés au stockage.

Objectifs

Comme décrit précédemment, la progressive dissolution du CO₂ dans l'eau de formation, initialement en équilibre thermodynamique avec l'encaissant, conduit à la baisse en pH et à la dissolution de la roche formant les carbonates (Plummer et al, 1978; Lasaga et Kirkpatrick, 1981). Dépendant du régime de dissolution (régime de dissolution régit par le régime d'écoulement et par la sous-saturation du fluide), distinctes modifications dans la structure seront promues (e.g. porosité ϕ , tortuosité τ , connectivité, surface spécifique S_r ...), pouvant, par conséquent, changer significativement les propriétés hydrodynamiques de la roche, tel la perméabilité k .

Les objectifs de ma thèse sont:

- L'investigation, à l'échelle du pore, les modifications induites dans la structure d'un réservoir carbonaté, durant une injection de CO₂.
- La caractérisation de l'impact de ces modifications structurales sur les propriétés hydrodynamiques de la roche (i.e k): relation entre l'évolution de la perméabilité et celle de la porosité (k - ϕ), relation entre le changement de la surface réactive et celui de la porosité; et aussi le rôle de l'hétérogénéité structurale initiale sur la modification de la structure des pores.

Il demeure un grand nombre d'incertitudes sur le comportement hydro-chimique du réservoir durant l'injection et le stockage du CO₂. Cette étude a pour objectif de réaliser une base de données permettant de tester et de valider les modèles prédictifs de processus de transport réactif induits lors d'injection de CO₂.

Pour cela j'ai réalisé des expériences de percolation de fluide enrichis en CO₂ à travers des échantillons de carbonate, ainsi que le traitement et l'analyse d'images, à haute résolution, tomographiques à rayons X. Les expériences sont réalisées en utilisant un dispositif, qui était construit afin de simuler les conditions attendues durant l'injection du CO₂ en réservoirs profonds. La pression de fluide et la température était respectivement fixées à $P = 12\text{MPa}$ et à $T = 100^\circ\text{C}$. La variation de la perméabilité $k(t)$ est calculée à partir de la différence de pression $\Delta P(t)$ à travers l'échantillon de roche, suivant la relation de Darcy. Le fluide en sortie d'échantillon étant régulièrement échantillonné et analysé en concentrations d'espèces chimiques (Ca, Mg), le changement de la porosité avec le temps $\phi(t)$ est calculé à partir de bilan de masse entre la composition chimique du fluide d'entrée et de sortie. La tomographie, à haute résolution, à rayons X, acquise avant et après les expériences de percolation au synchrotron de Grenoble (ESRF), est utilisée pour étudier la redistribution de masse à travers l'échantillon de roche et conclure sur son impact sur la perméabilité.

Ce manuscrit s'articule autour de trois parties. La première partie de ce travail est en guise d'introduction. Elle présente tout d'abord sur le stockage géologique du CO₂ dans son ensemble : principe, injection du CO₂ en profondeur, mécanismes de piégeage, sites géologiques potentiels pour la séquestration à long terme, critères de sélections des sites, exemples de projets existants et les questions encore en suspend dans le contexte du stockage géologique. Ensuite, elle revient sur la caractérisation d'un milieu poreux ainsi que sur les processus d'écoulement et de transport à son sein. Elle est ensuite consacrée à l'introduction des processus géochimiques pouvant survenir lors d'une injection de CO₂, à la description des cinétiques de réactions et des paramètres les contrôlant, à la définition du transport réactif et ses modifications qu'il induit, et enfin à introduire les phénomènes de transport de particules dans les roches carbonatées induit par dissolution.

La deuxième partie de ce manuscrit présente les approches expérimentale et analytique suivie pour étudier le comportement dynamique d'une roche réservoir carbonaté suite à des injections de CO₂.

Enfin, les résultats sont présentés dans la troisième partie, avec deux premiers chapitres consacrés à l'exploration de la migration de particules dans le carbonate du bassin de Paris induite par dissolution (détérioration de la perméabilité et son évolution bimodale lors d'une dissolution). Le troisième et dernier chapitre de cette partie présente les résultats d'expériences de percolation de CO₂ réalisées à travers le calcaire oolitique du bassin Lusitanien situé au centre du Portugal.

PARTIE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

Le stockage géologique du CO₂

De nos jours, le réchauffement de la terre et son impact sur le climat demeure un fait avéré. Déjà nous subissons les premiers effets négatifs: canicules, sécheresses, fonte des glaciers, élévation du niveau des mers, etc ... La grande majorité des experts de la planète associe cette variation de température à l'émission anthropique de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère (la vapeur d'eau CO₂, Méthane, gaz fluorés) qui connaît un boom depuis le début de l'ère industrielle (Figure 1.3). Parmi tous les GES, du fait de son abondance, le dioxyde de carbone CO₂ demeure de loin le plus important, engendrant environ 55% de l'effet de serre anthropique (ADEME, BRGM et IFP, 2005). La principale source d'émission du CO₂ anthropique vers l'atmosphère demeure le secteur de l'énergie (centrales électriques, le secteur pétrole, gaz et charbon ...); secteur fonctionnant par le biais de la combustion des énergies fossiles (HC). En effet, une parfaite corrélation existe entre la forte croissance des consommations d'énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon), constatée depuis le début de l'ère industrielle, et la hausse considérable de la teneur en dioxyde de carbonate dans l'atmosphère (Figure 1.1). Contribuant à environ 45% aux effets anthropogéniques sur le climat (IPCC, 1991), l'utilisation de l'énergie fossile (industrie, transport) constitue le principal responsable à l'augmentation des émissions du CO₂ dans l'atmosphère. D'après les courbes, déjà établies, de prévisions de la production des énergies fossiles, l'utilisation des combustibles fossiles risque de ne point s'amenuiser, à moyen terme (Figure 1.1), afin de pouvoir réduire les émissions de CO₂. En effet, avec l'industrialisation des pays émergents, la hausse de la demande en énergie dans les pays dits riches et l'incapacité d'énergies renouvelables à satisfaire toutes les besoins en énergie, les combustibles fossiles ont encore de beaux jours devant eux, même s'il est probable que leurs réserves soient difficiles d'accès et donc à être exploitées. Selon l'AIE, à l'horizon de 2030, les émissions dépasseront les 37 milliards de tonnes de CO₂ par an. D'après ADEME, BRGM & IFP, 2005, il faut s'attendre à une hausse de température moyenne comprise entre 2 et 6 °C, en 2100, si aucune mesure n'est prise.

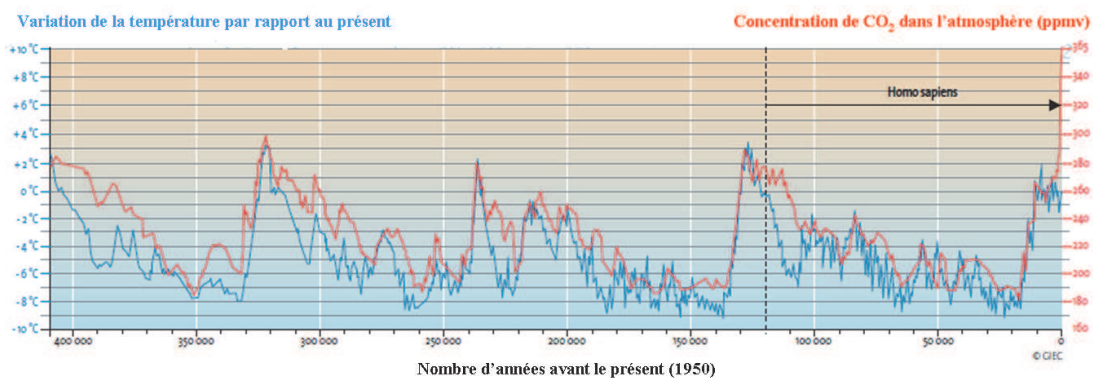


Figure 1.3. Evolution des températures de l'air et de la concentration en CO₂ durant les 400 derniers millénaires. La température moyenne du globe a suivi une courbe parallèle à celle de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère. Mais, depuis 1750 (début de l'ère industrielle) les concentrations en CO₂ n'ont pas cessé d'augmenter (+31%) pour atteindre, en 1950, 365 ppmv (parties par millions en volume). (Source GEIC, maintenant appelé GEOC, Global Environmental Outreach Centre)

Dans ce contexte, sachant qu'un changement de mode de consommation des énergies fossiles demeure peu envisageable, dans le moyen terme en tout cas, la solution envisagée dans l'urgence de la chose est de capter et de piéger le CO₂ anthropique, en long terme, afin de réduire ses émissions vers l'atmosphère. Cet objectif a été approuvé par la communauté internationale à travers le protocole de Kyoto (traité international, signé en 1997 à Kyoto). Le moyen le plus prometteur, proposé par les scientifiques, reste la capture et la séquestration du CO₂ (*CCS, carbone capture and storage*), au sein d'un réservoir détenant des mécanismes de piégeages, en long terme, adéquats. Les océans semblent être des réservoirs potentiels de séquestration (de dépôt) de CO₂, les plus étendu (Herzog et al, 1997); cependant le rejet du CO₂ dans l'océan implique des problèmes peu connus de processus physiques et chimiques, de capacité de stockage, de coût, de faisabilité technique et d'impact environnemental (Herzog et al, 1997). De plus, la circulation et les processus océaniques peuvent mettre en avant des limitations légales, politiques et internationales au rejet à grande échelle du CO₂ dans l'océan. Ceci laisse le dépôt du CO₂ au sein des formations géologiques souterraines (*CGS, CO₂ Geological Storage*) comme la meilleure option actuellement disponible pour la séquestration à long terme du CO₂.

1.1. Principe du stockage géologique du CO₂

Le CGS s'agit de la récupération à partir d'émissions de processus industriels (i.e. émissions de cheminées industrielles), du transport et du dépôt permanent du CO₂ en profondeur, dans les formations géologiques souterraines (Figure 1.3). La séquestration au sein des ces formations géologiques souterraines ne dépend pas des conditions climatiques; elle ne concourt ni avec l'agriculture, ni avec la sylviculture, ni avec d'autres industries et d'utilisation de terre (Bachu, 2000). De plus, la technologie appropriées, destinée à des injections en profondeur du CO₂ et des déchets liquides industriels, est bien développée et est actuellement employée, particulièrement par l'industrie énergétique lors d'opérations de récupération assistée du pétrole (*EOR-EGR operations*). Parmi les maintes formations géologiques existantes, celles ciblées dans ce contexte, correspondent aux bassins sédimentaires; qui à travers les réservoirs d'hydrocarbures et les aquifères salins profonds, ont démontré une bonne intégrité dans la séquestration en long terme (~ Million d'années) fluides naturels (hydrocarbures, eaux naturelles). Ces bassins sédimentaires demeurent intrinsèquement et inopinément liées à l'industrie destinée à la combustion d'énergies fossiles (i.e. production d'*HC* et d'électricité, exploitation de charbon, etc ...), Hitchon et al 1999; ce qui rend les coûts globaux de transport du gaz relativement bas.

Dès leurs ébauches (e.g début des années 90), les recherches ayant trait à la séquestration du CO₂ se sont inscrites, dans un cadre international au sein du programme "gaz à effet de serre" de l'Agence internationale de l'énergie (AIE); elles se multiplient et font l'objet, de nos jours, du plus grand intérêt dans la communauté scientifique, industrielle et politique. Aujourd'hui, du stockage géologique de CO₂ et des projets associés sont en opération ou sont proposés partout dans le monde, afin de faire face aux changements climatiques, mais aussi pour des fins industrielles (Figure 1.4). En effet, depuis environ 40 ans, l'industrie pétrolière procède à des injections de CO₂ dans les réservoirs d'hydrocarbures (e.g réservoirs de pétrole ou les formations de charbon riches en méthane), dans le but d'améliorer l'extraction d'huile brute ou de méthane (*EOR, Enhanced Oil Recovery and EGR, Enhanced Gas Recovery*), Bachu, 2000.

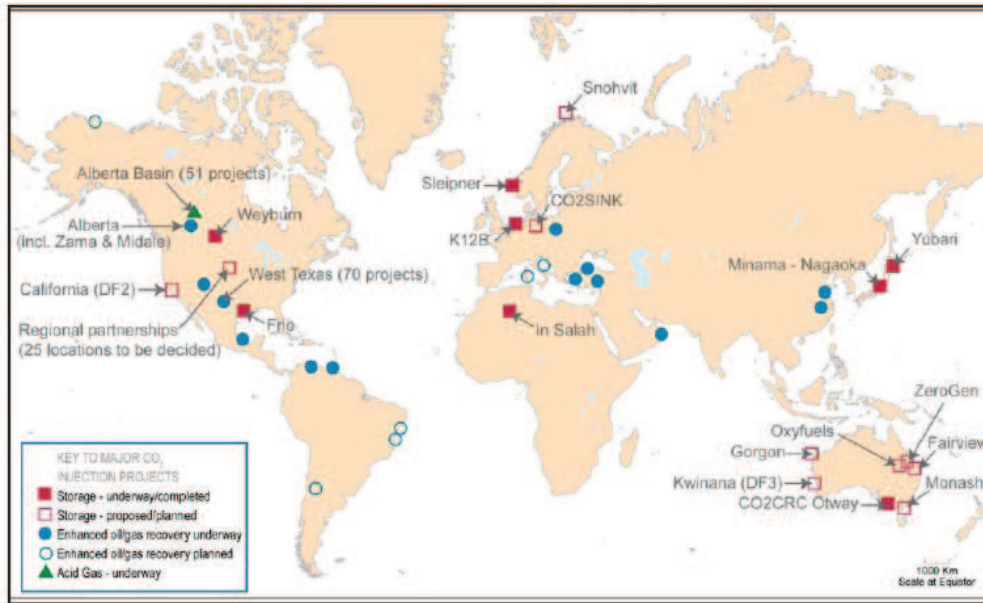


Figure 1.4. Du stockage géologique et projets associés (*EOR-EGR operations*) sont en opération ou proposés à travers le monde pour faire face au changement climatique. La plupart sont des projets de recherche, de développement ou de démonstration. Et beaucoup font partie d'installations industrielles dans des opérations commerciales (*Image Source: CO2CRC, The Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies*).

Cependant, bien que la technologie appropriée soit disponible et opérationnelle et que les mécanismes de piégeage de fluides naturelles (hydrocarbures, eaux naturelles), en long terme, des bassins sédimentaires soient avérés, il y a ENCORE des sujets qui ont besoin d'être abordés, notamment celles soulevées dans le domaine des Géosciences:

- Sélection des sites géologiques convenables à la séquestration du CO₂ (évaluation de l'intégrité des réservoirs cibles).
- Comportement de la roche encaissante vis à vis d'éventuelles injections de CO₂ (modification de la structure du réseau poreux du réservoir cible).
- Impact de la modification de la structure des pores sur les propriétés de transport du réservoir; et par conséquent sur l'injectivité du gaz et sur l'intégrité, en long terme, du réservoir au stockage du gaz.

Ces deux derniers points présentent la principale thématique de recherche, en géosciences, concernant l'altération de la structure des pores et des propriétés hydrodynamiques du réservoir cible, induite par le stockage géologique du CO₂; dans laquelle s'inscrivent mes travaux de thèse.

1.2. Injection du CO₂ en profondeur

Le CO₂ est injecté dans la porosité de la formation à des pressions suffisamment fortes (CO₂ sous pression) et à des températures telles qu'il soit sous forme d'un *fluide supercritique*. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (densité, viscosité, diffusivité) sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz. Avec une décroissance de la pression, il s'étendra sous forme de gaz sans transition de phase. L'injection se fait à des profondeurs supérieures à 0.8 km; profondeurs où la température et la pression sont respectivement supérieures 31.1 °C et 7.38 MPa (Figure 1.5), correspondant aux conditions pour que le CO₂ soit en état supercritique. Avec la profondeur, le CO₂ supercritique se

comprime d'avantage, augmentant la quantité pouvant être stockée au sein du même volume de roche. Ainsi, le gaz voit sa densité augmenter en profondeur (Figure 1.5), dépendant de la température et de la pression, de 200 à 900 kg/m³; approchant ainsi la densité de l'eau (Bachu, 2000; Holloway et Savage, 1993).

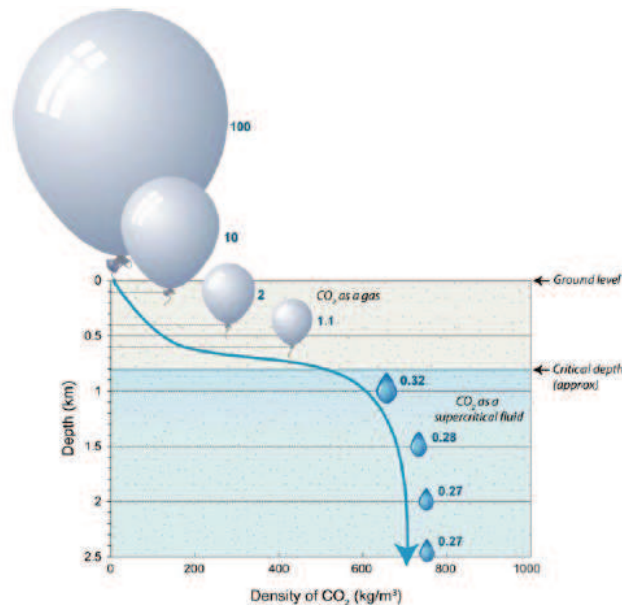


Figure 1.5. Le CO₂ sera injecté à des profondeurs en dessous de 0.8 km. Il augmente en densité avec la profondeur. Les nombres bleus sur cette figure montre le volume de CO₂ à chaque profondeur comparé au volume de 100 à la surface. (Image Source: CO2CRC).

1.3. Mécanismes de piéagements du CO₂ dans les formations géologiques

De par les forces de poussées, le CO₂ injectée migrera vers les strates supérieures de la formation géologiques. Dans le cadre du piéagement à long terme du CO₂ (e.g piéagement pour des centaines à des milliers d'années), il est impératif que le CO₂ ne puisse point s'échapper. En effet, l'efficacité d'un stockage géologique dépend de la combinaison de mécanismes de piéagement physiques et géochimiques, empêchant le gaz d'atteindre la surface (risque de fuite).

1.3.1. Piéagement physique: stratigraphique et structural

Le piéagement stratigraphique et structural fait référence à des strates à faibles perméabilité (nommées *cap rock* dans le jargon pétrolier), recouvrant le roche encaissante contenant le CO₂; ceci empêchant les mouvements ascendants du CO₂ (Figure 1.6). Ce type de piéagement demeure, à l'initial, la principale raison de séquestrer du CO₂ dans les formations géologiques. En effet, des pièges similaires ont retenu, pour des millions d'années, des hydrocarbures (huile et gaz) dans le sous-sol.

Les roches couvertures (*cap rock*), intervenant dans le *piéagement stratigraphique* (figure 1.6 a), sont constituées de sel (dômes de sel), de schistes ou d'argiles. Elles ont pas besoin d'être complètement imperméables, mais d'avoir des pores, de tailles tellement petites, que le CO₂ n'ait pas une pression suffisante pour rentrer: milieux poreux à forte pression capillaire $P_c = \frac{\gamma}{R}$, avec γ la tension de surface (s⁻¹) et R (m) le rayon de courbe de l'interface

entre les grains et le gaz. Il y a fuite quand la pression du fluide supercritique injecté est très supérieure à P_c . En *piéagement structural* (figure 1.6 b et c), le CO₂ injecté est retenu sur place

par le biais de roches imperméables affectées par une faille ou un plissement tectonique. Les failles peuvent agir en tant que barrières dans certains cas (i.e. failles scellées par de l'argile ou par une minéralisation) et dans d'autres, en tant que drains (Salvi et al., 1999). Concernant les formations géologiques bien caractérisées, le piégeage stratigraphique et structural reste un bon moyen pour s'assurer d'un stockage.

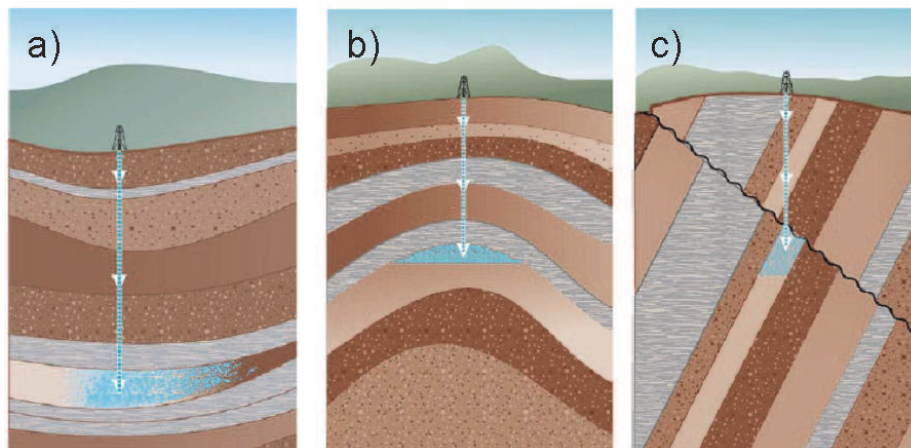


Figure 1.6. Piégeage stratigraphique et structural. En a, le CO₂ est piégé par une couche de roche couverture (cap rock) couplée avec une roche imperméable au niveau du rétrécissement de la formation de stockage. En b, le CO₂ est piégé par un plissement dans la formation, et en c le gaz est contenu par une couche de roche imperméable déplacée le long d'une faille barrière. Ces trois cas sont juste trois des maintes façons que le piégeage stratigraphique et structural peut contenir le CO₂. (Image Source: CO2CRC)

1.3.2. Piégeage physique: Piégeage résiduel du CO₂

Comme les roches poreuses réagissent comme des éponges ultra compactes (*tight reservoir*) et rigides, cette phase de piégeage survient rapidement. D'habitude, il commence après que l'injection soit arrêtée; le CO₂ est piégé dans les minuscules pores par la pression capillaire du fluide pré-existantiel du réservoir (eau saline ou de l'huile). Une fois le CO₂ supercritique injecté dans une formation, il déplace le fluide préexistant dans les pores, de par les forces hydrodynamiques causées par l'injection (pression d'injection doit être assez forte pour forcer le fluide supercritique au sein de la roche poreuse, mais pas tellement forte de fracturer la roche couverture au dessus de la formation de stockage). Quand l'injection s'arrête, le fluide pré-existantiel depuis les roches environnantes tend à revenir dans les pores contenant du CO₂; remplaçant ainsi ce dernier. Cependant, ce remplacement demeure partiel; une portion du CO₂ sera laissée derrière comme des gouttelettes déconnectées ou résiduelles dans les pores, immobilisées par la pression de l'eau ajoutée (Figure 1.7). C'est souvent de cette manière que le pétrole était retenu pour des millions d'années.

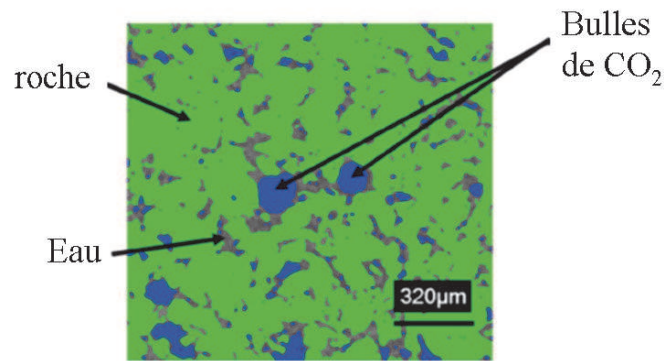


Figure 1.7. Coupe d'une image 3D (10 μm de résolution) d'un réservoir silicaté (modifiée de Blunt 2010). Illustration du contraste entre les grains de la roche (verte), l'eau (fluide pre-existential en gris) et le piégeage résiduel du CO_2 (bleu).

1.3.3. Piégeage physique: hydrodynamique

Etant relativement léger, comparé aux eaux hautement salines ou au pétrole pouvant contenir les roches sédimentaires, le CO_2 peut aussi migrer vers le top du réservoir, où du piégeage stratigraphique ou structural le gardera sur place. Ceci est le cas, par exemple, de l'injection de CO_2 au sein d'aquifères salins profonds (Bachu et al., 1994). Le CO_2 déplaçant l'eau saline de formation durant l'injection, des forces dites de poussée se créent du fait de la forte différence de densité entre le CO_2 injecté et l'eau de formation. Ceci crée ainsi un panache de gaz (Figure 1.8) qui migrera vers le top de l'aquifère (Bachu, 2000) et s'étend latéralement, jusqu'à rencontrer une couche de confinement (*cap rock*, hydrate de CO_2) qui mettra terme à son ascension verticale, causant l'accumulation du CO_2 comme un chapeau. L'expansion de ce panache au sein de l'aquifère est contrôlée par ces forces de poussée et par l'écoulement hydrodynamique naturel existant au sein de la formation (Bachu, 2000). Le cas où la distance depuis la profondeur d'injection et le sommet de la formation imperméable (*cap rock*) est de centaines de kilomètres, l'échelle de temps pour que le fluide atteigne la surface, peut être des millions d'années (Bachu et al., 1994).

1.3.4. Piégeage géochimique: Piégeage par solubilité

Le dioxyde de carbone est soluble dans l'eau; sa solubilité augmente avec la pression et diminue avec la température et la salinité de l'eau (Koide et al., 1995; Holloway and Savage, 1993, Figure 1.8). Ainsi, du fait de la forte pression régnant en profondeur, le CO_2 détient une forte solubilité. Par conséquent, de significatives quantités du CO_2 injecté se dissoudront dans l'eau saline (plus de 29%, Bachu, 2000) ou dans le pétrole. Cette quantité demeurera moindre dans les aquifères froids ainsi que ceux salins (Koide, 1995). L'avantage premier de ce piégeage par solubilité est que le CO_2 n'existera plus en tant qu'une phase distincte; empêchant ainsi son ascension vers la surface de par des forces de poussées (*buoancy forces*), et ça même suivant des conduits verticaux très perméables (i.e. failles drains) du fait de la densité relativement forte de la solution "saumure- CO_2 ". En effet, le piégeage par solubilité forme un fluide plus dense que la saumure pré-existentialle, qui peut ainsi s'enfoncer dans les parties basses de la formation de stockage, par gravité (Figure 1.8). Cependant, en fonctions des conditions hydrodynamiques du réservoir, le CO_2 dissout se déplacera dans le réseau poreux, à la vitesse des eaux de formations (de l'ordre du cm/an), ce qui permet une séquestration pour des périodes de temps géologiques (comme l'ont été les eaux pré-existentialles au sein de l'aquifère).

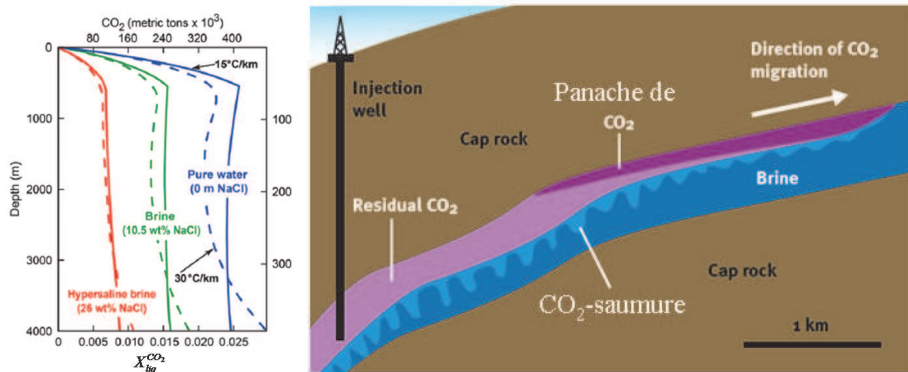
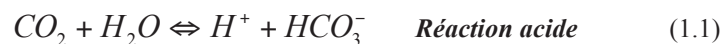


Figure 1.8. Gauche-La solubilité du CO₂ (fraction en mole, $X_{liq}^{CO_2}$) dans une solution à NaCl en fonction de la profondeur et de la salinité pour deux gradients géothermiques (15 °C/km pour les courbes pleines et 30°C pour les courbes en pointillé). La courbe bleue a une salinité nulle, tandis que celle verte et rouge ont respectivement une salinité de 10.5% et 26%. (Modifié à partir de Benson et Cole, 2008). Droite—Un mouvement schématisé du CO₂ après injection. Si le CO₂ est moins dense que la saumure pré-existante, il migre vers le haut à travers l'aquifère, sous le cap rock. En dessous du panache, la saumure déplace le CO₂. Ceci laisse derrière une traînée de CO₂ piégé (piégeage résiduel, Figure 1.7). CO₂ se dissout dans la saumure, formant une saumure plus dense (CO₂-saumure) qui s'affaisse doucement à travers l'aquifère. (modifié de Blunt 2010).

1.3.5. Piégeage géochimique: Piégeage minéralogique

De plus d'être dense, la solution "saumure-CO₂" demeure légèrement acide, du fait de la production d'espèces chimiques, par dissolution du CO₂, au sein des eaux pré-existantielles:



En effet, la dissolution du CO₂ l'eau forme du H₂CO₃, qui se dissociant augmente le pH des eaux pré-existantielles, qui initialement en équilibre thermodynamique avec l'encaissant. Ainsi, la solution "saumure-CO₂" détient un potentiel à réagir avec la roche encaissante du réservoir (carbonate, silicate) pour plusieurs milliers à millions d'années. La vitesse, l'importance et la nature de ces réactions dépendent principalement de la minéralogie de la roche encaissante. Les processus géochimiques demeurent complexes, mais l'essentiel est qu'oxydes contenus dans la roche encaissante se dissolvent et re-précipite en tant que carbonate (composé chimique contenant du CO₃²⁻), formant ainsi des minéraux stables (Gunter et al., 1993, Gunter et al., 1997; Koide et al 1995). Connus sous le nom de piégeage minéralogique, ce mécanisme fournit la plus sûre et la plus permanente des formes de stockage pour le CO₂ (Gunter et al., 1993). Cependant, ce procédé reste lent, se mettant potentiellement en place sur des centaines à des milliers d'années, voire plus, (Gunter et al. 1997).

1.3.6. Piégeage par formation d'hydrate de CO₂

A de faibles températures et de pressions élevées, le dioxyde de carbone forme un hydrate solide plus lourd que l'eau. Ainsi, dans les bassins sédimentaires froids dans les hautes latitudes, le CO₂ injecté dans les aquifères profonds migre vers la surface certes, mais forme une couche d'hydrate de CO₂ environ entre 200-400m en dessous de la surface d'eau (Koide et al, 1995). La formation d'hydrate de CO₂ au sein des de la formation bloque complètement la migration du panache de CO₂ (Koide et al, 1995).

Ces processus de piégeage prennent place sur plusieurs années suivant différents taux. Généralement, plus longtemps le CO₂ reste dans le sous sol, plus son stockage devient sûr. Plus le temps passe, de plus sûrs mécanismes de piégeage sont de plus en plus susceptibles d'avoir un effet significatif (i.e. piégeage minéral, figure 1.9).

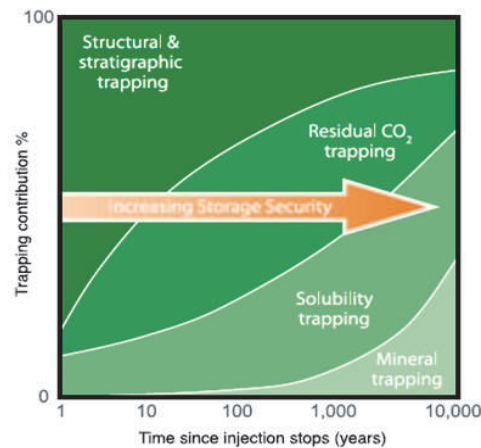


Figure 1.9. La sécurité du stockage dépend de la combinaison des piégeages physiques et géochimiques. Avec le time, le processus physique du piégeage résiduel et le processus géochimique du piégeage par solubilité et du piégeage minéral augmentent. (Benson et al, 2005).

1.4. Sites de stockage géologique pour le CO₂

La sélection de méthodes et de sites appropriés pour le dépôt et la séquestration du CO₂ reste basée sur des critères divers et variés (Bachu, 2000; Benson et al, 2005), telle en général les propriétés physiques du CO₂, la présence de satisfaisants roche couverture ou d'unités de confinement, la stabilité tectonique de l'environnement de dépôt pour éviter de compromettre l'intégrité du site de stockage.

Les principaux sites candidats pour la séquestration géologiques du CO₂ comprennent les champs de pétrole et de gaz, les réservoirs bitumeux riches en méthane (*coal beds methane*) et les aquifères salins profonds (Figure 1.10).

1.4.1. Récupération assistée du pétrole: *EOR, Enhanced Oil Recovery*

Afin d'améliorer l'extraction de pétrole brute, l'industrie pétrolière pratique, depuis plus de 40 ans, l'injection de CO₂ dans les réservoirs d'hydrocarbures. En effet, le dioxyde de carbone est un bon solvant pour les composés organiques (Holloway and Savage): il réduit la viscosité du pétrole et la tension de surface (pression capillaire). Cette méthode est actuellement utilisée dans maintes opérations de récupération assistée du pétrole (*EOR opérations*) pour augmenter la mobilité du pétrole et de déplacer jusqu'à 40 % de pétrole résiduel, abandonné dans un réservoir actif (réservoir pas encore déplété) après la première phase de production (production standard) et injection d'eau (autre méthode de récupération assistée), Blunt et al, 1993. Bien que développée et appliquée avant même le changement climatique, cette technique d'utilisation du CO₂ dans les opérations *EOR* constitue en plus un moyen de séquestration. La récupération ne fonctionnant que pour du pétrole brut relativement lourd (poids $\geq 25^\circ$ API), beaucoup du CO₂ injecté restera stocké dans le réservoir. Par contre, une partie considérable de ce CO₂ restant perce au niveau du puits de production avec le pétrole récupéré et doit être réinjecté dans le système. Ainsi, en terme de stockage le temps de résidence du CO₂ de par cette technique demeure relativement très faible (de l'ordre du mois à

plusieurs années), Bachu, 2000. De plus, la quantité totale pouvant finalement être séquestrée est très petite comparée au CO₂ à la source (quantité de CO₂ aux sources anthropogéniques).

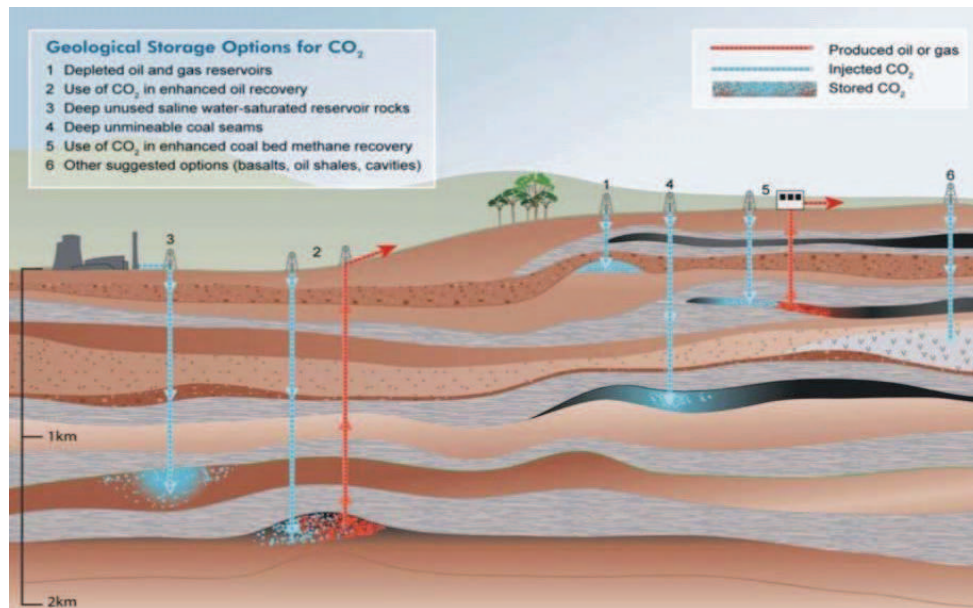


Figure 1.10. Plusieurs types de formations géologiques sont appropriés pour la séquestration du CO₂, comprenant les champs de pétrole et de gaz (1, 2), les formations salines profondes (3), les veines de charbon non exploitables (4), les réserves de charbons riches en Méthane (5). D'autres types de formations telles les basaltes, les schistes bitumineux (6) sont en train d'être examinés par les scientifiques pour de possibles futures utilisations. (Image Source : CO2CRC).

1.4.2. Stockage dans les réservoirs d'hydrocarbure déplétés

En contenant avec succès des hydrocarbures et de l'eau pour des périodes de temps géologiques, de par leurs pièges structuraux et stratigraphiques, les réservoirs d'hydrocarbures ont démontré de bonnes caractéristiques de stockage et de confinement. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour la séquestration du CO₂ une fois qu'ils soient plus exploités (i.e. réservoirs déplétés ou abandonnés); ces mécanismes de piégeage devraient assurer que le CO₂ n'atteigne pas la surface. De plus, les bassins sédimentaires contenant ces réservoirs demeurent très bien caractérisés (nature pétrologique de l'encaissant et propriétés pétrophysiques connues, structurale bien caractérisée, lithologie et la stratigraphie cernées), par le biais de phases de prospections pétrolières; ceci rend le stockage du CO₂ au sein de ces formations simples et par contre plus cher que les autres formes de séquestration du CO₂.

Concernant les réservoirs de pétrole, le terme déplété demeure relative, car y a toujours du pétrole résiduel en place qui peut récupérer dans le futur, en fonction des avancées technologiques et des conditions économiques. Donc, l'injection de CO₂ au sein de réservoirs de pétrole abandonnés sera probablement plus associée avec des opérations de récupérations assistées (*EOR operations*) qu'avec de la séquestration. Cependant, ce problème n'existe pas pour les réservoirs de gaz; ce qui fait d'eux de meilleurs candidats pour la séquestration de CO₂ (Bachu, 2000). Etant donné que la récupération primaire enlève plus de 95% du gaz originel en place (Bachu, 2000), le CO₂ peut être utilisé afin de re-pressuriser le réservoir à sa pression d'origine. Les sous pressurisés réservoirs de pétrole devrait aussi avoir une large capacité de stockage. Par contre, cette re-pressurisation doit être bien contrôlée, afin de ne pas affecter l'intégrité et la sûreté du réservoir en rehaussant la pression au delà de celle d'origine. Aussi, notons qu'il est assez fréquent que les réservoirs de gaz et de pétrole soient en contact, au sein de la formation, avec de l'eau (*owc, oil water contact; gwc, gas water contact*); et une fois ces réservoirs déplétés, ils se voient envahir par de l'eau. Dans ce cas de figure, ils

détiennent un potentiel moindre pour la séquestration du CO₂, car le CO₂ devra déplacer l'eau de formation (Bachu, 2000).

1.4.3. Réservoirs de charbon riches en méthane (*Coal beds methane*).

Les couches de charbon demeurent des formations très peu perméables, contenant généralement des fractures naturelles qui peuvent procurer de la perméabilité au système. La matrice bitumineuse entre ces fractures détient un nombre très large de micropores dans lesquelles des molécules de gaz, provenant des fractures, peuvent se diffuser et être étroitement adsorbées. Les réservoirs bitumineux restent réputés de souvent contenir abondamment du méthane (*Coal beds methane*). Ce gaz est resté piégé sur place, dans ces formations, pour des temps géologiques, dû à la forte capacité d'adsorption du charbon à l'égard du méthane. Le dioxyde de carbone détient lui aussi une forte affinité avec le charbon, environ le double que le méthane (Bachu, 2000). Ainsi, l'injection du CO₂ au sein de ces formations bitumineuses, profondes et sans intérêts économiques pour l'industrie minière (Bachu, 2000), présente un double avantage (Gunter et al., 1997): 1- séquestration du CO₂ par adsorption sur la matrice bitumineuse; 2- production de méthane (e.g. une fois injecté, le CO₂ déplace le méthane), qui, bien qu'il soit un gaz à effet de serre, demeure un carburant beaucoup plus "propre" que le charbon inexploité, donc implicitement ça reste un moyen de réduire les émissions de CO₂ (Bachu, 2000). Cette récupération assistée du méthane a le potentiel d'augmenter la quantité du méthane produit d'environ 90% du gaz, comparé à la technique de récupération conventionnelle (seulement 50%) par déplétion de la pression du réservoir (Stevens et al., 1996). Le dioxyde de carbone a été injecté avec succès au sein de certains bassins sédimentaires, tel le bassin d'Alberta, Canada (Gunter et al, 2005). L'injection du CO₂ se fait à travers les fractures naturelles, qui sans leur existence au sein de ces formations aucune production ne serait possible (Gunter et al., 2005). Durant l'injection, l'adsorption du CO₂ tend à faire gonfler la matrice bitumineuse; ce qui réduit la porosité des fractures naturelles et ainsi de la perméabilité (Gunter et al., 2000). Dans certains cas, cette perte de la perméabilité peut ne pas affecter la production, car le gain de perméabilité dû aux pressions d'injection peut être considérablement supérieures à la perte (Gunter et al, 2005). Dans d'autres, la production peut être hautement affectée.

Ainsi, la perméabilité des couches de charbon reste un facteur déterminant dans la sélection des sites de stockage. Leur perméabilité varie beaucoup et décroît généralement avec la profondeur (e.g. fermeture des fractures par hausse de la contrainte effective); la plus part des puits de production de méthane dans les formations bitumineuses sont à moins de 1000m de profondeur (Benson et al, 2005). Dépendant ainsi du cadre géologique, la faible perméabilité peu favorable de ces formations leur confère un potentiel pour la séquestration du CO₂, pour le moyen à long terme (Bachu 2000).

1.4.4. Aquifères salins profonds

Les aquifères salins sont des formations sédimentaires profondes saturées avec de l'eau fossile contenant de fortes concentrations de sels dissous, ce qui leur rend, ces eaux, non utilisables autant pour l'agriculture que pour la consommation humaine. Quelques une sont déjà utilisées pour des injections de déchets liquides dangereux ou pas dangereux. Donc, comme pour les opérations de récupérations assistées et la séquestration dans les réservoirs déplétés, la technologie appropriées est développée et est relativement facile à utiliser. L'existence d'eau fossile reste une évidence soit de confinement ou de migration extrêmement lente des eaux souterraines au sein des aquifères profonds (Koide et al, 1995). Correspondant à des réservoirs très profonds, de fortes pressions subsistent au sein de ces aquifères; ce qui indique

que ces derniers peuvent résister une éventuelle injection de CO₂ (injection du CO₂ se faisant sous pression). Les principaux mécanismes de piégeage envisagés au sein de ces aquifères restent le piégeage *hydrodynamique* et le piégeage par *solubilité* (section 1.3.3 et 1.3.4) lié à la forte pression régnant au sein de ces formations (Bachu et al., 1994; Bachu 2000). Le CO₂ dissout se déplacera à travers le réseau de pore avec la vitesse de l'eau de formation (de l'ordre du cm/an); tandis que le panache de CO₂ migrera vers le top de l'aquifère, dirigé principalement par les forces de poussées créées de par la différence de densité subsistant entre l'eau saline de formation et le CO₂. (Bachu et al., 1994; Bachu 2000). Plus la densité du CO₂ injecté est proche de celle de l'eau de formation (i.e. CO₂ à des profondeurs considérables Figure 1.5), moindre sera la formation de forces de poussée et par conséquent l'ascension du gaz vers la surface le sera moins; ce qui empêchera les risques de fuites.

En résumé, le dioxyde de carbone est essentiellement séquestré de façon *hydrodynamique* dans ces aquifères. Les temps de résidence demeurant extrêmement longs au sein de ces aquifères, dû à la vitesse d'écoulement très basse des eaux de formations (moins de 0.1m/an; Bachu et al., 1994) et l'expansion du gaz depuis le puits d'injection étant très lente, ces formations réunissent tous les critères afin de fournir un stockage à long-terme (Bachu et al, 1994). Ils représentent la réserve pour le CO₂ le plus largement disponible et probablement le plus large (Bachu 2000). De telles formations sont largement dispersées à travers le monde (*onshore*, *offshore* et dans les régions enclavées), comprenant les zones où la production de pétrole et de gaz demeure non appréciable; donc leur utilisation n'entra point en conflit avec l'industrie énergétique. Ainsi, la séquestration du CO₂ au sein de ces aquifères demeure une option durable pour toutes les sources de CO₂ majeures. De plus comme, la technologie d'injection est déjà développée et utilisée, les aquifères salins profonds détiennent de loin le plus large potentiel pour la séquestration géologique du CO₂, en terme de volume, de longévité, économique et d'impact environnemental minimum voire nul (Bachu 2000). Le meilleur exemple disponible de stockage de CO₂ au sein d'une formation saline est le projet Sleipner au niveau de la mer du Nord, le premier à l'échelle commerciale dédiée au stockage du CO₂. Environ 1MtCO₂ est annuellement extrait du gaz naturel produit et injecté dans le sous sol à Sleipner (Benson et al, 2005).

D'autres formations ou structures géologiques, comprenant les basaltes, les schistes bitumineux, les cavernes de sels et les mines abandonnées, peuvent localement fournir des options de réserve pour le stockage géologique du CO₂ (Benson et al, 2005).

1.5. Exemples de projets existants d'injection et de stockage géologique du CO₂

De nombreux projets pilotes et commerciaux de stockage de CO₂ sont déjà en opération ou sont proposés (Figure 1.4), à travers le monde. La plupart de ceux actuels ou planifiés sont associés aux majeures installations de production de gaz, qui détiennent des flots de gaz contenant 10 à 15% de CO₂ par volume (Benson et al, 2005). Parmi celles ci, on a l'exemple de *Sleipner* dans la mer du Nord et de In Salah en Algérie (voir Benson et al, 2005). Ces projets consistent bien évidemment à capter et à réinjecter le CO₂ produit dans la zone de production. Bien que les opérations de récupération assistée par le biais d'injections CO₂ (CO₂-EOR) ne soient pas à la base destinées à des fins de stockage du CO₂, les projets *CO₂-EOR* démontrent de la séquestration de ce gaz associées (i.e. *CO₂-EOR Weyburn*). Les opportunités des récupération du pétrole (EOR), qui demeurent multiples, ont augmenté l'intérêt dans le stockage du CO₂ (voir Benson et al., 2005); Idem pour la récupération du méthane dans les réservoir bitumineux (*ECBM, CO₂-enhanced coal bed methane*). En effet,

59 opportunités de *ECBM* ont été identifiées à travers le monde, la majorité en Chine (van Bergen et al., 2003). Des projets CO_2 -*ECBM* sont déjà en cours pour la Chine, le Canada, l'Italie et la Pologne (Gale, 2003).

1.5.1. Sleipner

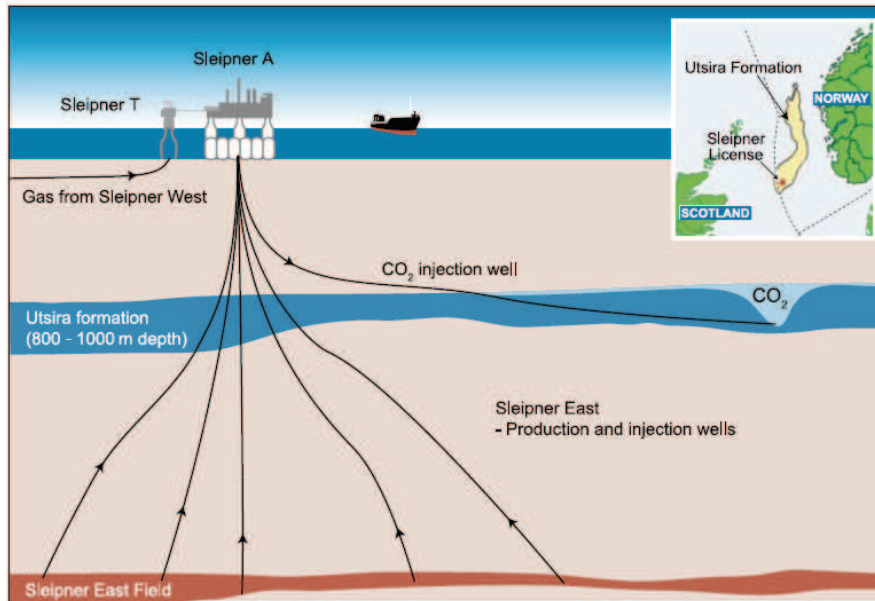


Figure 1.11. Digramme simplifié du projet de stockage de CO_2 à Sleipner (Benson et al. 2005)

Opéré par Statoil dans la mer du Nord, à environ 250 km des côtes norvégiennes, le projet Sleipner reste le premier projet à l'échelle commerciale dédié au stockage de CO_2 dans une formation saline (figure 1.11). Environ 9% du CO_2 provenant du champ Ouest de gaz (méthane) de Sleipner est séparé, et ainsi injecté dans une large et profonde formation saline située à 800 m en dessous du fond marin, mer du Nord. Nommée Utsira, la formation saline correspond à un réservoir silicaté (faciès gréseux) saturé en saumure; contenant de fines strates schisteuses, qui influent sur le mouvement interne du CO_2 injecté. Une épaisse et étendue strate schisteuse, surmontant l'aquifère (*cap rock*), constitue la couverture primaire de l'aquifère, servant de piège stratigraphique majeur. La capacité de stockage de cette formation demeure large, de l'ordre de 1 à 10 GtCO_2 (Benson et al, 2005).

Environ 1MtCO_2 est extrait du gaz naturel produit et est injecté annuellement dans le sous sol au niveau du champ de gaz (Benson et al, 2005). Les opérations d'injection de CO_2 ont débuté en Octobre 1996, et début 2005, plus de 7MtCO_2 avaient été injectés à des taux d'injection d'environ 2700 t par jour (voir Benson et al, 2005). Sur la durée de vie du projet, un stockage total de 20MtCO_2 est escompté.

Ce projet a été établi afin de contrôler et d'investiguer le stockage géologique du CO_2 (donc pas pour de la récupération assistée ou autres). Statoil travaille depuis 1995 avec le programme R&D dédié aux gaz à effet de serre de l'IEA (agence internationale de l'environnement) pour arranger le contrôle et les activités de recherche. Le destin et le transport du panache de CO_2 dans l'aquifère de stockage ont été contrôlés avec succès par le biais d'études sismiques. Ces investigations géophysiques ont montré que le *cap rock* constitue une barrière hydrodynamique effective, empêchant la migration du CO_2 vers la surface (voir Benson et al, 2005). L'empreinte du panache à Sleipner s'étend sur une surface d'environ 5 km^2 . Des études de réservoirs et des simulations numériques ont montré que le

CO₂ se dissoudra éventuellement dans l'eau de formation, qui devenant plus lourd s'enfoncera, minimisant le potentiel de fuites à long terme.

1.5.2. In Salah

Le projet *In Salah Gas*, un projet commun entre Sonatrach (entreprise pétrolière algérienne), BP et Statoil localisé dans la région centrale saharienne d'Algérie., représente le premier projet mondial de stockage de CO₂ à grande échelle dans un réservoir de gaz (Riddiford et al., 2003). Le champ Krechba à In Salah produit du gaz naturel provenant de plusieurs réservoirs gréseux. Ce gaz contient plus de 10% de CO₂ qui seront enlevés, pour des raisons commerciales, avant de délivrer le gaz aux marchés. Ainsi, ce projet comprend la réinjection du CO₂ dans un réservoir gréseux (un réservoir à 5 mD de perméabilité) à 1800 m de profondeur (Figure 1.12) et le stockage de plus de 1.2MtCO₂ par an. L'injection a débuté en Avril 2004 et sur sa durée de vie, il est estimé que 17 MtCO₂ seront géologiquement stockée. L'injection du CO₂ est réalisée par le biais de longs (plus de 1.5 km) puits horizontaux, et prend place en dessous du contact gaz/eau (Figure 1.12). Une éventuelle migration du CO₂ injecté au sein du champ de gaz actuel est escomptée, après déplétion de la zone de gaz.

Du fait que le champ Krechba soit affecté, en profondeur, par des failles (Benson et al., 2005), l'objectif de stocker du CO₂ au sein du réservoir comporte de minimaux incertitudes ou risques structuraux (i.e. réactivation de faille produisant de la micro-sismicité). Aux niveau plus peu profonds, le champs demeure non affecté par des failles. La roche couverture, servant de barrière pour la migration du CO₂ vers la surface, correspond à une épaisse succession de mudstones (plus de 950 m d'épaisseur).

De par la réalisation d'une évaluation préliminaire de risque concernant l'intégrité du stockage de CO₂ dans ce champ, les processus qui pouvaient découler de la migration du CO₂ de puis l'injection ont été quantifiés; et un programme de contrôle est planifié (Benson et al, 2005).

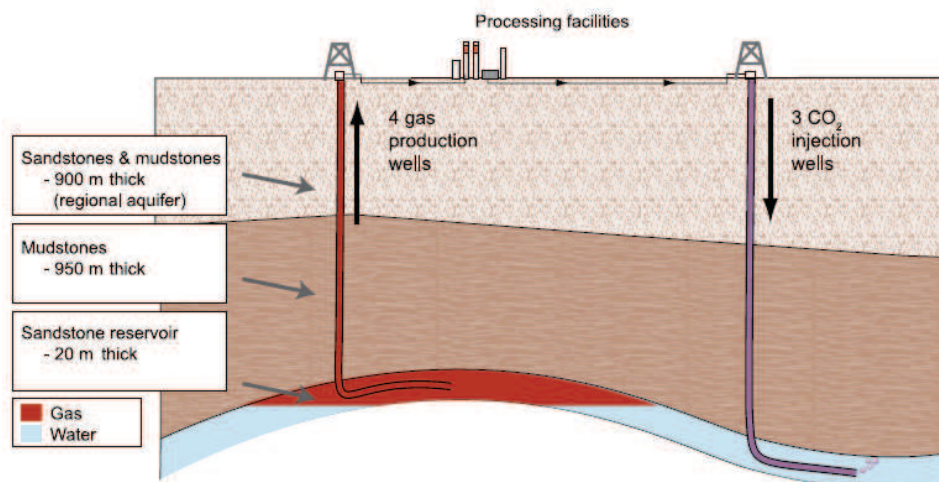


Figure 1.12. Schéma du projet In Salah, Algérie. Une MtCO₂ seront stockées annuellement dans le réservoir de gaz. De longs puits horizontaux sont utilisés pour injecter le CO₂ dans les parties saturées en eau du réservoir de gaz. (Benson et al. 2005).

1.5.3. Projet CO₂-EOR Weyburn

Le projet *Weyburn* de récupération assistée du pétrole de par le CO₂ (CO₂-EOR) est localisé dans le bassin Williston, une structure géologique s'étendant du central Sud du Canada au central Nord des Etats Unis. Le CO₂ utilisé provient de la compagnie de gazéification du Dakota, situé à environ 325 km au Sud de Weyburn, en Dakota du Nord. Un flot de CO₂

relativement pure est produit à l'issue de la gazéification de charbon afin d'obtenir du méthane synthétique. Ce CO₂ est déshydraté, comprimé et acheminé par pipeline à *Weyburn* afin de l'utiliser dans champs. Ce projet est bâti pour emmener du CO₂ par pipeline pour environ 15 ans, avec des volumes délivrés baissant de 5000 tonnes par jour à 3000 tonnes par jour sur la durée de vie du projet.

Le champs de *Weyburn* couvre une surface de 180 km², contenant environ 222 million de m³ de pétrole originel (Benson et al, 2005). Sur la durée de vie du projet *CO₂-EOR*, il est escompté que 20 MtCO₂ soit stockée (Benson et al, 2005). Le champs de pétrole a été bâti avec une combinaison de puits verticaux et horizontaux afin d'optimiser ce que les pétroliers appellent le *sweep efficiency* (le pourcentage de pétrole originel en place déplacé par injection de CO₂). Le réservoir d'hydrocarbures est à un carbonate fracturé de 20 à 27 m d'épaisseur, avec une zone d'anhydrite comme cap rock, constituant la barrière principale à la migration du CO₂ vers la surface. A sa limite Nord, le réservoir carbonaté est affecté par une discordance régionale, au dessus de laquelle une épaisse couche de schiste forme une bonne barrière régionale. De plus, plusieurs formations à forte perméabilité contenant de l'eau souterraine saline formeraient de bons conduits pour la migration latérale de tout CO₂ qui atteindrait ces zones, avec de la dissolution du CO₂ dans l'eau de formation (Benson et al, 2005).

Le projet *EOR* a débuté en 2000, et les années qui ont suivi, quelques milliers de m³ par jour de pétrole supplémentaires a été produit (Benson et al, 2005). Tout le CO₂ produit lors de l'extraction du pétrole est capturé et re-comprimé pour une réinjection au sein de la zone de production. Afin de déterminer quelconque potentiel de fuite, un système de contrôle extensif est mis en place, comprenant des études géophysiques (sismique à haute résolution) et des échantillonnages et analyses aussi bien d'eau souterraines potables que de sol (Moberg et al., 2002).

1.6. Critères généraux de sélection des sites géologiques de stockage pour le CO₂.

Les roches sédimentaires demeurent de bons sites pour la séquestration du CO₂, comparé aux formations orogéniques actives et aux plateformes cratoniques, qui restent inappropriées pour la séquestration du CO₂, soit à cause du type de roche (roches cristallines fracturées) ou de la lacune de roche couvertures continues et de l'extensive fracturation et présence de failles. En effet, les bassins sédimentaires possèdent le bon type de roches poreuses et perméables; où les énergies fossiles sont trouvées et produites et où s'est implantée la plupart des centrales énergétiques basées sur l'utilisation de ces énergies fossiles. Bien qu'il y a 800 bassins sédimentaires à travers le monde, la plupart d'entre eux ne sont pas appropriés à la séquestration du CO₂ (Bachu, 2000). Ainsi, en évaluant le potentiel d'un bassin sédimentaire pour la séquestration du CO₂, plusieurs critères doivent être déterminés (Bachu, 2000):

1. Les caractéristiques du bassin (e.g. activité tectonique, type de faciès sédimentaire, régimes géothermique et hydrodynamique);
2. Le potentiel en ressources naturelles du bassin (hydrocarbures, charbon, sel);
3. Les infrastructures (existence sur place, qualité ...);
4. Critères sociétaux, tels le niveau de développement, l'économie, les responsabilités environnementales, l'éducation publique et les attitudes.

Le potentiel d'hydrocarbure de la plupart des bassins sédimentaires demeure limité ou inexistant, donc aucunes possibilités d'utilisation du CO₂ dans des opérations *EOR* ou *EGR*, ou de stockage au sein de réservoirs abandonnés. Les autres bassins sédimentaires sont en phase d'immaturité en terme d'exploration et d'exploitation, donc avec aucuns réservoirs déplétés ou abandonnés, et les réserves demeurent encore à être découvertes. Du fait l'exploration limitée de ces bassins (phase de prospection précoce ou inexistante), la géologie ainsi que le régime hydrodynamique restent point bien cernées. La séquestration du CO₂ dans les bassins sédimentaires situés le long des zones convergences tectoniques (bassins d'avant pays, *forland basins*; les bassins d'avant fosses, *foredeep basins*) peut poser des problèmes au niveau de l'intégrité et de la sécurité de l'injection et du stockage. Les bassins sédimentaires les plus appropriés pour le stockage du CO₂ restent ceux en phase de maturité en terme d'exploration et d'exploitation, localisés au niveau de plateformes continentales stables (tectoniquement parlant) ou au niveau de zones tectoniques dites de distension (bassins de marge passive, bassin de type rift), avec une géologie appropriée et un régime hydrodynamique des eaux de formation favorable à un piégeage hydrodynamique et minéral à l'échelle des temps géologiques. La solubilité du CO₂ variant avec le gradient thermique et la salinité de l'eau, les aquifères froids peuvent contenir plus de CO₂, tandis que ceux salins un peu moins (Koide et al., 1995). Prenant en compte les conditions climatiques, l'accessibilité, l'existence et la qualité des infrastructures et le coût de la capture et de l'injection du CO₂, la gamme de bassins sédimentaires, appropriés pour la séquestration du CO₂, sera davantage réduite. De plus, des conditions sociétales et politiques restrictives peuvent venir s'ajouter à tout ceci.

Ainsi, de façon systématique, les bassins sédimentaires doivent être exhaustivement évalués en terme de convenance pour la séquestration du CO₂. Ceci passerait par l'identification en terme de volume et de localisation des sources; la caractérisation géologique (faciès, lithologie, stratigraphie) et tectonique des bassins; l'identification des réserves potentielles (réservoirs d'hydrocarbures, cavernes de sel; identification de la distribution spatiale potentielle de divers phases pouvant être le CO₂, se basant sur le régime géothermal dans le bassin, sur la distribution des pressions au sein des divers aquifères et réservoirs et sur le régime hydrodynamique des eaux de formations; et finalement l'identification des strates et zones à forte perméabilité et porosité (Bachu, 2000). Et l'évaluation technologique et l'analyse économique pour la capture, le transport et l'injection du CO₂ ne se feront que quand cette évaluation tectonique, géologique, géothermale, hydrodynamique et de la distribution et production d'hydrocarbure au sein du bassin sera complète.

1.7. Conclusions et questions encore en suspend (lacunes)

Les développements technologiques pour stockage géologique du CO₂ liés au stockage géologiques du CO₂ sont déjà bien avancés. La technique est appliquée dans le cadre des opérations *CO₂-EOR* et *CO₂-ECMB*, l'injection dans les réservoirs d'*HC* déplétés ou abandonnés, dans les aquifères salins profonds et d'autres (Koide et al., 1995; Bachu, et al., 1994; Bachu, 2000; Benson et al., 2005; Gunter et al., 1998). Néanmoins, un réel challenge concerne l'identification des meilleures méthodes et sites, afin d'assurer une séquestration à long terme du CO₂. Bien qu'une caractérisation exhaustive soit faite en amont, basée sur les divers critères de sélection décrits précédemment, il existera toujours maintes incertitudes quant à la pertinence du bassin sédimentaire au stockage du CO₂ à long terme, comprenant par exemple l'intégrité du *caprock*.

Un tout autre problème, tout aussi décisif, concernant le comportement dynamique du réservoir durant l'évolution spatiale et temporelle du CO₂, suscite de plus en plus d'intérêt au près de la communauté scientifique (Hoefner and Fogler, 1988; Steefel and Lasaga, 1990;

Golfier et al., 2002; Fredd and Fogler, 1998; Grigg and Svec, 2003; Luquot and Gouze, 2009; Gouze and Luquot, 2011). En effet, la dissolution progressive du CO₂ dans l'eau de formation (eau initialement en équilibre thermodynamique avec le minéral formant la roche encaissante, e.g. calcite) conduit à la production d'un léger acide (e.g. acide carbonique) qui détient un fort potentiel à réagir avec la roche encaissante, particulièrement dans le cas des carbonates. De ce fait, de processus géochimiques, tels la dissolution et la précipitation, sont attendus durant l'évolution spatiale et temporelle du CO₂ au sein de la formation géologique. Par conséquent, de significatives modifications au sein de la structure des pores, tel la porosité ϕ et la surface d'interface pore-minéral S_r , sont aussi escomptées durant l'injection du CO₂. Les phénomènes d'interaction fluide-roche en présence de CO₂ ont été observés lors d'études faites aussi bien en laboratoire que sur le terrain; des études consistant à injecter du CO₂ à travers d'échantillons de roche. Les résultats, découlant de divers expériences de percolation de fluide en présence de CO₂ réalisées à travers d'échantillons de roches (Luquot et Gouze, 2009 ; Gouze et Luquot, 2011 ; Grigg et Svec, 2003, Egermann et al, 2005 ; Noiriél et al 2004), ont démontré que les modifications dans la structure des pores (e.g. $\Delta\phi$, ΔS_r) à leur tour peuvent induire de significatives altérations dans la perméabilité k de la roche. En effet, la valeur de la perméabilité peut être améliorée ou diminuée, dépendant des processus géochimiques engendrés durant l'injection du CO₂ (réactions de dissolution ou de précipitation). Ces réactions sont fonction de la composition de la saumure enrichie en CO₂ (Luquot et Gouze, 2009), des conditions thermodynamiques et aussi de la fabrique de la roche. Concernant la fabrique de la roche, la surface d'interface pore-roche contrôle fortement la cinétique de réactions. Quelques études ont montré que le régime hydrodynamique, contrôlant étroitement le temps de résidence du fluide réactif au sein du milieu poreux, détient aussi un impact significatif sur l'altération de la structure des pores et de la perméabilité (Luquot et Gouze., 2009; Daccord et al., 1993a, 1993b ; Egermann et al., 2005). Quand un fluide sous-saturé est injecté avec un débit d'écoulement faible à intermédiaire, des figures de dissolution hétérogènes peuvent se développer en fonction de l'hétérogénéité initiale des propriétés hydrodynamiques de l'échantillon de roche (Daccord et al. 1993 ; Luquot et Gouze., 2009). Ces figures hétérogènes correspondent à des chenaux localisés hautement conductibles (structure du type *wormholes*), conduisant à l'augmentation de la perméabilité; tandis qu'un taux d'écoulement élevé déclenchera plus une dissolution homogène (Golfier et al., 2002 ; Gouze et Luquot 2011). Dans le contexte de la séquestration du CO₂, proche du puits d'injection, des figures de dissolution du type *wormholes* sont observées (dissolution hétérogène), dû au déséquilibre maximal des réactions géochimiques à ce niveau. Ainsi, les processus de dissolution dans la région proche du puits d'injection conduiront à l'augmentation de la porosité et de la perméabilité (Egermann et al., 2005). En règle générale, cette augmentation de la perméabilité k est provoquée par l'augmentation de rayons hydrauliques, la diminution de la tortuosité des chemins d'écoulement et un possible augmentation de la connectivité des réseaux de percolation (Gouze et Luquot, 2011). Loin du puits d'injection, une modification plutôt homogène de la structure des pores est escomptée car le régime de dissolution demeure uniforme à ce niveau. Récemment, des publications ont indiqué que la valeur de la perméabilité de la roche, dans le cas de certains carbonates, en plus des phénomènes de précipitation minérale, peut être détériorée durant des processus de dissolution ; Ceci étant attribué à des déplacements de particules (Qajar et al., 2012). Dans ce cas de figure, la diminution de la perméabilité est causée par l'accumulation de fines particules au sein des *pore-throats* (e.g. espace porale de taille relativement faible connectant les espaces porales de taille plus large). Initialement incluses dans la matrice carbonatée, ces particules sont relâchées dans les pores par dissolution (Noiriél et al., 2009). L'évolution de la perméabilité $k(t)$ d'un milieu poreux, induite par une modification de la structure des pores durant l'écoulement de fluide réactif, a été largement étudiée dans le passé pour mieux

modéliser les opérations de simulation de puits pour la récupération assistée du pétrole basées sur l'acidification (Daccord et al, 1993; Fredd et Miller 2000, Golfier et al., 2001; Golfier et al., 2002; Hoefner et Fogler, 1988; Fredd et Fogler, 1998, Bazin, 2001; Cohen et al., 2008). Ces évolutions de la structure de la roche ont aussi été observées à partir de tests faits sur le terrain. Des analyses de lames minces d'échantillons de roche, carottés dans la région loin du puits d'injection, ont montré de la dissolution d'anhydrite (Mathis et al., 1984). Le review de Kane (1979), portant sur la performance du projet de CO₂-EOR (récupération du pétrole par injection de CO₂) mené au niveau de l'unité SACROC du bassin Midland (Basin Permien à l'Ouest du Texas), a rapporté une amélioration de l'injectivité due à l'augmentation la perméabilité de l'unité géologique attribuée à la dissolution de la roche encaissante. Clairement, l'injectivité est étroitement contrôlée par la perméabilité relative du réservoir, car il affecte directement la mobilité du fluide injecté.

Ainsi, l'évolution de la perméabilité induite par la modification dans la structure des pores peut avoir un fort impact sur l'injectivité mais aussi sur le champ de pression au sein du réservoir, ce qui peut provoquer de sévères variations de contraintes pouvant être préjudiciables au puits et/ou à l'intégrité du réservoir (activation et/ou réactivation de failles ...). La prise en compte de l'évolution de k demeure donc décisive afin de convenablement prévoir le comportement dynamique tant spatiale que temporelle du réservoir, à savoir les variations d'injectivité et du champ de pression in situ. Spécifiquement, les relations existantes entre les changements de la perméabilité k et de la porosité ϕ ($k \propto \phi$) ainsi que l'impact de la cinétique des réactions sur l'évolution de k et ϕ doivent être précisément caractérisées afin de modéliser à l'échelle macro les processus de transport et géochimiques associés survenant durant une injection de CO₂. La cinétique des processus géochimiques, étant à l'origine de l'évolution de la porosité et de la perméabilité, demeure fortement contrôlée par la surface d'interface pore-minéral S_r , qui dans le contexte d'une dissolution est étroitement reliée au taux de dissolution effective selon la relation suivante (Lasaga, 1998 ; Plummer et al., 1978):

$$v = rS_r(1 - \Omega) \quad (1.2)$$

Où v est la vitesse de dissolution du carbonate (s^{-1}), r le coefficient du taux cinétique intrinsèque ($m^{-2} s^{-1}$), S_r l'aire de la surface réactive (m^2) et l'indice Ω de saturation (sans dimension). Ainsi, l'investigation de l'impact des cinétiques de réaction sur l'évolution de propriétés pétrophysiques peut se faire à travers la caractérisation des relations existantes entre l'évolution de la porosité et le changement de la surface d'interface pore-minéral S_r ($\phi \propto S_r$). Diverses simulations suggèrent que la dissolution des carbonates peut adéquatement être décrite par des paramètres dérivés du laboratoire, tels le taux de dissolution d'équations, les constantes de taux de réaction, les énergies d'activation et les constantes de solubilité thermodynamiques. Cependant, il subsiste de réels challenges dans l'utilisation de donnée de laboratoire pour prédire la réactivité d'un système naturel pour des périodes de temps longues qui sont la différence apparente dans la réactivité de laboratoire et des systèmes naturels ; la difficulté de définir les aires de surface réactive S_r pour les systèmes naturels (Hellevang et al., 2013). En effet, la précise évaluation de la surface réactive S_r détient une forte incertitude. Dans la plupart des modèles développés représentant l'effet des réactions de surface dans un milieu poreux sur ses propriétés, S_r est souvent assumée être constante (Xu et al., 2006) ; ou est déduite de modèles empiriques, tel celui développé par Schechter et Gigley (1969), basés sur des géométries idéales, telles sphériques, de grain et de pore (Noiriel et al., 2006). Bien évidemment, ceci n'étant pas représentatif des milieux poreux naturels, la prédiction de changements de la surface réactive via ces modèles demeure inopérante (Noiriel et al., 2006). Inversement, la microtomography à rayons X (MTRX) d'échantillons de roches peut être

utilisée pour quantifier les changements de surface d'interface pore-minéral à différents temps durant la dissolution (Noiriel et al., 2004). Par exemple, Luquot et Gouze (2009) ont évalué, lors d'expériences de dissolution, $S_r(t)$ de par l'inversion de données d'évolution temporelle de la porosité $\phi(t)$, en utilisant un modèle non linéaire ajusté reliant S_r à la porosité ϕ à l'échelle de Darcy (regarder Noiriel et al, 2009 à ce propos). En plus de la difficulté d'obtenir certaines données de cinétique, telle S_r , une modélisation réussie de réactions minérales induites par l'injection de CO_2 reste un challenge du fait aussi de la non existence d'unique expression mathématique pouvant précisément prédire les processus géochimique engendrés (Hellevang et al., 2013).

La caractérisation des changements de perméabilité k induits par la modification de la porosité Φ demeure aussi critique pour la calibration de modèles prédictifs, notamment dans le cadre des réservoirs carbonatés. En effet, l'application de modèles de transport réactif aux roches carbonatées reste empêtrée par la forte distribution hétérogène des pores et des minéraux réactifs, en plus de l'incertitude dans les cinétiques des minéraux carbonatés dans l'eau de formation enrichie en CO_2 . C'est le cas par exemple au champ de *Weyburn-Midale* (Carroll et al., 2013), où l'évaluation de la distribution de la porosité et de son impact sur le stockage à long-terme reste difficile, car ce champ consiste à plusieurs unités de réservoirs carbonatés (les réservoirs cible pour le stockage) avec de variables propriétés physiques (i.e. k) et minérales (e.g. présence de calcite plus réactive et de dolomite moins réactive). Les résultats de Carroll et al., 2013 ont indiqué que la prédiction de l'évolution de la porosité résultant de la dissolution de minéral carbonaté dépend d'une caractérisation adéquate de l'espace vide initiale à travers chaque unité de réservoir. Et que la caractérisation de la perméabilité 3D initiale est aussi d'une importance particulière parce qu'elle contrôle le transport initial des fluides réactifs conduisant à l'établissement de processus géochimiques pouvant modifier la porosité et par conséquent la perméabilité. De par la fabrique complexe et hétérogène des roches carbonatées, cette perméabilité 3D peut être très variable au sein de la même unité de réservoir. La plupart des modèles standard reliant la perméabilité k et la porosité ϕ échouent pour des applications au carbonate. Ainsi, la modélisation de transport réactif durant une injection de CO_2 demeure encore un réel challenge pour l'application aux roches carbonatées. Maintes incertitudes subsistent toujours afin de pouvoir précisément prévoir l'évolution de k induite par la modification de la structure des pores: Estimation difficile de S_r et de son évolution ΔS_r , rôle de l'hétérogénéité initiale de la roche sur Δk , dépendance de k à la géométrie de l'espace porale, réactivité des minéraux carbonatés ... Il est nécessaire d'explorer la dépendance de k , en plus à la porosité ϕ , à d'autres paramètres caractérisant l'espace porale, tel la connectivité, la tortuosité, la distribution de taille de pore ; afin de bien prévoir le comportement dynamique de ces systèmes fortement hétérogènes (e.g. carbonate). Une fine investigation de l'espace vide initiale et de la perméabilité initiale est aussi de rigueur.

Dans ce contexte, l'altération expérimentale de roches carbonatées peut être une bonne alternative afin d'explorer ces incertitudes, afin d'informer et de valider les simulations numériques de transport réactif induit durant une injection de CO_2 (Gouze et Luquot., 2009 ; Noiriel et al., 2004 ; Grigg et Svec, 2003). Ceci s'inscrit dans le cadre de mes travaux, qui consistent à la réalisation d'expériences de percolation de CO_2 , dans les conditions de stockage in-situ du réservoir ; les résultats de ces dernières pouvant former une base de données afin de contraindre les modèles prédictifs de l'évolution de k induit durant une injection et ainsi du comportement dynamique du réservoir. Dans mon étude, l'évolution de la perméabilité $k(t)$ est contrôlée durant les expériences et le changement de porosité $\phi(t)$ est calculé. Une fine caractérisation de la microstructure des pores est aussi faite, avant et après altération, par le biais de la tomographie à rayons X, afin d'étudier le rôle de l'hétérogénéité initiale et aussi la dépendance k à certains paramètres structuraux.

Chapitre 2

Les Milieux Poreux : Caractéristiques, Ecoulement et Transport

Aussi bien les réservoirs d'HC, les formations de charbon, que les aquifères salins profonds, toutes ces formations géologiques destinées à la séquestration géologique du CO₂ constituent des roches dites poreuses. En d'autres termes, elles contiennent un certain nombre d'espaces vides (e.g. pores), pouvant contenir un ou des fluides miscibles ou immiscibles (e.g. pétrole, gaz, ou de l'eau), à travers lesquelles le CO₂ supercritique est injecté. Le déplacement du CO₂ au sein de la formation géologique sera étroitement contrôlé par l'interconnexion de ces pores, qui définit la capacité du milieu à permettre un écoulement de fluide en son sein : la perméabilité k . La porosité (fraction de vides) et la perméabilité représentent des caractéristiques essentielles d'un milieu poreux. Ces deux quantités correspondent à des variables macroscopiques c'est-à-dire sont estimées sur un volume contenant de nombreuses entités microscopiques composant le matériau (e.g. les pores). Dans le contexte de l'injection du CO₂, d'autres caractéristiques du système, telle la surface réactive (surface contrôlant étroitement la cinétique des réactions) demeurent tout aussi importantes que ϕ et k . L'injectivité et le déplacement du CO₂ dans l'unité de réservoir restent fortement contrôlés par la perméabilité 3D de l'unité. Le CO₂ dissout dans l'eau de formation sera transporté à travers le réseau de pores connectés, suivant les directions d'écoulements et à la vitesse d'écoulement des eaux de formation (de l'ordre du cm/an, Bachu 2000). Ainsi, l'expansion du CO₂ dans ce contexte depuis le puits d'injection est dirigée par l'écoulement hydrodynamique naturel du réservoir qui demeure fonction de k .

Ce chapitre passera tout d'abord en revue quelques propriétés essentielles décrivant un milieu poreux et pouvant contraindre l'écoulement d'un fluide ; et traitera certains principes et notions relatifs au transport de soluté et à l'écoulement de fluide au sein d'un milieu poreux.

2.1. Les propriétés d'un milieu poreux

2.1.1. Notion de VER: Théorie de la continuité

Les interconnexions des pores forment ce qu'on appelle des réseaux de pores, constituant en terme de transport de fluide des chemins d'écoulement (*flow pathways*). L'écoulement de fluide à travers ces réseaux de pores demeure fortement contraint par la structure (géométrie et topologie) de ces réseaux de pores, qui généralement s'avère très complexes, dépendant de la fabrique du système géologique définie par la répartition, la taille et la forme de ses composants (grains et vides). Du fait de cette forte hétérogénéité, il demeure impensable d'extrapoler une quelconque description d'un milieu poreux faite à l'échelle du pore à une échelle supérieure (l'échelle du réservoir voir du bassin sédimentaire), sachant qu'à ces échelles le volume de pores augmente, et par conséquent la complexité dans l'interconnexion de ceux ci aussi. Donc, il est nécessaire de définir un système représentatif des milieux poreux naturels, plus à facile à manier.

Ainsi, la notion du volume élémentaire représentatif (VER) ou théorie de la continuité est introduite, afin de définir les propriétés physiques caractéristiques d'un milieu poreux. Dans cette théorie le système physique réel discret est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient de façon continue dans l'espace. La théorie de la

continuité repose sur la supposition d'approximer un système physique réel par un système dans lequel les variations dans l'espaces des propriétés étudiées sont suffisamment lisses (peu voir pas de fluctuations, figure 2.1) afin de permettre l'utilisation de calculs différentiels pour décrire les processus s'y déroulant. L'intérêt est aussi de pouvoir formuler les changements dans le système en terme d'équations aux dérivées partielles. A l'échelle microscopique, les variables décrivant un milieu poreux demeurent discontinues (figure 2.1); et dans la représentation continue du milieu poreux, celles ci sont remplacées par des fonctions à l'échelle macroscopique. Et c'est en moyennant la vraie propriété physique sur un volume élémentaire représentatif que la valeur de chaque variable physique affectée à un point mathématique dans l'espace continu est obtenue (VER). Généralement, les dimensions de ce VER sont relativement grandes par rapport à la taille du grain afin de pouvoir définir une propriété moyenne globale avec l'assurance d'une fluctuation négligeable d'un pore à l'autre, mais relativement petites par rapport à la longueur caractéristique sur laquelle les quantités considérées varient.

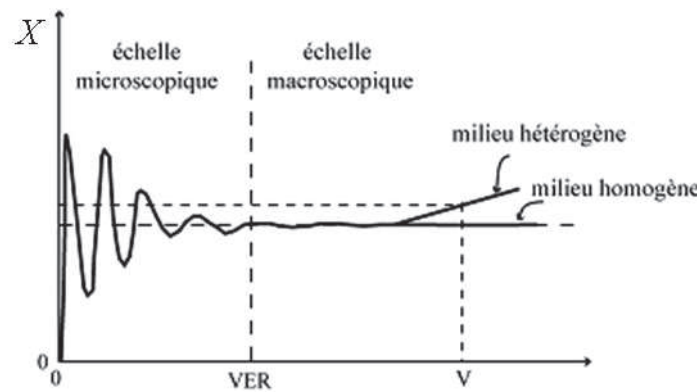


Figure 2.1. Evolution d'un paramètre macroscopique en fonction du volume de roche considéré.

2.1.2. La porosité

La variable macroscopique principale décrivant un milieu poreux reste la *porosité* définie par:

$$\phi_T = \frac{V_P}{V_T} \quad (2.1)$$

avec V_p étant le volume total des pores (des vides) et V_T le volume total du système poreux.

Au sein d'une roche poreuse, deux types d'eau peuvent être définie:

- Une eau dite *mobile* (ou gravitaire), pouvant s'écouler librement sous l'effet de la gravité ou d'une quelconque pression.
- Une eau *liée* ou *immobile*, ne pouvant pas s'écouler librement au sein de la roche.

Bien évidemment, cette capacité de l'eau ou du fluide, au sein de la roche poreuse, à être mobile ou immobile dépend de l'interconnexion des pores. Ainsi en terme d'écoulement, principalement lors d'un transport dominé par l'advection, le milieu poreux est plutôt décrit par une porosité dite *efficace* ou *effective* ϕ_e et non pas par la porosité totale ϕ_T qui englobe aussi bien la partie mobile de la porosité que celle immobile. ϕ_e est définie par:

$$\phi_e = \frac{V_e}{V_T} \quad (2.2)$$

V_e étant le volume des pores connectés. Cependant, la porosité dite *non connectée* aura besoin d'être tenue compte dans le cas d'un transport dominé par la diffusion (voir section).

2.1.3. Interface pore-solide - Aire spécifique - Surface réactive

La surface spécifique, comme la porosité, représente une caractéristique géométrique décisive des milieux poreux. Elle est définie comme étant le rapport entre la surface total des vides interstitiels (S_v) et le volume total du milieu (V_T) :

$$S_{sp} = \frac{S_v}{V_T} \quad (2.3)$$

avec une dimension de (m^{-1}), voir de Marsily, 1986. On peut la voir, des fois, s'exprimer en $m^2 g^{-1}$.

Elle demeure très variable d'un milieu à un autre et est d'autant plus grande que le milieu est fractionné (de Marsily, 1986), et dépend de la taille des pores. Par exemple, des sphères de rayon R dans un cube présentent une surface spécifique égale à: $S_{sp} = \pi/2R$ (de Marsily, 1986). Ainsi, pour une porosité donnée, plus la taille des pores est petites, plus la surface spécifique est grande ($0.5-5 m^2 g^{-1}$ pour les grès et environ $100 m^2 g^{-1}$ pour les argiles, Bear 1972).

Lors de phénomènes d'interactions fluide-roche, qui dans le cas du piégeage du CO_2 peuvent être déterminants (i.e. piégeage du CO_2 par *adsorption* dans les formations bitumineuses, processus géochimiques conduisant soit à l'altération de la structure des propriétés de transport du système ou dans le terme au piégeage très sûr minérale du CO_2), la surface spécifique joue un rôle très important. Cependant, qu'une partie de la surface spécifique définie au préalable, correspondant à la surface totale d'interface pore-solide (fluide-roche), est engagée lors de ces phénomènes réactionnels; celle ci est nommée la *surface réactive* qui est définie comme étant la surface spécifique par unité de fluide. Bien qu'elle soit un paramètre décisif pour les modèles de transport réactif (i.e. transport de la solution CO_2 -saumure dans un système géologique), notamment pour la quantification des réactions fluide-roche, la surface réactive demeure très compliquée à quantifier.

2.1.4. La tortuosité

Du fait de la présence de matériaux solides dans les roches poreuses, en guise d'obstacle à l'écoulement, et de leur répartition (fabrique), la structure des réseaux de pores engagés dans le transport de fluide demeure complexe. En effet, la complexité géométrique (sinuosité), l'interconnexion et la topologie de l'espace porale affecte significativement le transport de fluide à travers les milieux poreux; et c'est le terme de *tortuosité* τ qui est utilisé afin de décrire toute cette complexité structurale. Il constitue les effets résistifs et retardateurs sur les processus de conduction, d'advection et de diffusion (Ben Clennell, 1997).

Dans ce contexte, ce paramètre s'avère déterminant, cependant il n'a pas de simple ou d'universelle définition. Différentes mesures de tortuosité sont employées par les géologues, les ingénieurs et les chimistes afin de décrire ces effets: tortuosité géométrique, tortuosité hydraulique, tortuosité de diffusion et d'autres (voir le review de Ben Clennell, 1997). La

tortuosité géométrique τ_g reste la plus basique et est définie, pour un réseau de pores tortueux (sinueux) donné, comme étant la plus courte distance que peut parcourir un fluide à travers ce réseau, depuis l'entrée de l'écoulement jusqu'à la sortie, en évitant les obstacles (matériaux solides), Ben Clennell, 1997:

$$\tau_g = \frac{l_e}{l} \quad (2.4)$$

l_e étant la plus courte distance tortueuse possible et l la distance directe qu'aurait parcouru le fluide, dans la direction de l'écoulement, s'il n'y avait pas d'obstacles (milieu libre, $\tau_g = 0$).

Dans notre étude, on emploie plutôt la tortuosité dite hydrodynamique et celle de diffusion.

2.1.4.1. Tortuosité hydrodynamique τ_h

En 1927, Konezy introduit une équation semi-empirique pour estimer la perméabilité k d'agrégats granulaires:

$$k = \frac{\phi r_h^2}{C_k} \quad (2.5)$$

C_k étant la *constante de Konezy* et r_h le rayon hydraulique, défini comme étant le ratio entre la surface normale à l'écoulement (S) et le périmètre (P) des chenaux d'écoulements (bandes cylindriques), exprimé en m: $r_h = \frac{S}{P}$. Assumant que l'espace porale était équivalente à des bandes cylindriques ou capillaires parallèles, avec un rayon hydraulique et une forme surfacique communs ($\frac{r_h}{C_k}$), il introduit le concept du vrai chemin d'écoulement (*flowpath*) qui peut être tortueux, détenant une longueur hydraulique effective l_{eh} (voir Ben Clennell, 1997). La perméabilité est ainsi réduite par un facteur, la tortuosité hydraulique, définie par la longueur sinueuse, l_{eh} , divisée par la longueur de la ligne droite dans la direction de l'écoulement, l_{min} :

$$\tau_h = \frac{l_e}{l_{min}} \quad \text{et} \quad k \approx \frac{\phi r_h^2}{\tau_h C_k} \quad (2.6)$$

La tortuosité hydraulique diffère ainsi de celle géométrique de par le chemin d'écoulement effectif prise par le fluide (Carman 1937).

2.1.4.2. Tortuosité de diffusion τ_d

Les concepts traditionnels de tortuosité, tel la tortuosité hydraulique, sont plutôt basés sur un processus de transport d'advection. Concernant les autres processus de transport, tel la diffusion, la notion tortuosité peut être explorée et beaucoup plus comprise en considérant des phénomènes de diffusion survenant au sein d'un milieu poreux.

Dans un milieu dite libre (pas d'obstacles), contenant une solution consistant un fluide solvant non réactif et un traceur passif, la diffusivité moléculaire (D_0) est contrôlée par les propriétés physiques du fluide et du tracer, et les conditions physiques au sein du système

(Pression et Température). Par contre, dans un milieu poreux sous les mêmes conditions physiques, la diffusion moléculaire est inhibée par la présence des grains agissant comme des barrières (voir Ben Clennell, 1997), et la diffusivité dite effective est introduite (D_e). Ce retard dans la diffusivité est bien évidemment dû à la complexité de la structure du réseau poreux, donc à la tortuosité qui est ici dite de diffusion et est définie comme étant le rapport entre la diffusivité effective et celle obtenue dans un milieu libre (voir Ben Clennell, 1997):

$$\tau_D = \frac{D_e}{D_0} \quad (2.7)$$

Cette tortuosité peut être calculée par des simulations à travers un milieu poreux, en résolvant la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \nabla^2 c \quad (2.8)$$

où c (mol m^3 ou g m^3) est la concentration, D_e ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion effective et le t (s) est le temps.

2.1.5. La perméabilité intrinsèque

La perméabilité intrinsèque ou spécifique demeure une propriété très importante d'un système poreux, définissant la capacité de ce système de se laisser traverser par un fluide. Cette capacité est dite intrinsèque, car elle n'est liée qu'à la fabrique du système (répartition et forme des composant du milieu). Donc elle est indifférente des caractéristiques du fluide, elle ne dépend que la structure et de la connectivité des pores. Cette propriété reste uniquement définie à l'échelle macroscopique (ou d'un VER), de Marsily, 1986. Sa dimension est celle d'une surface (m^2), cependant il est souvent exprimé en darcy (D): $1D = 0.987 \times 10^{-12} \text{m}^2$.

2.2. Ecoulement et transport dans les milieux poreux: Notions et concepts

2.2.1. Loi de Darcy

En liaison avec l'alimentation en eau et les problèmes d'assainissement à Dijon, Henri Darcy a réalisé des expériences permettant à étudier l'écoulement de l'eau à travers des formations gréseuses perméables (Darcy 1856). De par ces expériences, une significative variabilité des vitesses de circulation de l'eau à travers ces formations est montrée. Darcy établie empiriquement que ces vitesses de circulation dépendent linéairement d'un certain nombre de paramètres, dont évidemment la perméabilité de la formation, mais aussi de la viscosité du fluide et du gradient de pression appliqué de part et d'autre du matériau poreux. Cette loi s'applique qu'à un milieu poreux homogène et isotrope parcouru par un écoulement à vitesse faible de fluide newtonien incompressible.

Suivant ces hypothèses, la vitesse moyenne de l'écoulement s'exprime ainsi:

$$v = -\frac{k \Delta p}{\eta L} \quad (2.9)$$

avec η ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$) la viscosité dynamique du fluide, $\frac{\Delta p}{L}$, le gradient de pression appliqué à un échantillon de longueur L (m), k (m^2) perméabilité intrinsèque du milieu poreux.

Dans cette représentation, la vitesse d'écoulement dite vitesse de Darcy (m s^{-1}) est égale au débit d'écoulement Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) divisé par la section S (m^2) du système poreux:

$$v = \frac{Q}{S} \quad (2.10)$$

2.2.2. Mécanisme de transport dans les milieux poreux

Le transport d'un soluté dans un milieu poreux peut s'avérer très complexe. Il dépend de la structure complexe du milieu mais aussi, des mécanismes régissant le transfert. Trois mécanismes principaux de premier ordre régissent la migration des éléments en solutions (de Marsily 1986): l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion.

2.2.2.1. Advection

Le processus consistant à déplacer des éléments en solutions par le biais d'un déplacement de fluide est nommé l'advection ou convection: les éléments en solution sont transportés dans le système avec la même vitesse que celle du fluide, sans aucune modification de leur concentration. L'équation de transport par advection pure dans un milieu monodimensionnel est la suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.11)$$

avec U_x étant la vitesse moyenne linéaire du fluide et C la concentration de l'élément transporté.

2.2.2.2. Dispersion cinématique

Lors d'un écoulement dans un milieu poreux, le vecteur vitesse du fluide peut voir sa magnitude et sa direction varier, du fait de la microstructure du système. Cette variation des vitesses entraîne une dilution du soluté, appelée dispersion cinématique. Cette dispersion est entraînée par plusieurs facteurs, dont les principaux demeurent:

- la *friction*, due à la viscosité du fluide, qui entraîne une hétérogénéité intrinsèque des vitesses à l'intérieur des pores: la vitesse est maximale au centre du pore et minimale le long des parois due aux forces de frottements à ce niveau.
- Du fait forte *variabilité structurale* des pores (forme et taille) au sein d'un même milieu poreux, la vitesse moyenne de propagation varie d'un pore à un autre.
- Les réseaux de pores demeurant *tortueux*, de par la fabrication complexe du milieu poreux, certaines particules parcourront un plus long chemin pour une même distance linéaire. Dans ces réseaux tortueux, le vecteur vitesse d'écoulement peut changer constamment de direction et l'écoulement est ralenti par la tortuosité (diminution de magnitude).

Ainsi les groupes de particules sont continuellement séparés pendant la circulation du fluide et s'étalent longitudinalement et transversalement autour du front convectif pur. Ces mécanismes peuvent être décrits par la loi de Fick. Le coefficient de dispersion s'exprime sous une forme tensorielle, symétrique, de second ordre $\overline{\overline{D}}$. Liés à l'écoulement, les deux directions principales du tenseur sont définies ainsi: D_L le coefficient de dispersion longitudinal, dans le sens de l'écoulement, et D_T , le coefficient de dispersion transversal, dans les deux directions perpendiculaires à l'écoulement. D'après Scheidegger 1961, il s'exprime ainsi:

$$D_L' = \alpha_L |V| \quad (2.12)$$

$$D_T' = \alpha_T |V|$$

avec $|V|$ la vitesse linéaire de Darcy, et α_L et α_T représentent la dispersivité, respectivement longitudinale et transversale.

2.2.2.3. *La diffusion moléculaire*

Contrairement à la dispersion cinématique, la diffusion moléculaire peut se dérouler indépendamment de l'advection. C'est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. Dans un fluide au repos, s'il existe un gradient de concentration entre des zones distinctes (concentration particulière non homogène), le transfert de particules se fera des zones à concentration élevée vers les zones à concentrations faible, selon une loi de Fick classique où le coefficient de diffusion moléculaire traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration. Dans les milieux poreux, du fait de la présence d'obstacles (grains), les ions suivent des chemins relativement plus longs dans l'eau libre; donc elles sont ralenties. Le coefficient de diffusion moléculaire, dit effectif, D_e tient compte de ce phénomène qui est décrite dans la partie tortuosité de diffusion τ_D . En outre, ce coefficient dépend de la nature de l'ion, de la température (selon la loi d'Arrhénius), de la pression et de la composition du fluide.

2.2.2.4. *La dispersion hydrodynamique*

Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ne peuvent pas être dissociés. Ainsi, elles sont généralement décrites par une équation unique, la loi de diffusion de Fick, avec un coefficient de diffusion commun, les regroupant: \overline{D} , coefficient de dispersion hydrodynamique,

$$D_L' = \alpha_L |V| + D_e \quad (2.13)$$

$$D_T' = \alpha_T |V| + D_e$$

La variation de la concentration dans le temps et l'espace due uniquement à la dispersion dans le milieu poreux s'écrit alors:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \text{div}(\overline{D} \cdot \text{grad} C) \quad (2.14)$$

Dans notre cas, nous intéressant qu'à des écoulements unidirectionnels, cette dernière équation devient:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (2.15)$$

Lors d'un processus de transport de fluide, tous ces mécanismes de transport peuvent survenir en même temps, avec une prédominance de tel ou tel mécanisme. Ainsi, le transport d'un

soluté non réactif au sein d'un milieu poreux peut être régi par une équation dite équation de transport englobant tous les processus de transfert:

$$\phi \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = -U_x \frac{\partial C}{\partial x} + D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.16)$$

avec $\phi \cdot \frac{\partial C}{\partial t}$ définissant le flux, ϕ étant la porosité du milieu, $-U_x \frac{\partial C}{\partial x}$ étant la composante d'advection et $D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ la composante de diffusion/advection.

La prédominance, subsistant entre les processus de transfert, est traduite par le nombre de Péclet qui caractérise l'importance relative du transport par dispersion/diffusion par rapport au transport par advection:

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (2.17)$$

le terme uL définissant le transport par advection, avec L la longueur caractéristique du transport et u la vitesse de Darcy, et le terme D définissant le transport par diffusion.

Pour de faibles nombres de Péclet ($Pe \ll 1$), la diffusion reste le processus dominant; tandis que pour de grands nombres de Péclet, ($Pe \gg 1$), l'advection l'emporte sur la dispersion.

A l'échelle du pore, le Pe se définit ainsi:

$$Pe = \frac{u_x \cdot d}{d_0} \quad (2.18)$$

où d est le diamètre moyen des grains (ou des pores), u_x la vitesse moyenne d'advection et d_0 le coefficient de diffusion en eau libre.

Chapitre 3

Interactions fluide-roche: Transport réactif

Une caractéristique très spécifique de l'injection du CO₂ demeure l'éventualité d'interactions fluide-roches. En l'injectant dans l'unité de réservoir, une fraction du CO₂ se dissout dans la saumure (Bachu, 2000) de formation et forme du H₂CO₃, qui se dissociant donne un léger acide qui détient un potentiel à réagir (dissolution-précipitation) avec la roche encaissante (calcite, dolomite, anhydrite, etc ...). Ces interactions sont régies par des processus réactionnels dits géochimiques (dissolution-précipitation), qui sont fonction de la de fabrique de la roche, de la composition de la saumure CO₂-eau de formation (i.e. P_{CO_2}) et aussi des conditions thermodynamiques. Ainsi, le déplacement du CO₂ dissout dans l'eau de formation est contraint par les mécanismes de transport (diffusion, convection) mais aussi par des mécanismes réactionnels et bien sûr par les propriétés hydrodynamiques naturelles de l'unité de réservoir cible. Divers investigations expérimentales et numériques ont montré qu'en fonction de l'équilibre entre le transport et la réaction, distincts régimes de déformation peuvent survenir, favorisant chacun distincts types de modifications dans la structure du pore (i.e porosité ϕ) et dans la perméabilité k . Durant l'évolution spatiale du CO₂, ce comportement dynamique de l'unité de réservoir peut impacter sur l'injectivité et sur l'intégrité du réservoir dans le court, moyen à long terme, dépendant bien entendu de la *cinétique* des réactions. Récemment, un comportement atypique de roches réservoir carbonatées lors de transport de fluide réactif a été décelé et examiné. En effet, récents travaux (Qajar et al., 2010) ont montrés que la dissolution dans le cas des carbonates pouvait être complexe, se couplant avec des phénomènes de migrations de fines particules, qui conduiraient à l'endommagement de la roche réservoir (e.g. diminution de la perméabilité k pendant une dissolution) ; ceci pouvant impacter sur l'injectivité et ainsi le champ de pression *in situ* du réservoir et donc sur l'intégrité du réservoir.

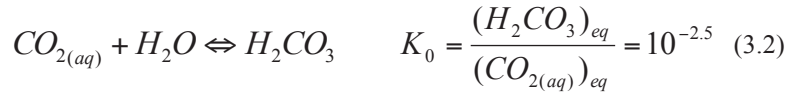
Dans ce chapitre, on abordera tout d'abord du système calco-carbonique (l'aspect chimique de la dissolution du CO₂ dans l'eau). Ensuite on décrira les processus géochimiques induits et leur cinétique, dans le cas des carbonates. On introduira par la suite la notion du transport réactif de soluté au sein de milieu poreux, particulièrement à travers deux nombres adimensionnels (le nombre de Damköhler, Da , et le nombre de Peclet, Pe) ; sur lesquels on se basera pour définir les distincts régimes de déformation et leurs impact sur la perméabilité k . Enfin, on abordera l'association entre processus de dissolution et migration de particules dans le cas des carbonates.

3.1. Système calco-carbonique : dissolution du CO₂

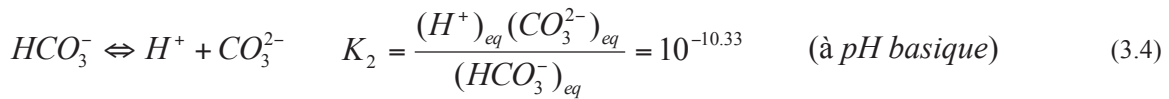
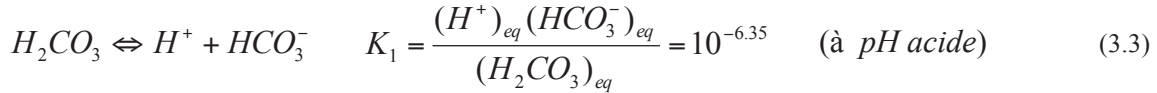
Comparé aux autres gaz, le CO₂ gazeux se dissout assez facilement dans l'eau. A équilibre d'après la loi d'Henry, la pression partielle et la concentration du gaz sont proportionnelles, avec K_H comme coefficient de proportionnalité :

$$CO_{2(gaz)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \quad K_H = \frac{(CO_{2(aq)})_{eq}}{P_{CO_2}} = 10^{-1.47} \quad (3.1)$$

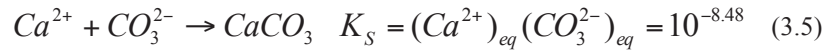
L'interaction entre le CO_2 aqueux et l'eau liquide conduit à la formation d'une espèce nommée *acide carbonique* H_2CO_3 . La réaction dite acide entre l'eau et le CO_2 se présente comme suit:



H_2CO_3 est en équilibre avec les autres ions carbonates, HCO_3^- (ions bicarbonates) et CO_3^{2-} , selon les réactions acido-basiques suivantes :



La concentration de l'ion CO_3^{2-} est liée à celle de l'ion calcium Ca^{2+} via le produit de solubilité K_S du carbonate de calcium (calcite) :



() = l'activité de l'espèce. Les constantes thermodynamiques précédentes (K_0 , K_1 , K_2 , K_S) ont été évaluées dans les conditions standard : Température 25°C , Pression 1 bar (Plummer et Busemberg, 1982 ; Shiraki et Brantley, 1995). La répartition des différentes espèces du système à l'équilibre peut être transcrite suivant la loi d'action de masse:

$$K_j = \prod_{i=1}^{N_j} a_i^{\alpha_{ij}} \quad (3.6)$$

j , étant la réaction, K_j , la constante thermodynamique de la réaction chimique j ; N_j , le nombre d'espèces chimiques intervenant dans la réaction; a_i , l'activité de l'espèce i ; et α_{ij} , le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction j .

La spéciation du CO_2 en phase aqueuse, pouvant se faire sous trois formes ($\text{CO}_{2(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) est dépendante du pH (Figure 3.1). L'interaction entre l'eau de formation enrichie en CO_2 et le carbonate (dissolution-précipitation) peut être très complexe ; puisque le CO_2 dissout H_2CO_3 est à la fois une *espèce carbonate* (CO_3^{2-}), ce qui favoriserait un *dépôt* (précipitation) de minéraux carbonatés, et un *acide*, ce qui diminuerait la concentration en CO_3^{2-} et favoriserait une dissolution des minéraux carbonatés. Le pH joue donc un rôle fondamental en contrôlant l'espèce carbonate dominante (Chou et al., 1989) :

- A pH faible (solution acide), production d'ions bicarbonates (HCO_3^-); dissolution (précipitation) accompagnée d'une hausse (baisse) de pH , ce qui accélère le retour à l'équilibre en augmentant (baissant) la concentration de CO_3^{2-} .
- A pH fort, productions d'ions carbonates CO_3^{2-} ; dissolution insignifiante car calcite peu soluble. La précipitation consomme du CO_3^{2-} , ce qui conduit à la sous-saturation en carbonate de la solution, donc à la diminution du pH .

Ceci nous montre que le pH n'est pas maintenu et ainsi en plus de la production d'ions H^+ ($pH = -\text{Log}[H^+]$), l'acidité permettant de dissoudre les minéraux carbonatés est aussi apportée par la spéciation carbonatée (couple H^+ -carbonate).

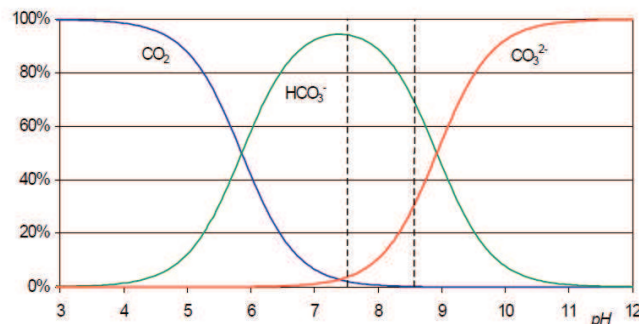
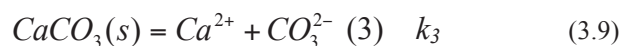
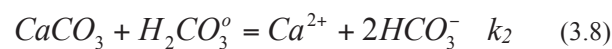
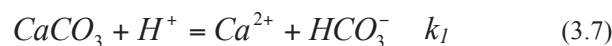


Figure 3.1. Variation en fonction du pH des ratios concentration d'espèce carbonatée i sur carbonate total (CT), en % dans une eau de salinité 35 et à $25^\circ C$, sans échange avec l'atmosphère (système fermé). Le domaine des pH habituels des eaux de mer (7.5 à 8.6) est délimité par les tirets.

3.2. Interactions fluide-roche : Processus géochimiques.

Dû à la formation de solution acide, l'injection de CO_2 dans les réservoirs carbonatés peut causer la dissolution de la roche encaissante. Lors de la dissolution de la calcite, trois mécanismes réactionnels peuvent simultanément se produire (Plummer et al., 1978):



où $CaCO_3(s)$ est de la calcite en solution et k_1, k_2 et k_3 sont les constantes de taux de réaction ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$). Selon la loi d'Arrhenius, k_i est fonction de la température:

$$k = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.10)$$

avec E_a étant l'énergie d'activation (quantité d'énergie nécessaire pour lancer un processus chimique, J.mol^{-1}), A , le facteur pré-exponentiel, T la température et R constante des gaz parfaits. Des relations permettant de calculer les k_i (cm s^{-1}), intervenant dans la dissolution de la calcite, en fonction de la température T ($^\circ K$) sont proposées par Plummer et al., 1978:

$$\begin{aligned}
\cdot \quad \log k_1 &= 0.198 - \frac{444}{T}, \text{ avec } E_a = 2 \text{ kcal mol}^{-1} \\
\cdot \quad \log k_2 &= 2.84 - \frac{2177}{T}, E_a = 10 \text{ kcal mol}^{-1} \\
\cdot \quad \log k_3 &= -5.86 - \frac{317}{T}, \text{ avec } E_a = 1.5 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (3.11)
\end{aligned}$$

En raison des fluctuations thermodynamiques au sein de l'unité de réservoir, les espèces chimiques générées, ions calcium (Ca^{2+}) et carbonates (CO_3^{2-}), peuvent re-précipiter et former des minéraux stables (équation 3.5).

Le déclenchement des mécanismes réactionnels (dissolution-précipitation), pouvant se produire durant l'injection de CO_2 , reste étroitement contrôlé par l'état de déséquilibre thermodynamique de la solution au sein des pores. Ce déséquilibre peut être mesuré par le taux de saturation, Ω , de la solution, qui est directement relié à l'énergie de Gibbs, ΔG , libérée durant la réaction:

$$\Omega_{\text{calcite}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_s} \quad \text{et} \quad \Omega_{\text{cal}} = \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (3.12)$$

Où $a(i)$ est l'activité de l'ion i , K_s est le produit de solubilité du carbonate de calcium (équation 3.5), T la température et R la constante des gaz parfaits.

Si Ω_{calcite} est égal à 1, la solution est en équilibre thermodynamique avec le carbonate, et donc aucune réaction chimique est escomptée. Si Ω_{calcite} est inférieur à 1, la solution est sous-saturée et de la dissolution de calcite est attendue. Enfin s'il est supérieur à 1, la solution est sursaturée et c'est plutôt de la précipitation de calcite qui est escomptée. En outre, les constantes d'équilibre de réactions dépendent des conditions physiques du système (Pression et Température), qui en variant influent sur la solubilité de la calcite et de la distribution des espèces chimiques (Morse et Mackenzie, 1990).

3.3. Cinétique de réactions

La principale difficulté dans l'investigation de la cinétique d'une réaction tient à la détermination de lois cinétique et à l'appréciation de leur domaine de validité. Parmi les minéraux carbonatés, la calcite et l'aragonite ont été les plus souvent étudiées. Cependant les approches, méthodes et conditions expérimentales différent d'une étude à une autre, ce qui rend difficile un consensus sur le sujet, en terme d'interprétation.

La cinétique de dissolution et de sa réaction inverse (précipitation) est influencée par divers paramètres, tel le couple pH-alcalinité (*salinité*), la quantité de CO_2 dissout dans l'eau (P_{CO_2}), les conditions hydrodynamiques (temps de séjour du fluide réactif), la température, la présence d'inhibiteurs dans le système (Mg^{2+} par exemple), la morphologie de l'interface solide-pore (surface spécifique ou surface réactive) (Voir Plummer et al., 1978; Sjöberg et Rickard, 1984; Morse et Arvidson, 2002).

Le taux de dissolution de la calcite R ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) reste proportionnel au déséquilibre thermodynamique ($1 - \Omega_{\text{cal}}$) et peut s'exprimer comme suit (Plummer et al., 1978) :

$$R = (k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3} + k_3)(1 - \Omega_{cal}) \quad (3.13)$$

avec k_1 , k_2 et k_3 étant les constantes de taux de réactions associées aux trois mécanismes réactionnels de la dissolution de la calcite (équation 3.7, 3.8, 3.9), $a(i)$ l'activité de l'espèce chimique i . Dans le cas d'une précipitation, l'équation 1.12 est simplifiée pour comporter uniquement le terme d'ordre zéro (i.e. $k_1 = k_2 = 0$) :

$$R = k \cdot (\Omega_{cal} - 1) \quad (3.14)$$

3.3.1. Contrôle de la cinétique de réaction

De façon générale, la dissolution d'un solide (un minéral) dans un fluide est décomposée en cinq étapes (Lasaga, 1998 ; Madé et Fritz, 1990):

(1) le transport des réactifs vers la surface du minéral (diffusion, advection) (2) l'adsorption des réactifs à la surface, (3) la réaction chimique, (4) la désorption des produits de la surface et (5) le transport des produits loin de la surface. Parmi ces cinq étapes successives, ce sera la plus lente qui limitera le processus global de la réaction (Figure 3.2) : Si (1) ou (5) est le plus lent, alors la dissolution du minéral sera limitée par un phénomène de transport par diffusion de matière au sein de la solution aqueuse. La concentration d'un élément i à la surface du minéral C_i^s est égale celle de i dans le minéral C_i^m , mais est différente de celle présente dans la solution aqueuse C_i^{aq} . Ainsi, un gradient de concentration entre la surface du minéral et la solution aqueuse se forme dans la couche nommée *couche diffuse*. Si (2), (3) ou (4) est plus lent, la dissolution est dite contrôlée par la réaction.

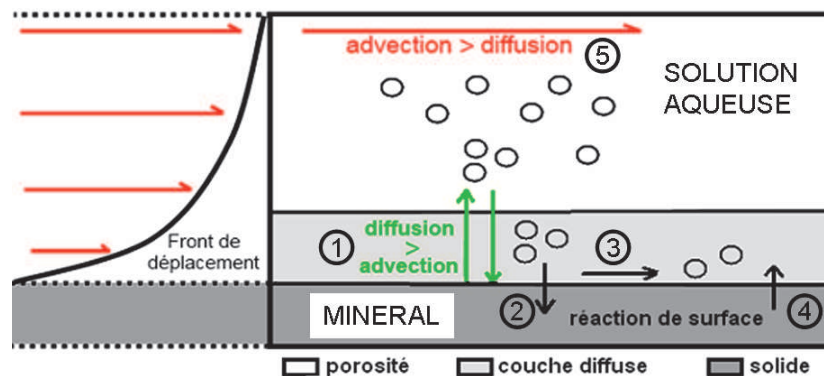


Figure 3.2. Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide (i.e. minéral) à l'interface solide/solution aqueuse (modifié de Lasaga, 1998).

3.3.1.1. Influence de la nature du carbonate

Parmi les carbonates simples, la calcite et l'aragonite ($CaCO_3$) ont des comportements cinétiques similaires indiquant que la nature du cation joue un rôle mineur dans le mécanisme de dissolution (Chou et al., 1989). La vitesse de dissolution de la magnésite ($MgCO_3$) est beaucoup plus faible, ceci étant probablement dû à la difficulté d'hydratation de $MgCO_3$ et de déshydratation de Mg^{2+} . Dans le cas des carbonates à deux composants métalliques, telle la dolomite ($CaMgCO_3$), la cinétique et les mécanismes de dissolution sont plus complexes.

L'ordre de la réaction est inférieur à 1 ; cette dépendance pouvant être reliée à l'existence de surfaces complexes.

3.3.1.2. *Influence de la saturation et de la morphologie de surface*

L'équation la plus fréquemment utilisée en géosciences, afin de décrire le taux de dissolution R ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) d'un minéral carbonaté (Morse et Berner, 1972 ; Lasaga, 1998), tient compte de l'état de saturation du milieu, mais aussi de la morphologie de la surface (surface réactive S_r):

$$R = kS_r(1 - \Omega)^n \quad (3.15)$$

k la constante de taux de réaction et n une constante positive connue comme l'ordre de la réaction. Dépendant de l'activité des ions carbonates et bicarbonates, l'état de saturation du système demeure fortement dépend de P_{CO_2} et du pH . Dans notre étude, cet état est simulé via le programme de calculs géochimiques PHREEQC.

3.3.1.3. *Influence du pH - P_{CO_2} - Température T : {pH, P_{CO_2} , T }*

Dans le cadre de la séquestration du CO_2 en profondeur ($40 < T < 150$ °C, $P < 400$ atm), les paramètres les plus déterminants contrôlant la cinétique de la dissolution de la calcite demeurent le pH , la pression CO_2 (quantité de CO_2 dissout dans l'eau de formation, P_{CO_2}) et la température T régnant au sein de la formation. Divers études s'y sont intéressés, en investiguant la variation du taux de dissolution de la calcite, en faisant varier ces paramètres. Berner et Morse, 1974 ont exploré les effets du pH et de P_{CO_2} sur la dissolution de la calcite à température constante (25°C). Le pH et la P_{CO_2} étaient respectivement variés dans les solutions de 3.9 à 7.5 et $10^{-4.5}$ à 1 atm. Quatre années plus tard, Plummer et al., 1978, investigaient cette cinétique dans un système CO_2 -Eau à des températures allant de 5°C à 60°C, à des P_{CO_2} allant de 0 à 1 Atmosphère. Les solutions utilisées pouvaient aller des solutions légèrement acides (pH faible) à des solutions proches de l'équilibre. Récemment, une étude beaucoup plus pertinente aux conditions de séquestration géologique du CO_2 est réalisée par Pokrovsky et al., 2009. Celle ci consistait à investiguer l'effet de la température (25 à 150°C) et de la P_{CO_2} (1 à 55 atm) sur le taux de dissolution de la calcite, très loin de l'équilibre aussi dans des solutions légèrement acide et que neutres. En terme des effets de chacun de ces paramètres, de générales observations faites lors de ces investigations vont dans le même sens, même si l'étude de Pokrovsky demeure beaucoup plus pertinente s'agissant de la séquestration géologique du CO_2 :

Influence pH- P_{CO_2}

- Dans les solutions acides ($pH \leq 4$, région 1 de Plummer et al., 1978), l'augmentation du taux de dissolution avec la P_{CO_2} est uniquement due à la diminution du pH suivant la dissolution du CO_2 dans l'eau (forte libération de H^+ , figure 3.3). En effet, le taux de dissolution demeure indépendant de P_{CO_2} (Berner et Morse, 1974; Plummer et al., 1978). Le mécanisme de dissolution correspond à la réaction (1). La vitesse est limitée par le transport des réactants (transport de H^+) entre la solution et la surface du minéral. En domaine acide, le taux de dissolution de la calcite demeure directement proportionnel à

l'activité de l'ion d'Hydrogène (Berner et Morse, 1974; Plummer et al., 1978, Pokrovsky, 2009):

$$R \propto (k_1 a_{H^+}) \quad (3.16)$$

où k_1 dépend de la température et de la vitesse d'agitation et non pas de P_{CO_2} .

- Dans les solution à pH modéré ($4 < pH < 5.5$, région 2 de Plummer et al., 1978), l'augmentation du taux de dissolution avec le P_{CO_2} est liée aussi bien au pH qu'à P_{CO_2} (figure 3.3). La vitesse de réaction est limitée à la fois par le transport diffusif des réactants et par les réactions chimiques de surface (Sjöberg et Rickard, 1984). Elle peut s'exprimer ainsi:

$$R \propto (k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3} + k_3) \quad (3.17)$$

Le taux de dissolution de la calcite R ne demeure plus proportionnel à l'activation de l'ion d'hydrogène et la contribution du second et troisième de R décrit par Plummer et al., 1978 (3.13) deviennent significatives (voir aussi Pokrovsky, 2009).

- Dans les solutions neutre (à l'approche de l'équilibre, $5.5 < pH < 7$, région 3 de Plummer et al., 1978), la diminution des taux de dissolution avec le P_{CO_2} (figure 3.3) est due à l'inhibition du taux de réaction de par les ions carbonates (Ca^{2+}) et bicarbonates (CO_3^{2-}) loin de l'équilibre (Pokrovsky et al., 2009); cette caractéristique vu à 25°C (Plummer et al., 1978) à 150°C (Pokrovsky, 2009). Le taux de dissolution de calcite demeure complètement contrôlé par les réactions de surface, aussi bien directes qu'indirectes. En effet, à ces pH , la réaction inverse de précipitation devient significative.

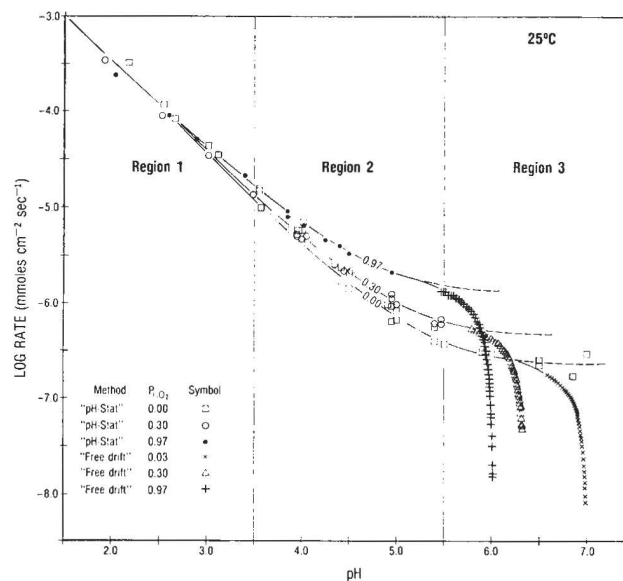


Figure 3.3. D'après Plummer et al., 1978. Log du taux de dissolution de la calcite ($mmol\ cm^{-2}\ s^{-1}$) comme une fonction du pH et du P_{CO_2} , dans des solutions à 25°C.

Influence Température T

Suivant la loi d'Arrhenius (3.10), les constantes de vitesse k_i varient avec la température. La dépendance de ces constantes de réactions vis à vis de la température ont été exprimées par Plummer et al., 1978. Pokrovsky et al., 2009 ont observé que dans toute la gamme de compositions de solution investiguées, l'énergie apparente d'activation E_a de la dissolution de la calcite diminuait avec la température.

Les résultats obtenus dans l'étude de Pokrovsky et al., 2009 ont répandu de nouveaux éclaircissements sur les interactions dans les aquifères carbonatés dans le cadre de la séquestration du CO_2 . Ils ont montré que dans:

- Des solution légèrement acide (pH neutres), très loin de l'équilibre, à 100 et 150°C, le taux de dissolution de la calcite diminue pour des $P_{\text{CO}_2} \geq 20 \text{ atm}$.
- Des solutions acides, l'effet du P_{CO_2} sur la dissolution de la calcite à des conditions pertinentes au stockage de CO_2 (60-100°C, 10-50 atm) reste d'une importance du second ordre comparé au pH (ceci montré à 25°C par Plummer et al., 1978).

Ainsi, au dessus de 60-100°C, l'effet de la température et de la P_{CO_2} sur la dissolution de la calcite loin de l'équilibre devient négligeable. L'effet du pH (transport de H^+) est clairement prononcé jusqu'à des pH supérieur à 4, mais en présence de HCO_3^- produit par dissolution de la calcite, la réactivité de la réaction est contrôlée par l'hydratation de la surface du minéral qui est indépendante du pH . Dans ces conditions, les seules variables majeures restent les ions carbonates et bicarbonates; et plus le pH est grand, plus large sera l'effet d'inhibition du CO_2 . Donc, aux stades finaux d'injection de fluide enrichie en CO_2 en profondeur (100°C < T < 150°C), quand le pH est plus élevé que 5, le CO_2 agira comme un inhibiteur de dissolution en présence de calcite (production de forte concentration de HCO_3^-); et par conséquent la stabilité du réservoir carbonaté peut être plus forte que ce que l'on avait imaginé. D'après cette étude (Pokrovsky et al., 2009), les conditions optimales recommandées pour le stockage du CO_2 dans les réservoirs carbonatés demeurent les suivantes:

- Gamme de température entre 100 et 150°C.
- Pression de CO_2 de 50 atm ou plus.
- Présence de calcite au début de l'injection afin de produire de forte concentration de HCO_3^- et un pH supérieur à 5.

3.4. Transport réactif

Le transport d'un soluté réactif (i.e. transport du CO_2 au sein de l'eau de formation) est contrôlé par les mécanismes de transfert dominants (diffusion, convection) dans l'espace poral, mais aussi par les mécanismes réactionnels survenant lors d'interactions fluide-roche et faisant intervenir le soluté. En effet, le soluté se voit consommé lors des phénomènes réactionnels produits durant son transport. De plus, ces réactions conduisent à des déformations de la structure des pores ; ce qui, par conséquence, impactera sur les propriétés de transport du réservoir (i.e. perméabilité k). Considérant ce couple (transport-réactions), le mouvement d'un élément réactif défini par l'évolution de sa concentration $C(x, t)$ dans le temps et dans l'espace, est décrit comme suit:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = L(C) + R(C) \quad (3.18)$$

où $L(C)$, opérateur de transport, est égal à la variation de concentration due aux processus de transport et $R(C)$, opérateur de réactions, correspond à la variation de concentration due aux processus géochimiques (e.g. vitesse de réaction).

A l'échelle macroscopique, le phénomène de transport réactif (i.e. transport du CO_2 dans l'eau de formation) est gouverné par l'équation de convection diffusion ci-dessous (Bekri et al 1995)

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}^* \bar{c} - \bar{D}^* \nabla \bar{c}) - \bar{\gamma}^* \bar{c} = 0 \quad (3.19)$$

où le terme $\bar{v}^* \bar{c}$ représente le transport d'advection avec \bar{c} la concentration moyenne au sein de l'espace poral et \bar{v}^* (m.s^{-1}) le vecteur de vitesse moyenne du soluté ; $\bar{D}^* \nabla \bar{c}$ correspond au transport dispersif avec \bar{D}^* ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) étant le tenseur dispersif ; $\bar{\gamma}^*$ (s^{-1}) est le coefficient de réactivité apparente. NB : L'astérisque définit un paramètre macroscopique.

Le transport réactif peut ainsi être gouverné par deux paramètres sans dimensions, les nombres *Pecllet-Damkhöle*, $PeDa$ et *Pecllet*, Pe . Le premier compare les flux réactifs avec ceux diffusifs ; et le second nombre est le ratio entre les flux convectifs et diffusifs (équation 2.18). Tous deux peuvent être définis à l'échelle d'un VER (échelle macroscopique) ou localement à l'échelle du pore (échelle microscopique).

- A l'échelle microscopique,

$$PeDa = \frac{kl}{D} \quad Pe = \frac{vl}{D} \quad (3.20)$$

avec l (m) la longueur caractéristique à l'échelle microscopique, D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion moléculaire, v (m.s^{-1}) la vitesse interstitielle moyenne et k le taux cinétique intrinsèque (m s^{-1}). Se référant à des publications (Daccord et al., 1993, Bekri et al., 1997), différentes figures de dissolution sont observées dépendant de ces nombres : une dissolution uniforme pour de petits $PeDa$, une dissolution le long de chemin principal d'écoulement (dissolution hétérogène) pour de large $PeDa$ et Pe , et une dissolution compacte pour de large $PeDa$ et petits Pe . La dissolution et la précipitation étant similaire en termes de transport réactif, cette classification reste pertinente pour la précipitation de minéraux stables. Algive et al., 2007 ont montré, à travers de plusieurs simulations réalisées, que le transport réactif à l'échelle microscopique dépend seulement de $PeDa$, pour des géométries d'espace poral considérées de leur model.

- A l'échelle macroscopique,

$$Pe^* = \frac{\langle \bar{v}^* \rangle L}{\langle \bar{D}^* \rangle} \quad PeDa^* = \frac{\langle \bar{\gamma}^* \rangle L^2}{\langle \bar{D}^* \rangle} \quad (3.21)$$

Avec L la longueur caractéristique à l'échelle macroscopique, \bar{v}^* (m.s^{-1}) le vecteur de vitesse moyenne du soluté, \bar{D}^* ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) étant le tenseur dispersif, et $\bar{\gamma}^*$ (s^{-1}) est le coefficient de réactivité apparente. A cette échelle, Pe^* et $PeDa^*$ contrôlent le champ de concentration et ainsi le déséquilibre chimique macroscopique, qui est à l'origine des phénomènes de dissolution-précipitation (Algive et al., 2007). Précisément, le nombre gouvernant le transport réactif à l'échelle macroscopique est le ratio suivant, qui compare les flux réactifs apparents avec ceux convectifs et dispersifs :

$$\beta = \frac{PeDa^*}{Pe^* + 1} \quad (3.22)$$

D'après Algive et al., 2007, les deux échelles du transport réactif, macroscopique et microscopique, doivent être considérées pour expliquer les figures de dissolution ou de précipitation (e.g. déformations de la structure des pores). La vitesse de déformation est fonction du transfert (effet microscopique) et du transport (effet macroscopique). Ainsi, les différents régimes de dissolution-précipitation et leurs impacts sur la structure des pores et par conséquent sur la perméabilité k peuvent être classifiés suivant les deux paramètres adimensionnels $PeDa$ et β .

3.4.1. Classification des déformations

Le transfert est régi par $PeDa$ uniquement, pour des géométries rectilignes utilisées dans une approche réseau de pores (Algive et al., 2007). Pour des géométries plus complexes (i.e. milieu naturel), Pe pourrait intervenir dans le transfert de masse si les lignes de courants ne sont pas symétriques. Une classification de régime en fonction de ces paramètres, $PeDa$ et Pe , a été proposée par Bekri et al., 1995 ; elle se présente comme suit (Tableau 3.1) :

- Pour des $PeDa \ll 1$, quelque soit le Pe le temps de transfert est négligeable dans la cinétique apparente (réaction est lente comparée à la diffusion). Dans ce cas de figure, le régime est dit limité par la réaction et les vitesses de déformations sont uniforme (e.g. dissolution ou précipitation uniforme) : le déséquilibre chimique est uniforme sur l'ensemble du réseau de pore, expliquant les déformations uniformes.
- Pour des $PeDa \gg 1$ et $Pe \ll 1$, la diffusion est le facteur limitant (i.e. diffusion lente comparé à la réaction, mais rapide comparé au taux d'écoulement Q). Dans ce cas, le déséquilibre est confiné dans les volumes de pore les plus larges, c'est-à-dire dans les corps de pore (*core bodies*): le flux de transport étant très faible, le soluté se confine là où il est renouvelé le moins rapidement, c'est-à-dire dans les grands pores. En effet, ces pores ont de faibles surfaces réactives, ainsi la consommation de soluté par réaction de surface semble globalement moins importante dans ces volumes. Ainsi, la déformation, de par dissolution-précipitation, est limitée dans les plus large corps de pore. Les variations de perméabilité Δk associées à ce régimes sont moindres ; elles sont relativement faible comparées au régime uniforme, car la contribution des corps de pore sont négligeable comparée à restrictions (pore-throats).
- Pour $PeDa \gg 1$ et $Pe \geq 1$, le taux d'écoulement du fluide et la cinétique de réaction sont assez élevés. Dans ce cas, la réaction survient le long des chemins d'écoulements.

En effet, dans ce régime, le déséquilibre chimique n'est plus restreint dans les plus larges éléments (corps de pore), mais il est transporté à travers les chemins d'écoulement. Ainsi, la déformation se produira préférentiellement le long de ces chemins d'écoulement, précisément dans les restrictions (*pore-throats*); ceci est responsable du phénomène de *wormholing* (les *wormholes* sont des figures de dissolutions hautement conductibles (Daccord et al, 1993; Fredd et Miller, 2000 ; Golfier, 2001; Hoefner et Fogler, 1988; Fred and Fogler, 1998 ; Bazin, 2001; Golfier 2002, Cohen et al., 2008). Les variations de perméabilité Δk sont relativement larges. Pour des Péclet très élevés (e.g. $Pe \gg 1$), la répartition du champ de concentration reste uniforme.

	$Pe \ll 1$ diffusion dominante	$Pe \approx 1$	$Pe \gg 1$ convection dominante
$PeDa \ll 1$	globalement uniforme localement uniforme	globalement uniforme localement uniforme	globalement uniforme localement uniforme
$PeDa \approx 1$	au voisinage des grands pores	Le long des chemins d'écoulements	globalement uniforme
$PeDa \gg 1$	dans les grands pores	chemins d'écoulement dans les restrictions	globalement uniforme dans les restrictions

Tableau 3.1. Classification des déformations en fonction de Pe et $PeDa$

Cette classification (tableau 3.1) coïncide avec les résultats expérimentaux de Golfier, 2001 ; l'étude expérimentale consistant à injecter de l'acide chlorhydrique à travers des roches calcaires, afin de qualifier le type de dissolution (e.g. régime de dissolution) en fonction du nombre de *Pecllet* Pe et du nombre de *Damkhöler* Da : on passe, en augmentant le débit, d'une dissolution compacte vers une d'une dissolution globalement uniforme à fort Pe , en passant par une dissolution le long de chemins d'écoulement (dissolution hétérogène), responsable du phénomène de *wormholing*. Le « *wormholing* » se développe ainsi pour une cinétique limitée par la diffusion (*PeDa fort*) (Schechter et Gidley, 1969) et pour un écoulement particulier, intermédiaire à faible. Donc, il existe un taux d'écoulement optimal Q pour déclencher tel type de régime et par conséquent tel type de déformation (Daccord et al., 1993; Luquot et Gouze, 2009 ; Golfier et al., 2002 ; Gouze et Luquot., 2011).

Le transport, quant à lui, est régi par β qui est un paramètre englobant la convection et la diffusion, ce qui empêche de les étudier séparément. Pour des β faibles, le champ de concentration est uniforme. Et lorsque β augmente, le soluté est de plus en plus confiné : d'abord le long des chemins d'écoulement, puis là où le soluté est renouvelé le moins rapidement (e.g. corps de pore). Considérant l'échelle microscopique ($PeDa$) et l'échelle macroscopique (β), les régimes de déformations peuvent se classifiés ainsi (Aldive et al., 2007) :

- Quand β est plus grand que 1, le régime dissolution-précipitation est limité par le transport macroscopique des réactants. Ce cas de figure correspond à la configuration $PeDa \gg 1$ et $Pe \ll 1$. Donc, la déformation est limitée dans les plus large corps de pore (figure 3.4, cas a)

- Quand β est plus faible que 1, le régime est limité par la réaction apparente. Dans ce cas la concentration macroscopique du soluté tend à être uniforme et la différence dans la déformation est expliquée par le produit $PeDa$ (e.g. transport réactif). Si $PeDa$ est plus petit que l'unité (figure 3.4, cas b), la cinétique (e.g. vitesse de consommation du soluté) est contrôlée par la réaction de surface, donc la géométrie ne joue aucun rôle. Le régime est donc uniforme (correspondance $PeDa \ll 1$). Cependant, comme les diamètres de pore varient relativement plus rapidement dans les restrictions que dans les corps de pore, et comme la perméabilité est en fonction des pore-throats, les variations de la perméabilité sont plus prononcées que celles de la porosité. Pour des $PeDa$ plus grand que 1 (figure 3.4, cas c), i.e. si la cinétique de réaction est limitée par la diffusion, la déformation est plus considérable dans les restrictions. Donc, les variations de perméabilité sont plus accentuées dans ce cas que celui précédent ($PeDa$ faible).
- Pour des valeurs intermédiaires de β , la concentration est approximativement uniforme dans le chemin d'écoulement principal uniquement (figure 3.4, cas d). Ainsi, la déformation se concentrera qu'au long de ce chemin, avec une préférence au niveau des restrictions si $PeDa$ est plus grand que 1. Pour une dissolution, ce cas est proche du phénomène de *wormholing* (correspondance, $PeDa \gg 1$ et $Pe \geq 1$).

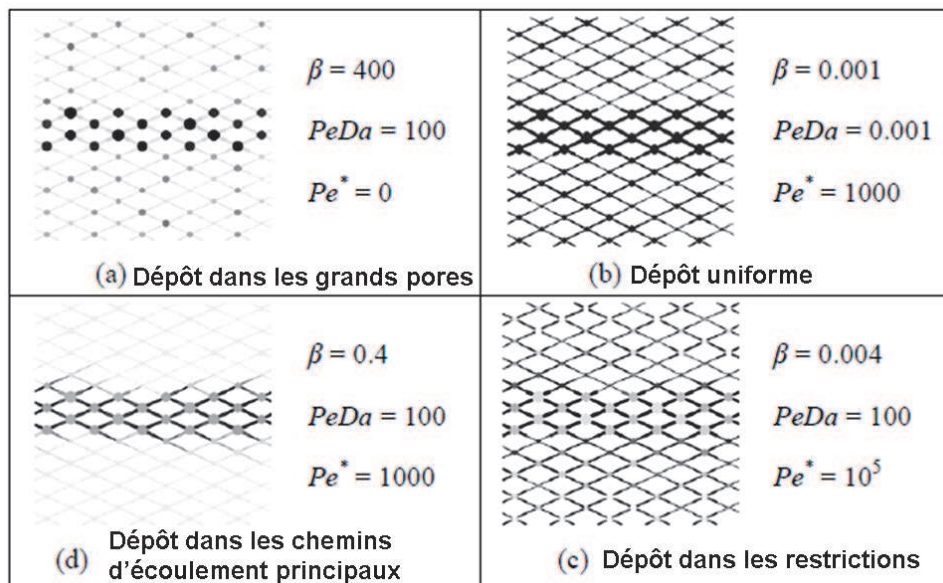


Figure 3.4. D'après Aldive et al., 2007. Carte de dépôt (précipitation) pour différents régimes réactionnels, établie après plusieurs simulations réalisées avec un réseau périodique 2D 10×10 ; dans lequel un chemin d'écoulement principal, composé de larges pores, a été créé au centre du réseau. Dans cette étude, la précipitation de la calcite a été étudiée.

3.4.2. Dissolution dans les roches carbonatées et la migration de particules associée

Dans le contexte de l'injection du CO_2 dans les réservoirs carbonatés, la dissolution demeure la majeure réaction. Les interactions physico-chimiques entre le fluide injecté et l'encaissant carbonaté peuvent relâcher de fines particules, qui sont transportées le long des chemins d'écoulement en suspension sur le fluide. En fonction de leur taille, ces particules peuvent obstruer les restrictions (e.g. *pore throats*) des chemins d'écoulement. Ainsi, pendant que la dissolution élargie les pores (e.g. augmentation du rayon hydraulique des conduits

d'écoulement), augmente la connectivité des pores et diminue la tortuosité des chemins d'écoulements ; les particules relâchées par dissolution obstruent les restrictions (i.e. *pore throats*) des chemins d'écoulements, ce qui diminue ainsi la perméabilité du milieu k . Donc, la dissolution et la migration de particules associée peuvent induire des changements significatifs dans la structure des pores, qui à leur tour modifient la perméabilité de la roche k . Pour le moment, seul quelques études ont exploré cette association dissolution-migration de particules et ont mentionné une variation atypique de la perméabilité k attribuée à cette association (Qajar et al., 2012 ; Noiriél et al., 2004).

Comme vu dans le chapitre 4 (carbonate), les roches carbonatées sont formées d'agrégat de grains (allochèmes) couvrant une large gamme de taille (nature polydispersé des grains carbonatés) et de degré d'induration. L'induration de l'agrégat est faite lors des processus dites de lithification, consistant à la cimentation du sédiment meuble carbonaté. Ainsi la cohésion des allochèmes repose principalement sur le ciment carbonaté (micritique ou sparite). Le type de ciment varie au sein d'une même roche carbonatée et la taille des cristaux les formant demeure aussi largement variable. Certains éléments du ciment peuvent être dissous plus rapidement que les grains ou d'autres éléments du ciment. Bien évidemment, ceci affaiblit la cohésion au sein de la roche, ce pouvant générer des particules mobiles (libres) [Noiriél et al., 2009] qui par la suite s'accumuleront au niveau des restrictions. En effet, les éléments micritiques (boue carbonatée, section 4.1.1) se dissolvent plus rapidement que les cristaux sparitiques, car elles présentent une surface réactive plus forte (Roques et Ek., 1973; Noiriél et al., 2004). En conséquence, l'origine de cette mobilisation de particules peut être liée à la variabilité intrinsèque des tailles des grains formant la roche, ce qui déclencherait différentiels taux de dissolution.

La détérioration de milieu poreux due à la migration et au dépôt de particules est connue depuis longtemps d'avoir un effet profond sur la performance de puits d'injection et de production [Qajar et al., 2012, Richards, 2010; Mays and Hunt, 2005; Bennion et al., 1995; Sharma and Yortsos, 1987]. Effectivement, l'accumulation de particules au niveau des restrictions (pore clogging) peut hautement altérer l'habilité d'un milieu poreux à transmettre un fluide (Mays and Hunt, 2005 ; Sharma and Yortsos, 1987). Ce phénomène de migration et de dépôt particulaires est ainsi d'une importance majeure et est considéré pour plusieurs disciplines (McDowell-Boyer et al, 1986, Sharma and Yortsos, 1987), notamment l'exploitation pétrolière. La migration et le dépôt de particules sont les facteurs primaires d'endommagement de formations poreuses mesurés en tant que la réduction de perméabilité durant l'exploitation de réservoir pétrolier (Civan 2000). Le déclin d'injectivité de puits d'injection de champs pétrolier, lié à ces endommagements, demeure un phénomène répandu durant l'injection d'eau de mer/produite lors des opérations de récupération assistée (Boisdet et al 1989). Dans certain cas, le puits d'injection est abandonné. De plus, durant l'injection de fluide dans le réservoir endommagé, la pression de pore in situ peut drastiquement augmenter jusqu'à dépasser la pression de propagation de fracture ; ceci conduisant à l'initiation/réactivation et la propagation de fractures. Dans le contexte de l'injection et de la séquestration à long terme du CO₂, celles-ci constitueraient des chemins d'écoulement potentiels aux fuites du gaz.

Différents modèles ont été proposés pour évaluer l'effet de la distribution des particules sur la perméabilité k , basant le concept de la visualisation de chemins d'écoulement en forme de bande de chemins capillaires parallèles interagissant entre eux à travers un écoulement transversal (Gruesbeck and Collins, 1982 ; Civan and Nguyen, 2005).

Deux types de chemins ont été distingués dans les milieux poreux, dépendant des mécanismes de rétentions de fines particules impliqués : Les « non-obturants » chemins et les « obturants » chemins (figure 3.5).

- Les chemins « non-obturants » (*nonplugging pathway*) consistent à aux plus lisses chemins d'écoulements détenant de plus larges cross sections. Ces chemins peuvent subir des processus de dépôt de surface et de balayage. Le dépôt de surface limite les tubes d'écoulements sans bloquer l'écoulement de fluide. Ces chemins ne peuvent pas être compléments obstrués avec des particules ; car comme le diamètre de pores est réduit par dépôt de surface, la vitesse du fluide interstitiel augmente pour atteindre la condition de mobilisation particulaire nécessaire pour balayer les dépôts au niveau des surface de pore.
- Les chemins « obturants » (*plugging pathway*) correspondent aux chemins d'écoulement hautement tortueux détenant des cross sections significativement variables. Les particules approchant les restrictions (pore-throats) peuvent interrompre l'écoulement le long de tels chemins, en formant des ponts de particules à travers les restrictions. Ainsi, le fluide est détourné vers les autres chemins d'écoulements.

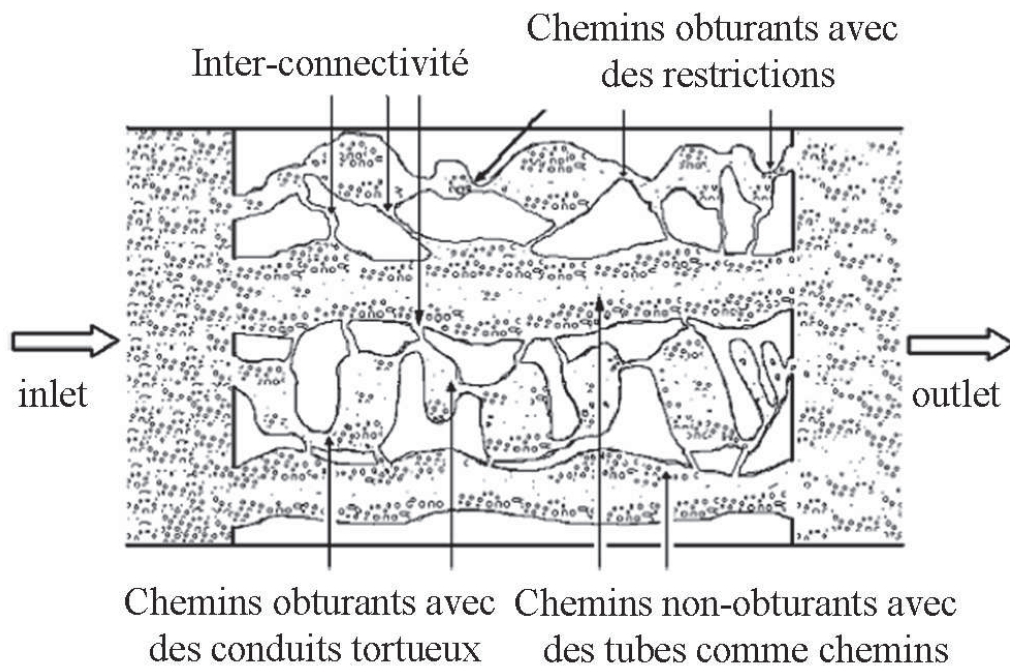


Figure 3.5. Réalisation de chemins parallèles obturants et non-obturants avec échange pour la migration et le dépôt de particules dans les milieux poreux. (Civan and Nguyen, 2005)

Les concentrations de particules de fluide s'écoulant à travers ces deux chemins sont différentes, car les mécanismes de dépôt impliqués le long de tels chemins sont différents et le transfert particulaire transversal survient à travers ces chemins (Civan, 2000, Civan et Nguyen, 2005). Faudra noter que ces modèles ne prennent pas en compte le mécanisme de détachement des particules, lié par exemple à un effet chimique (dissolution de ciment) ou à un effet mécanique (altération mécanique causé par un fort débit d'écoulement). Cependant, ils évaluent, à partir de lois macroscopiques, le déplacement et l'accumulation de particules.

3.4.2.1. Mécanismes d'évolution de la perméabilité

Durant le transport d'un fluide réactif au sein d'un milieu poreux, l'évolution de la perméabilité k de ce dernier peut être compliquée, dû à plusieurs phénomènes concourant dans le milieu poreux (i.e. dissolution + migration et dépôt de particules). Lors d'une dissolution, l'espace porale (i.e. les restrictions) est élargie, ce qui conduit possiblement à une augmentation de la perméabilité k . L'augmentation de k est déclenchée par une augmentation du rayon hydraulique, par la diminution de la tortuosité des chemins d'écoulement (lissage des interface solide-fluide) et possiblement par l'augmentation de la connectivité des pores (Gouze et Luquot, 2011, Noiriel et al., 2004). Ceci demeure le résultat typique d'une dissolution d'une roche poreuse. Au même moment, l'obstruction des restrictions (*pore-throats*) par des particules, relâchées par dissolution, augmente la résistance à l'écoulement du milieu (e.g. diminution de k). Procédant à des injections d'acide à travers un échantillon de carbonate (7 mm de diamètre), Qajar et al., 2012 ont enregistré une évolution temporelle de k , durant laquelle cette dernière diminue en début d'injection (du point A au point B, figure 2-a) et augmente par la suite pour le restant de l'expérience (jusqu'au point C). Noiriel et al. 2004, performant une expérience d'écoulement réactif (e.g. eau saturée en CO_2 avec une P_{CO_2} de 0.1 MPa) à travers un carbonate, ont attribué l'augmentation extrêmement forte de la perméabilité k à la dissolution et au relâchement de particules micritiques qui obstruaient les restrictions de pores initialement.

L'injectivité étant hautement sensible aux variations de k , la caractérisation des mécanismes impliquant l'évolution de la perméabilité demeure un sujet clef, pour capturer le comportement dynamique du réservoir : variation de k impacte sur l'injectivité et ainsi sur le champ de pression dans le réservoir. En utilisant un modèle d'assemblage de grains à taille double d'un échantillon de roche (grains de plus tailles représentant ceux susceptibles d'être mobilisées par dissolution), on a décrit de façon schématique ces mécanismes au cours de l'écoulement de Qajar et al., 2012 (Figure 3.6) et de Noiriel et al., 2004 (Figure 3.7).

Qajar et al., 2012

Au début de l'injection de l'acide, la dissolution se produit plus à l'entrée de l'échantillon. A ce stade, de fines particules étaient relâchées et déplacées le long des chemins d'écoulement, comme des grains sont dissous à l'entrée (figure 3.6 b). Celles-ci ont obstrué quelques restrictions (*pore-throats*), ce qui a résulté en une diminution de la perméabilité au début de l'injection (figure 3.6 a et c). Au fil de l'injection (e.g. renouvellement continue du fluide réactif), les particules mobilisées au niveau des restrictions étaient dissoutes et déplacées. Comme résultat, les restrictions étaient désobstruées (*declogging*) augmentant l'ouverture des pores (e.g. rayon hydraulique); ceci a conduit plus tard à une constante augmentation de la perméabilité (figure 3.6 a et d).

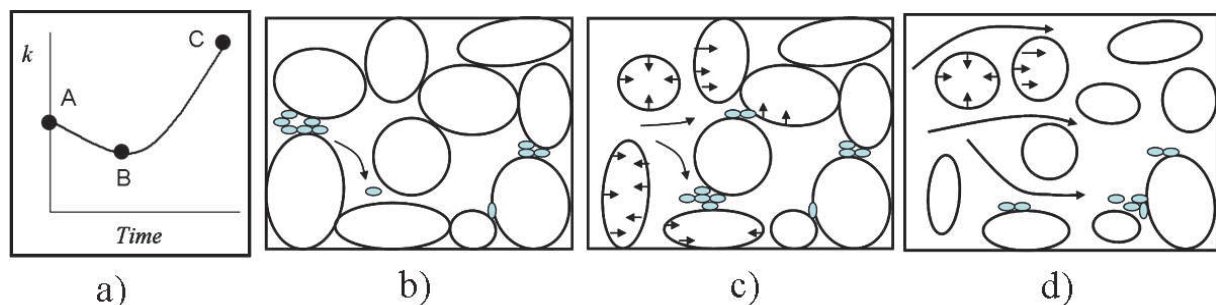


Figure 3.6. Modèle d'assemblage de grains à taille double au cours de l'écoulement de Qajar et al., 2012.

Noiriel et al., 2004

Cette expérience a été réalisée à un nombre de *Damkhöler* Da relativement faible (réaction lente comparée au transport); donc la dissolution se produit partout le long de la direction d'écoulement. Ainsi, les particules micritiques, obstruant les restrictions à l'initial, sont dissoutes et rapidement déplacées (figure 3.7 c). Par conséquent, la perméabilité augmente rapidement avec le temps et continue à augmenter par hausse de la connectivité des pores (figure 3.7 a et d).

Dans le cas où l'expérience aurait été performée à un Da relativement élevé, le processus chimique serait plus important que l'écoulement advectif (dissolution limitée par le transport). Et la dissolution se produit principalement à l'entrée et l'équilibre chimique peut être atteint rapidement (diminution de la réactivité du fluide avec la profondeur et donc faible voire nulle dissolution à la sortie). Ainsi, les particules sont déplacées de l'entrée vers la sortie, le long de la direction d'écoulement (figure 3.8 c). Si elles arrivent à la sortie sans être totalement dissoutes, elles peuvent s'accumuler au niveau des restrictions, diminuant ainsi la perméabilité (figure 3.8 a). Celle-ci augmenterait dramatiquement quand le front de dissolution atteindrait la sortie (figure 3.8 a et d).

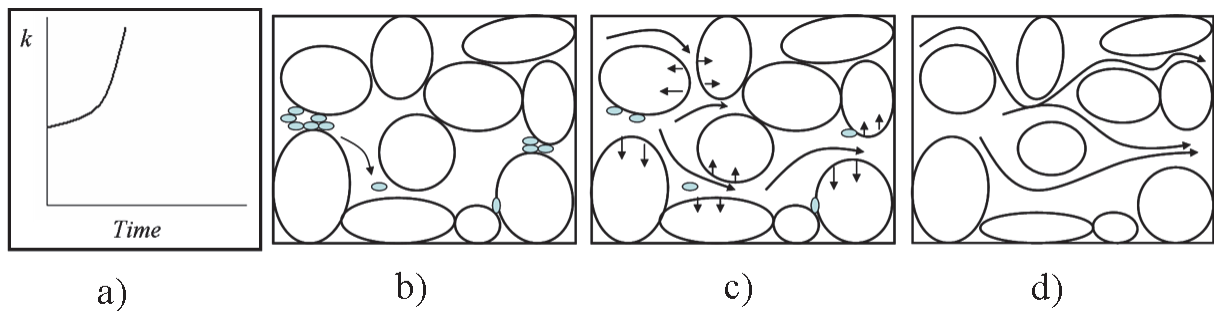


Figure 3.7 : Modèle d'assemblage de grains à taille double au cours de l'écoulement de Noiriel et al., 2005.

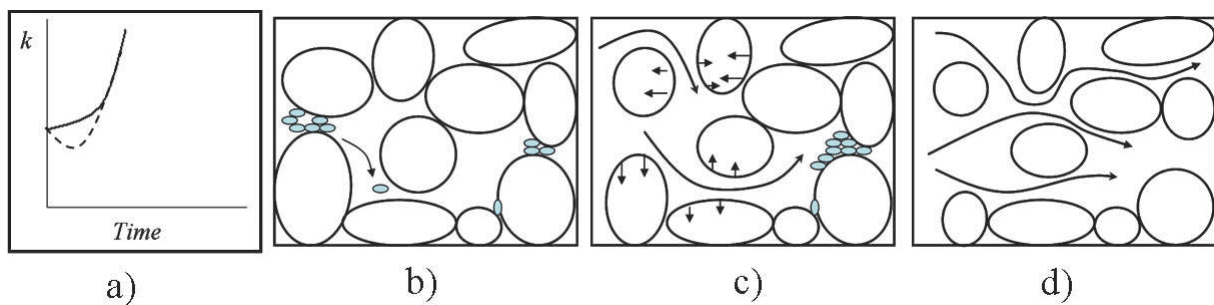


Figure 3.8 : Modèle d'assemblage de grains à taille double au cours de l'écoulement de Noiriel et al., 2005, pour Da élevé.

Chapitre 4

Les roches carbonatées

Dans le cadre de la séquestration géologique du CO₂, les réservoirs carbonatés suscitent beaucoup d'intérêts, car ils représentent plus de 52% et 49% des réserves de pétrole et de gaz mondiales respectivement, ainsi que la plupart des aquifères salins profonds. Cependant, la modélisation des processus de transport et de réactions à travers ces roches, afin de capturer leur comportement dynamique lors d'injection de CO₂ en leur sein, échoue le plus souvent. En effet, ces modélisations prédictives à travers les réservoirs carbonatés sont contraintes par la forte distribution hétérogène de pores et de minéraux réactifs, et aussi par l'incertitude sur la cinétique de réaction des minéraux carbonatés dans des eaux chargées en CO₂ (Carroll et al., 2013).

Ainsi, une bonne connaissance des caractéristiques intrinsèques des roches carbonatées, telles que la composition chimique, la structure interne (distribution 3D des pores), la taille des grains et des vides, demeure primordiale afin de contraindre les modèles prédictifs de transport réactif durant une injection de CO₂.

Ce chapitre expose une description synthétique des roches carbonatées, en termes spécifiques de composition, de texture, de porosité, de structure. Il présente ainsi la forte hétérogénéité des roches carbonatées dans tous ces aspects ; et pointe du doigt la possible forte variabilité du comportement dynamique d'un réservoir carbonaté durant une injection de CO₂ causée par cette hétérogénéité.

4.1. Roches carbonatées: Types et texture

Les roches carbonatées sont des roches sédimentaires, d'origine chimique ou biologique, formées par 50% au moins de carbonates. Elles représentent 20% des roches sédimentaires existantes. Ces carbonates peuvent être de calcium CaCO₃ (calcite, aragonite) ou de calcium et de magnésie CaMg(CO₃)₂ (dolomite). Ainsi, les roches carbonatées sont généralement classées en fonction du ratio entre les quantités de calcite et de dolomite qu'elles contiennent. Deux principaux types de roches carbonatées sont distingués: les calcaires, contenant plus de 50% de calcite, et les dolomies, composées de plus 50% de dolomite. Cependant, d'autres compositions chimiques intermédiaires existent: calcaire dolomitique ou dolomie calcaire. La composition minéralogique demeure très variable au sein d'une unité de réservoir carbonaté (unité pouvant être considérée comme cible pour la séquestration du CO₂) ; ceci est le cas du champ de Weyburn-Midale (voir section 1.5.3) constitué de plusieurs unités de réservoir carbonaté avec des propriétés minérales variables (présence de calcite et de dolomite), Carroll et al., 2013: hétérogénéité minéralogique. Dans le cadre de notre étude, les échantillons de roches utilisés correspondent à des roches carbonatées purement calcite: Ca_{0.99}Mg_{0.01}CO₃.

Bien qu'étant fondée, la classification chimique des roches carbonatées n'est pas exhaustive afin de bien décrire ces roches. En effet, des roches carbonatées peuvent être chimiquement identiques, tout en ayant des propriétés physiques totalement différentes en termes, par exemple, de porosité ou de texture (structure, fabrique diagenétique). Actuellement, les classifications les plus utilisées sont basées non seulement sur la composition chimique, mais aussi sur des paramètres accessibles sur échantillon ou en lame mince, tels que la proportion matrice-ciment-grains. Un consensus est adopté au sein de la communauté des

sédimentologues : la classification la plus utilisée est la classification de Dunham (1962), complétée par Embry and Klovan (1972) puis par Tsien (1981).

4.1.1. Description des roches carbonatées

La classification de Dunham présente l'avantage de mettre l'accent sur les propriétés structurales de la roche, particulièrement significatives pour l'interprétation des environnements de dépôt. Elle est essentiellement basée sur l'abondance d'éléments figurés (grains) au sein de la roche, ainsi que sur la présence d'une matrice ou d'un ciment caractérisés par la texture de la roche et le type de liaison entre les grains. Grains, ciment et matrice, définis ci-dessous, représentent les constituants majeurs des roches carbonatées (Figure 4.1).

4.1.1.1. Constituants d'une roche carbonatée

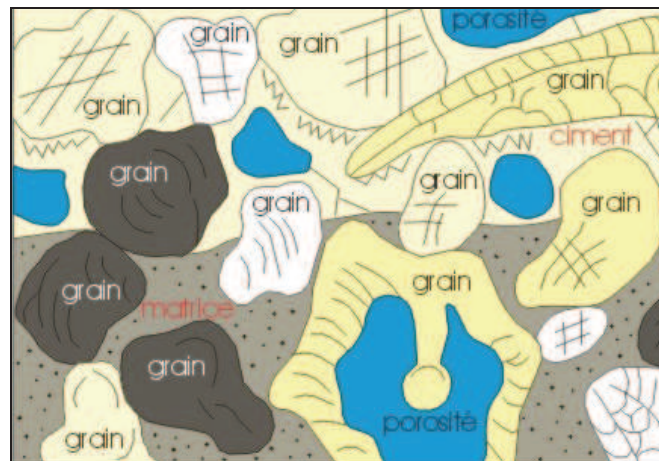


Figure 4.1. Constituants d'une roche carbonatée, la porosité représentant la partie vide (F. Boulvain, 2011)*

- Différents types d'**allochèmes** (grains, corpuscules, éléments figurés) sont distingués au sein des roches carbonatées:
 - les *lithoclastes*: petits fragments de débris de roche.
 - les *bioclastes*: fossiles ou grains squelettiques (échinodermes, bivalves ...).
 - les *pellets*: grains sphériques à ovoïdes, de taille inframillimétrique et constitués essentiellement de boue carbonatée (*micrite*).
 - les *oolithes*: grains sphériques réguliers, constitués d'un noyau (*nucléus*) autour duquel se sont développées des lamines concentriques (*ceintures oolithiques*) par précipitation chimique (ou biochimique) de calcite (CaCO_3). Généralement, ce noyau est un bioclaste ou un lithoclaste. Sa taille varie entre 0.5 et 2 mm.
- La **matrice** se constitue d'une boue carbonatée (*micrite*), qui s'est infiltrée entre les grains durant le processus de dépôt sédimentaire. Sa présence dans une roche carbonatée témoigne d'un hydrodynamisme de dépôt très faible, reflétant un environnement de dépôt calme (lagunes, environnement d'arrière récif, environnement marin en dessous de la limite d'action des vagues ...).

- La présence de **ciment** traduit un hydrodynamisme de dépôt moyen à fort, interdisant tout dépôt de particules fines (micrite). Le ciment carbonaté est un amas de cristaux (*sparite*), liant les éléments figurés. Ces cristaux résultent de processus de précipitations minérales syn- ou (et) post-dépositionnels. Ces processus, ainsi que les fabriques qui leur sont associées, sont discutés ci-dessous.

4.1.1.2. Classification de Dunham, complétée par Embry and Klovan et Tsien

La classification de Dunham permet de différencier les roches carbonatées, listées ci-dessous, selon la quantité de matrice et ciment contenue au sein de la roche, la disposition (éléments jointifs ou pas) et la taille des grains (Figure 4.2) qui reste très variable:

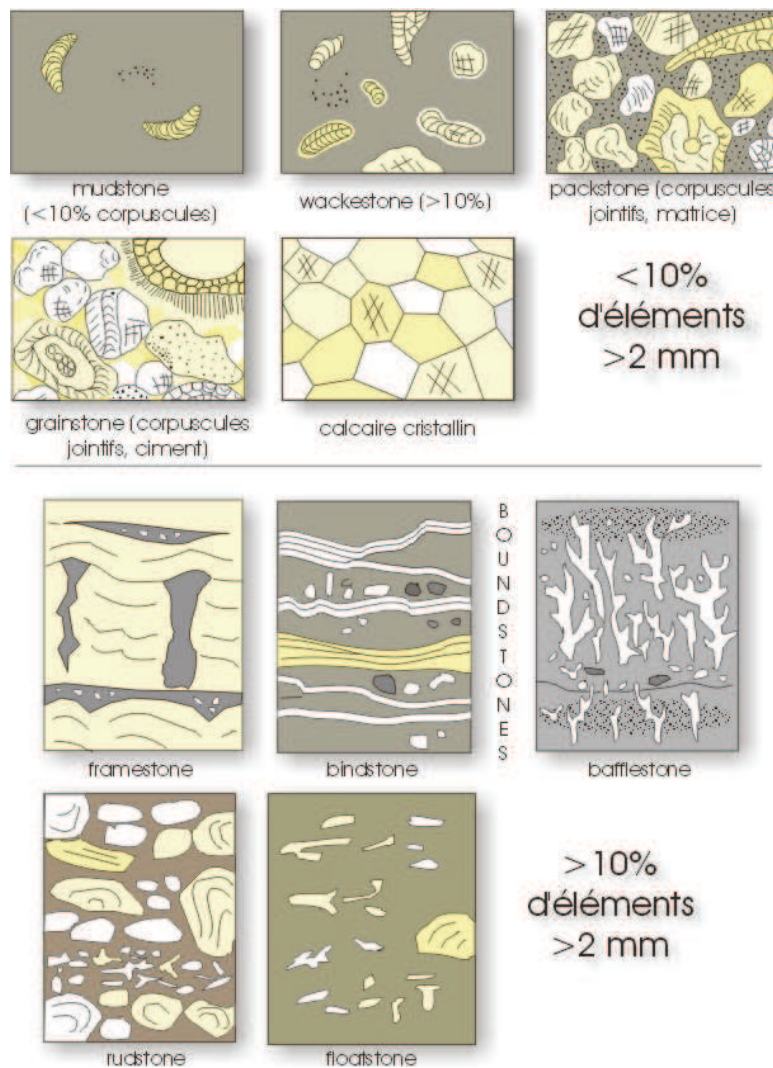


Figure 4.2 . Classification de Dunham (1962), élargie par Embry & Klovan (1971)

- **Roches carbonatées** contenant moins de 10% de grains de taille supérieure à 2 mm
 - avec de la matrice micritique
 - *mudstone*: moins de 10% d'éléments figurés ;

- *wackstone*: au moins 10% d'éléments figurés, généralement non-jointifs, dans une matrice de micrite ;
 - *packstone*: éléments figurés en grande partie jointifs.
- avec du ciment sparitique
 - *grainstone*: éléments figurés jointifs, reposant les uns sur les autres (« *grain supported* »).
- **Roches carbonatées** contenant plus de 10% d'éléments de taille supérieure à 2 mm
- *boundstone* : constructions récifales dont les composants originaux ont été liés entre eux lors du dépôt en position de vie :
 - *bafflestone*: construit par des organismes fossiles branchus *in situ*, qui de leur vivant ont piégé le sédiment en agissant comme un filtre ;
 - *bindstone*: formé par des organismes fossiles tabulaires ou lamellaires ayant encroûté et lié le sédiment durant leur dépôt ;
 - *framestone*: contient des organismes fossiles massifs *in situ*, ayant construit une structure massive tridimensionnelle durant leur dépôt.
 - Roches non construites:
 - *floatstone*: texture non jointive ;
 - *rudstone*: texture jointive.

Se référant sur cette classification, un type de roche carbonatée montre des propriétés physiques très variables en fonction de la fabrique intrinsèque : répartition spatiale et taille des constituants (grains, vide, ciment, matrice), présence ou abondance de ciment/matrice ...

4.1.2. Diagenèse des carbonates

L'étude de la *diagenèse* est un domaine de recherche très actif de la géologie sédimentaire, particulièrement dans les géosciences pétrolières. Les processus de diagenèse contrôlent, de façon significative, la structure intrinsèque des roches réservoirs, et par conséquent, leurs propriétés pétrophysiques (porosité, distribution de la porosité, connectivité, tortuosité, perméabilité) avec de possibles modifications telles que la réduction de la porosité par compaction ou cimentation du sédiment, ou l'augmentation de la porosité par dissolution (porosité secondaire).

Le terme *diagenèse* désigne tout changement subi par un sédiment après dépôt et avant transition métamorphique. La diagenèse englobe tous les processus de nature chimique, physique ou biologique induisant des modifications dans la structure d'un sédiment: *compaction, déformation, dissolution, cimentation, recristallisation...* La diagenèse des sédiments carbonatés s'initiant précocement est appelée processus diagenétique syn-sédimentaire. Elle constitue principalement la *lithification* du sédiment, terme utilisé pour l'ensemble des processus transformant un sédiment meuble en roche sédimentaire par cimentation. Néanmoins, des processus de dissolution peuvent s'associer à cette

sédimentation syn-sédimentaire ou survenir lors des étapes tardives de la diagenèse telles que l'enfouissement du sédiment par exemple.

4.1.2.1. Lithification : cimentation-fabrique-environnement de dépôt

D'après Purser (1973), un rapport très étroit subsiste entre les processus diagénétiques précoces et l'environnement de dépôt sédimentaire. En effet, la cimentation diffère selon le milieu de dépôt sédimentaire considéré; ce qui signifie que, pour un même type de roche carbonatée, la texture intrinsèque est variable en fonction de l'environnement de sédimentation. En termes de diagenèse des carbonates, quatre environnements fondamentaux sont définis (Figure 4.3): les domaines tidaux (sub, inter et supra tidal) et le domaine continental. La diagenèse syn-sédimentaire, affectant ces domaines distincts, est principalement contrôlée par deux facteurs déterminants: la composition de l'eau (eau de mer en zone tidale et eau météorique en domaine continental) et le contact direct ou non du sédiment avec l'air. Ce dernier facteur subdivise les milieux diagénétiques en deux zones: la zone phréatique appelée aussi zone noyée (le sédiment est totalement saturé en eau), et la zone vadose localisée au-dessus du plan d'eau (sédiment partiellement saturé).

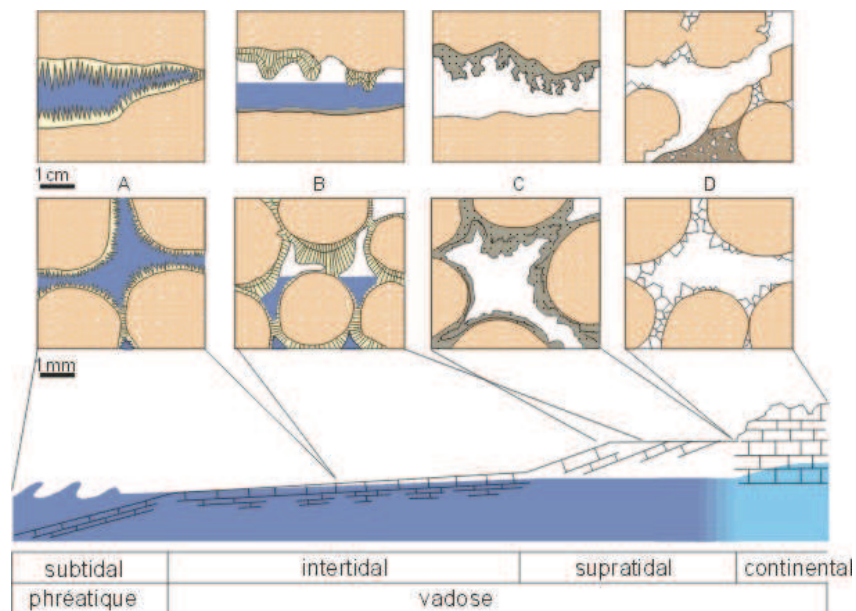


Figure 4.3: Profil schématique localisant les types de ciments précoces et leur environnement de formation, d'après Purser, 1973. A: subtidal (zone phréatique marine): ciment aragonitique fibreux à disposition régulière; B: intertidal (zone vadose marine): ciment aragonitique fibreux à tendance microstalactitique; C: supratidal (zone vadose marine): aragonite micritique à disposition microstalactitique, associée à des particules à la partie supérieure des cavités; D: continental (zone vadose météorique): calcite sparitique non magnésienne et silt vadose.

➤ Domaine *subtidal* (marin), Figure 4.3 A

Ce domaine appartenant au milieu marin correspond à la zone phréatique (Figure 4.3). Le sédiment reste en contact permanent soit avec l'eau de mer, soit avec des fluides interstitiels marins de composition chimique variable, générant des processus chimiques significatifs (précipitation-dissolution). Les fabriques, caractéristiques de la diagenèse syn-sédimentaire en milieu marin, se présentent sous forme de (Figure 4.4):

- ciment aciculaire d'aragonite (Figure 4.4 et 4.5 C).

- ciment de calcite magnésienne: petits cristaux composés de micro-sparite ou de micrite, remplissant les cavités des bioclastes (Figure 4.3 B).
- ciment développé dans l'espace poreux inter- ou intra-granulaire, de façon régulière sur le contour des grains.

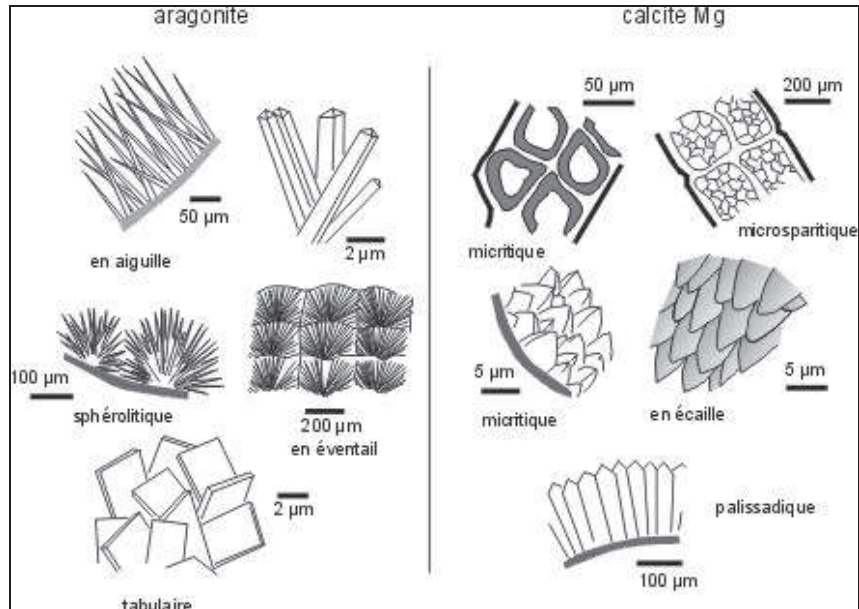


Figure 4.4. Dessin schématique de la morphologie de divers types de ciments marins d'après Purser, 1973, modifié.

➤ **Domaine inter- supratidal** (Figure 4.3 B, C)

Localisé dans la zone de battement des marées, ce domaine est épisodiquement noyé et donc soumis à des facteurs diagénétiques similaires à ceux du milieu marin. Néanmoins, en période d'émergence littorale, le sédiment déposé est partiellement en contact avec l'air, ce qui subdivise ce domaine en zone phréatique marine et en zone vadose marine. La minéralogie et la morphologie des cristaux des roches carbonatées formées en domaine inter-supratidal, sont similaires à celles des calcaires cimentés en milieu marin, la composition des eaux saturant les sédiments au sein de ce domaine (saturation complète dans la zone phréatique et partielle dans la zone vadose) étant proche de celle des milieux subtidaux. Deux types de formation en découlent :

- grès de plage (*beach-rocks*) cimentés par des cristaux *aciculaires d'aragonite* et de *calcite magnésienne* (Figure 4.5 C)
- ciment *isopaque* en zone phréatique et sous forme de *ménisque* (micro-stalactites) en zone vadose.

Le caractère essentiel du ciment formé en milieu intra-supratidal, particulièrement dans la zone vadose, est sa répartition irrégulière dans les vides inter- ou intragranulaires (pores). Ceci résulte de la présence alternée d'air et d'eau, à partir de laquelle précipitent les ciments dans la zone non saturée.

➤ Domaine **continental** (Fig.4.3 D)

Au sein de ce domaine, les pores du sédiment sont complètement remplis d'eau météorique au niveau de la zone phréatique (zone saturée en eau météorique) tandis que dans la zone vadose, la distribution d'eau douce reste irrégulière.

▪ Zone *vadose* continentale

Dans cette zone, la cimentation calcitique se met en place, tout d'abord, dans les vides sous forme de ciment gravitaire (*stalactite* ou ciment en « *dents de chiens* »), puis au niveau de la face inférieure des grains (Figure 4.3-D). Par la suite, la précipitation s'accroît dans les pores, sous forme de grands cristaux irréguliers de calcite peu magnésienne (*sparite drusique*, Fig.5.E), réduisant fortement la porosité du sédiment. Cette cimentation grossière peut se développer de façon *syntaxiale*, c'est à dire en continuité dans le réseau cristallin des éléments figurés (Figure 4.5-F). Typique de la zone vadose continentale, cette cimentation syntaxiale affecte surtout les débris d'échinodermes.

Ce milieu continental vadose se caractérise également par des phénomènes de dissolution prononcés, liés à l'infiltration d'eau météorique dans cette zone émergée.

▪ Zone *phréatique* continentale

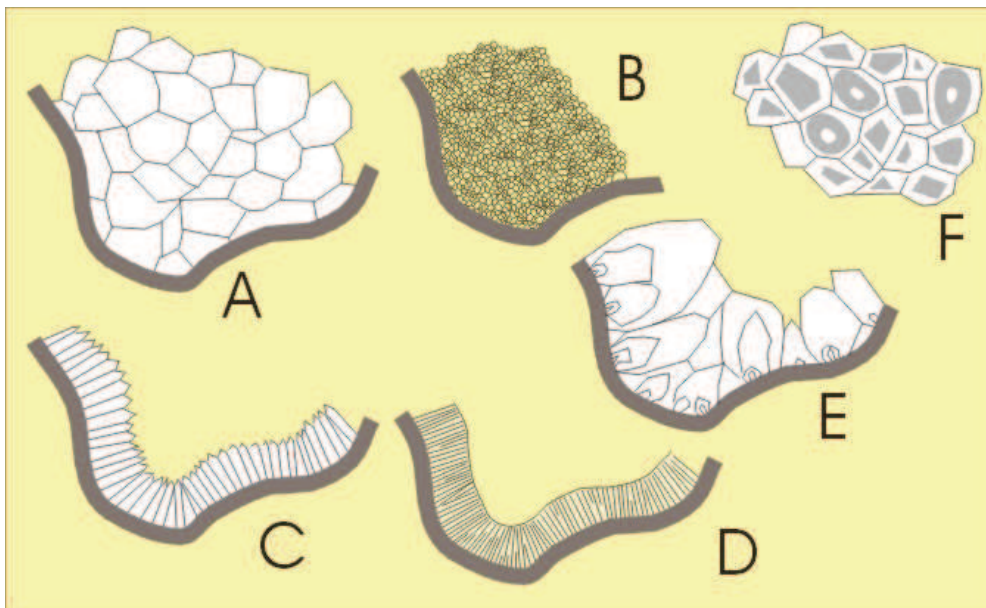


Figure 4.5. Différents types de ciments. A: *sparite* équigranulaire (tous les cristaux ont la même taille). B: *microspar* équigranulaire. C: *sparite* en lames formant une frange isopaque sur le bord d'une cavité. D: *sparite fibreuse*, également en frange isopaque. E: *sparite drusique* (les premiers cristaux sont petits, ensuite leur taille croît au cours du temps vers le centre du vide). F: ciment *sparitique syntaxial* ou coaxial sur des plaques d'échinodermes. (F. Boulvain, 2011).

La répartition du ciment au sein des vides dans ce milieu, comme en milieu phréatique marin, demeure régulière. Le ciment se développe, premièrement, de manière *isopaque* (Figure 4.5 C), puis, en frange autour des éléments figurés (bioclastes, oolithes ...); et enfin sous forme *sparitique*, *équigranulaire* en mosaïque (Figure 4.5 A), remplissant les pores.

D'après cette relation diagenèse-environnement de dépôt, un même type de roche carbonatée peut présenter une variabilité significative d'hétérogénéité en terme de cimentation (types,

géométries). De plus, la taille des cristaux issus de processus de cimentation demeure très variable.

4.1.2.2. Diagenèse et porosité

Lors de la sédimentation, la roche carbonatée comporte un certain volume de vide (la porosité primaire), dépendant de la taille, du nombre et de l'agencement des grains. Dite dépositionnelle ou primaire, cette porosité demeure localisée entre les grains: porosité inter-granulaire (Figure 4.6 A). Suite aux processus diagenétiques syn- et post-dépositionnels, cette porosité primaire peut se superposer à un autre type de porosité dite secondaire, créée par dissolution ou par fracturation. Elle peut aussi être partiellement voire totalement remplie par des ciments secondaires, ou simplement réduite par des phénomènes de compaction lors de l'enfouissement du sédiment. Dans le cas des carbonates, certaines fabriques de porosité définissent les différents types de porosité issue de la diagenèse (Chouquette et Pray, 1970). Une classification simple de la porosité des carbonates est proposée à la Figure 4.6. Comme pour les grains et les ciments, la taille des pores est très variable ; leur distribution reste très hétérogène au sein de la roche et dépend de la répartition et de la taille des grains ainsi que de la répartition et de l'abondance en ciment/matrice.

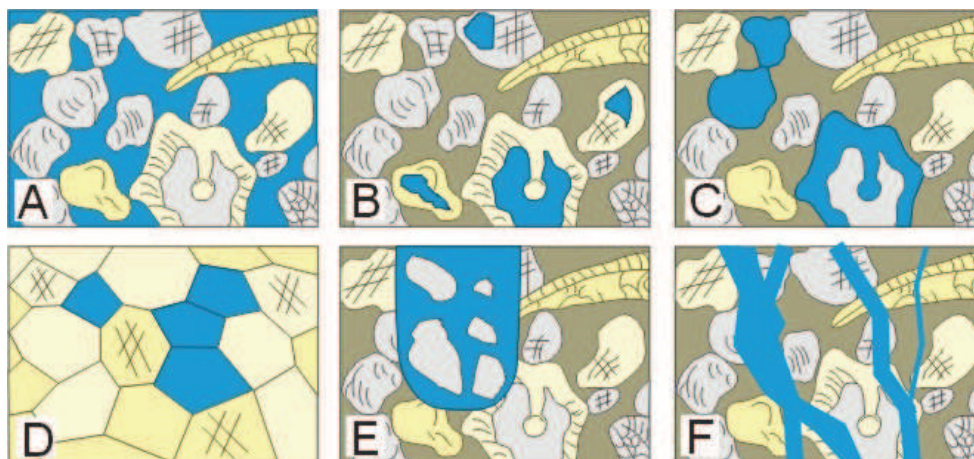


Figure 4.6. Classification de la porosité des carbonates. A: Porosité primaire inter-granulaire. B: Porosité vacuolaire intra-granulaire, produite par la dissolution partielle de grains, laissant ainsi de petites vacuoles, voir même des cavernes (E) selon l'intensité de la dissolution (phénomènes karstiques par exemple). C: Porosité moldique, issue de la transformation totale d'un grain en vide, par dissolution (les pores ayant une forme relativement régulière, qui est celle du grain). D: Porosité intra-cristalline produite par dissolution de ciment. F: Porosité de chenal, conduits produits par exemple lors de l'infiltration d'eau météorique dans la zone vadose, par dissolution.

4.2. Conclusion

De par la nature polydisperse et la distribution spatiale hétérogène des constituants (grains, ciments, vides), l'abondance de ciment/matrice et la variabilité de la texture intrinsèque (présence de différents types de ciment au sein de la même roche), les roches carbonatées correspondent à des milieux poreux à fabrique très complexe et variable. Cette fabrique contrôle étroitement la structure des pores, la connectivité entre eux, la tortuosité des chemins d'écoulement, et la valeur de la surface d'interface pore-minéral (rugosité). Ainsi, au sein d'une unité de réservoir carbonaté donnée, les propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité) peuvent être très hétérogènes : faible ou forte porosité en fonction du degré de cimentation de la roche, faible ou forte valeur de tortuosité de par la répartition des grains-

ciment, fermeture des restrictions des pores (*pores throats*) de par la présence de ciment réduisant la connectivité des pores, forte connectivité des pores suite à des processus de dissolution de la roche, forte variabilité de la surface réactive du fait de la géométrie hétérogène des grains et vides... De plus, les propriétés minérales peuvent fortement varier au sein d'une unité de réservoir (distribution hétérogène des minéraux réactifs) : présence de calcite réactive et de dolomite moins réactive.

Ceci rend très difficile la prédiction du comportement d'un réservoir carbonaté durant l'évolution spatiale et temporelle du CO₂. En fonction de l'hétérogénéité intrinsèque de l'unité cible, l'évolution de la perméabilité, pouvant impacter sur l'intégrité du réservoir et sur l'injectivité, induite par la modification de la structure des pores, peut être très variable. Dans ce contexte, il est plus que décisif de caractériser de façon adéquate l'espace vide initial, mais aussi la perméabilité 3D initiale car elle contrôle le transport initial de fluides réactifs pouvant engendrer des processus géochimiques qui peuvent modifier la structure des pores. Une caractérisation minéralogique est aussi de rigueur afin de contraindre la variabilité de la cinétique des réactions.

PARTIE II
METHODES ET OUTILS

Chapitre 5

Expériences de percolation de CO₂

Afin d'explorer le comportement dynamique d'un réservoir carbonaté lors d'injection CO₂, des expériences de percolation de CO₂ ont été réalisées dans les conditions in-situ de séquestration à travers d'échantillons de carbonate. En effet, ces expériences consistent à injecter une saumure enrichie en CO₂ à travers un échantillon cylindrique de roche carbonatée de 9 mm de diamètre (D) et 18 mm de long (L). L'injection se fait à 100°C de température (T) et à 120 bar de pression (P); donc dans des conditions physiques bien au-delà de celles où le CO₂ demeure en état supercritique ($P > 74$ bar, $T > 31$ °C). La saumure, utilisée comme fluide d'entrée lors de ces expériences, est, avant son enrichissement en CO₂, en parfait équilibre thermodynamique avec la roche; représentant ainsi, dans le contexte de la séquestration géologique du CO₂, le fluide préexistant dans l'unité de réservoir. La pression partielle de CO₂ (P_{CO_2}) est fixée tout au long de l'expérience et le fluide enrichi en CO₂ est injecté avec un débit constant Q .

5.1. Dispositif expérimental ICARE 1

Développé au sein du laboratoire Géosciences Montpellier (2008), le banc expérimental *ICARE 1* (figure 4.1 et 4.2), utilisé lors de cette étude, demeure le premier dispositif de percolation haute température et haute pression mis en place au laboratoire. En effet, Il a été construit afin de simuler de massives injections de CO₂ in-situ, à l'échelle du laboratoire, à haute température et pression à travers des échantillons de roche réservoir: il fonctionne sous des températures et pressions statiques de réservoir comprises, respectivement, entre 20 et 200 °C et 0.1 à 20 MPa, avec des pressions partielles de CO₂ pouvant atteindre la gamme de pression statistique. Ainsi, ce dispositif peut parfaitement reproduire les conditions physiques (T , P) in-situ d'unités de réservoir potentielles à la séquestration géologique du CO₂ (i.e. réservoir déplétés de pétrole ou de gaz, aquifères salins profonds).

5.1.1. Descriptif

Décrite dans Luquot et Gouze, 2009, cet appareil expérimental est constitué de cinq parties principales (Figure 5.1):

1. Deux pompes à piston motorisées de 25 cm³ de volume chacune, ayant pour fonctionnalité de prélever et d'injecter alternativement la saumure (saumure placée dans un bocal à l'extérieur du système), ceci assurant une injection continue. Tout au long de l'expérience, l'injection du fluide se fait à débit Q constant.
2. Une troisième pompe (25 cm³ de volume) qui, quand à elle, est destinée à injecter du CO₂ en phase liquide. En effet, cette pompe est maintenue à une température constante de 5°C par un cryostat, ce qui laisse le CO₂ en état liquide. Le fait que le gaz soit sous en forme liquide permet de bien contrôler la proportion volumique du CO₂ engagée dans le mélange CO₂-saumure, afin d'obtenir la saturation en CO₂ voulu du fluide de percolation.

- Un serpentin long de 10 m permet le mélange du CO₂ liquide et de la saumure injectés. Le mélange est effectué à température ambiante et à une pression supérieure à 7 MPa. Ce processus de mélange reproduit en laboratoire la dissolution en profondeur du CO₂ en état supercritique dans l'eau de formation, ce qui conduit à la production de fluide monophasique réactif (saumure chargée en CO₂).
- Une cellule de confinement où est placé l'échantillon de roche qui sera percolé par le fluide enrichi en CO₂. Grâce à un multiplicateur de pression, des pressions de confinement sont appliquées à l'échantillon de roche, suivant les directions axiales et radiales ; ceci simulant les conditions naturelles de confinement d'une unité de réservoir souterrain : réservoir soumis, suivant toutes les directions, à la pression dite lithostatique. Lors des expériences, les deux pressions de confinement (radiale et axiale) sont maintenues égales. Le multiplicateur permet aussi de maintenir l'échantillon sous la pression de l'expérience en multipliant par 12% la pression d'entrée de la cellule. De plus, un capteur de pression différentielle « Rosemount » de gamme 0-3 MPa est placé de part et d'autre l'échantillon ; ceci permettant de mesurer en continu la différence de pression entre l'amont et l'aval de l'échantillon. Par le biais d'un collier chauffant, relié à un régulateur PID (*Proportionnelle Intégrale Dérivée*) et à une sonde de température, la cellule est amenée à chaud à la température T de l'expérience.
- Un système de « back-pressure », constitué d'un accumulateur de gaz (azote) et d'un certain volume d'eau, qui permettent de maintenir la pression constante au sein du banc, même lors d'échantillonnage de fluide de sortie.

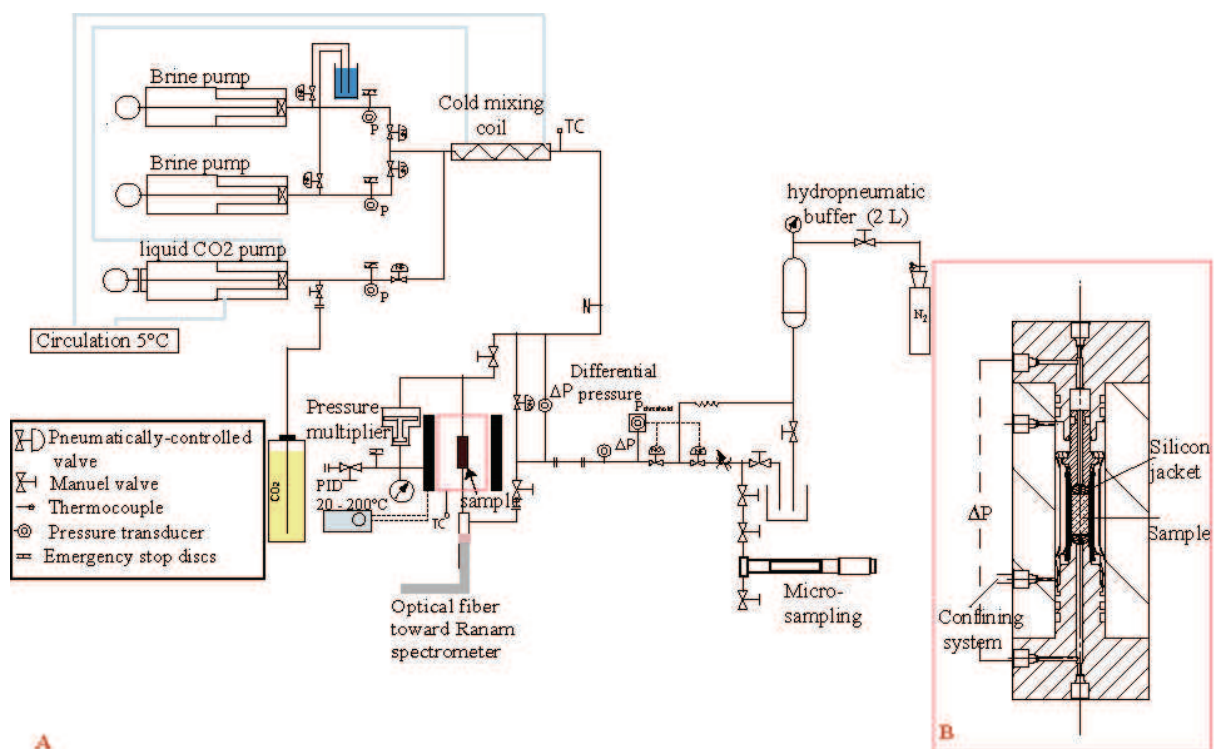


Figure 5.1. Représentation schématique du dispositif expérimental. Au niveau de la zone A, on a les différentes parties du système ; B présente un schéma détaillé de la cellule de percolation.



Figure 5.2. Vue d'ensemble du dispositif expérimental ICARE 1

Le fonctionnement de l'appareil (remplissage et injection des pompes, débit d'injection, vitesse d'injection des pompes, fonctionnement en alternance des deux pompes destinées à la saumure, fraction de CO_2 engagée dans l'expérience et le maintien de la pression dans tous les comportements) est contrôlé par un programme de pilotage développé sous LabView (figure 5.3). De plus, ce programme sert de système d'acquisition de données permettant d'enregistrer les mesures de paramètres physiques (T , P , ΔP) avec le temps d'enregistrement t qui leur est associé (de l'ordre d'une mesure par seconde).



Figure 5.3. Interface du programme de pilotage, Labview : la partie basse indique les positions des trois pompes ; au niveau de la partie haute, on a la zone de consigne concernant le débit Q et la zone de contrôle automatique du système ; et au centre, nous avons un cadran indiquant les graphes de pressions.

5.2. Protocole expérimental

5.2.1. Choix et préparation des échantillons de roches

La première partie de l'expérience consiste à préparer nos échantillons de roches, en fonction de la roche réservoir d'étude choisie ; et aussi à leur caractérisation avant l'expérience de percolation.

▪ Choix des roches réservoir d'étude

L'objectif de cette étude étant d'investiguer le comportement dynamique d'une roche réservoir carbonatée, suite à des injections de CO_2 à son sein, les échantillons utilisés lors de ces expériences sont de faciès carbonaté détenant des propriétés pétrophysiques (perméabilité et porosité) compatibles avec nos dispositifs. De plus, la fin de cette investigation étant d'informer et de valider les simulations numériques de processus de transport réactif induits lors d'injection de CO_2 dans un réservoir géologique, les échantillons de carbonate doivent être assez représentatifs de la roche réservoir d'origine. Pour cela, on a choisi des roches réservoirs carbonatées relativement homogènes. Deux types de réservoirs ont été sélectionnés pour la réalisation des expériences de percolation de CO_2 : la formation carbonatée de Mondeville (bassin de Paris) et celle du bassin Lusitanien au centre de Portugal.

Formation carbonatée de Mondeville (MDV), bassin de Paris

Les échantillons de roche issus de cette formation ont été extraits d'une carotte de forage d'exploration (carotte n°1; 1631.70 m - 1640.70 m) MONDEVILLE-1 foré en 1989 par ELF AQUITAINE dans le bassin de Paris. Cette formation, d'âge Callovien Inférieur est incluse dans la succession sédimentaire du Jurassique Moyen du bassin de Paris, mise en affleurement par l'inclinaison tertiaire de la bordure Sud-ouest du bassin de Paris. Cette

succession est composée d'accumulation de quatre plateformes carbonatées, notamment celle du Callovien Inférieur étudiée ici, qui est caractérisée par le dépôt de biocalcarénites et de carbonates oolitiques à bioclastes néritiques, et recouvert par un dépôt continu de marnes marines. Les échantillons utilisés lors des nos expériences sont issus de la série oolitique à bioclastes (échinodermes, bivalves - lamellibranches et brachiopodes, et bryozoaires), qui est communément appelée la "Dalle Nacrée". Ce faciès correspond à celui utilisé lors des expériences réalisées dans Luquot et Gouze, 2009. La roche présente une diagenèse qui se traduit par une forte recristallisation sparitique des grains (oolithe et bioclaste) et par une cimentation sparitique en mosaïque initiée par le développement de surcroissances calcitiques au tour des grains (Figure 5.4 a, b) ; ce qui conduit à un remplissage partiel de la porosité pré-diagenèse. Deux types de porosité existent dans la roche: une inter-granulaire dominante (Figure 5.4 b, d), et une autre intra-granulaire localisée principalement au niveau des ceintures oolitiques (Figure 5.4 c, d). Le diamètre moyen de l'espace poral inter-granulaire est de 200 μm et celui des pores intra-granulaire est inférieure à 5.06 μm (résolution des images micro-tomographiques). Les grains détiennent un diamètre moyen estimé à moins de quelques centaines de micron. Chimiquement, ce faciès carbonaté est composé de 99% de calcite et de 1% de Magnésium ($\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{CO}_3$).

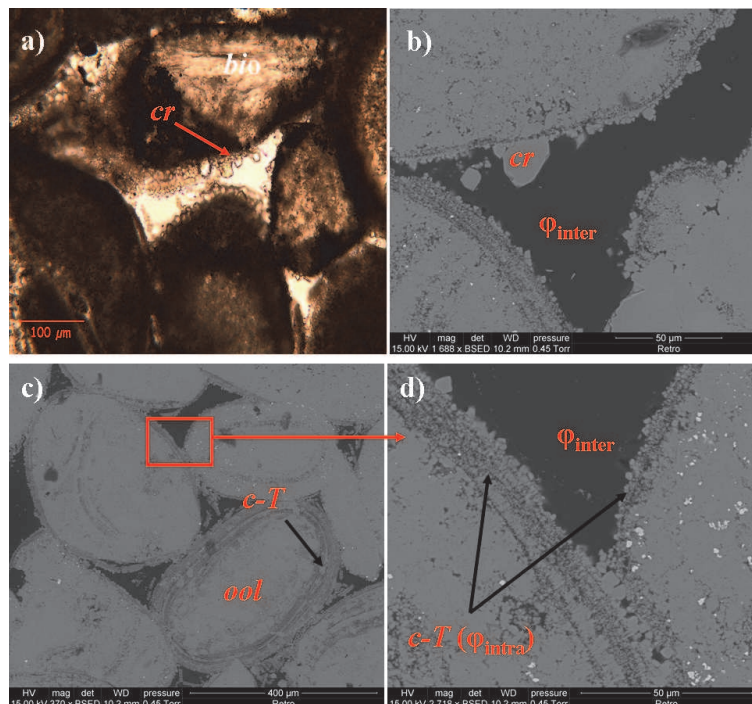


Figure 5.4. Illustration de la fabrication du faciès carbonaté de Mondeville : surcroissance calcitique autour des grains (*cr*), bioclaste (*bio*) et oolithe (*ool*), ceinture oolitique (*c-T*) et les vides inclus dedans (ϕ_{intra}), les vides intergranulaires ϕ_{inter} . d est un zoom du cadre rouge sur c.

Formation carbonatée du bassin Lusitanien au centre de Portugal (PORT)

Cette seconde série sédimentaire correspond à l'étendue séquence oolitique, d'âge Dogger, du bassin Mésozoïque au centre du Portugal: le bassin Lusitanien, Portugal (Rugé-Perrot 1961). Ce bassin Lusitanien est constitué de dépôts de plateforme carbonatée peu profonde, correspondant à des séquences de calcaire oolithique à bioclastes du Bathonien et du Callovien inférieur. La roche utilisée lors des expériences de percolation provient d'une carrière située proche d'Alcobaça dans la région d'Estremadura au centre du Portugal, où sont

présentent des séries de calcaires oolithiques de plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, déposées dans le bassin Lusitanien (Mougenot et al., 1979 et Montenato et al., 1988). Ce carbonate oolithique correspond à un faciès de type grainstone, présentant une diagenèse marquée par une forte cimentation micritique (Figure 5.5 a, b, c). De par cette cimentation, la porosité inter-oolithique est quasi inexistante (remplissage de l'espace poral par de la micritique). Ainsi, la porosité est essentiellement de type intra-oolithique, comparé au faciès carbonaté de Mondeville, et est principalement localisée au niveau des ceintures oolithiques (Figure 5.5 b). Le diamètre moyen de pore inter-granulaire est de $30\mu\text{m}$, celui de pore intra-granulaire est inférieure à $5.06\mu\text{m}$ (résolution des images micro-tomographiques) et celui des grains de $200\mu\text{m}$. Sa composition chimique, analysée au SEM, est similaire à celle du faciès carbonaté de Mondeville: $\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{CO}_3$.

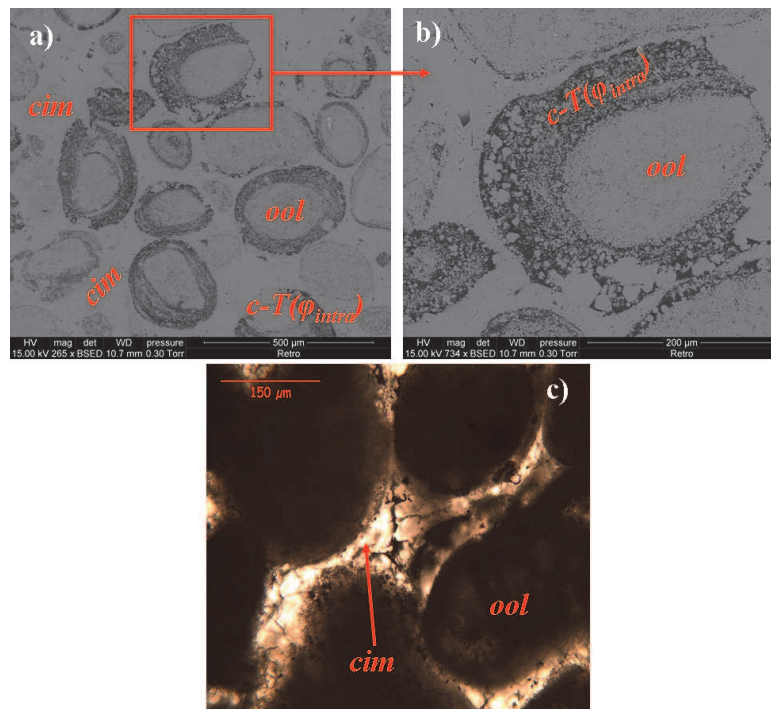


Figure 5.5. Illustration du faciès oolithique Port. Sur ces trois images (a et b sont des images MEB et c image optique) on peut voir la fabrication de la roche avec les oolithes (*ool*) ; la forte cimentation (*cim*) en gris clair sur a et b, et jaunâtre sur c ; les ceintures oolithiques (c-T) contenant des vides (partie noire représentant la porosité intragranulaire φ_{intra}).

■ Préparation des échantillons

En fonction du choix de réservoir d'étude, un échantillon de roche de 9 mm de diamètre est carotté à partir d'un morceau de roche sélectionné, puis redimensionné suivant la longueur pour qu'il fasse 18 mm. Le choix du 9 mm comme diamètre n'est pas du tout anodin et est fait pour s'adapter à l'outillage d'acquisition d'imagerie tomographique à rayons X du synchrotron de Grenoble (voir section 5.1). En effet, avant la mise en place de l'échantillon dans la cellule de percolation, l'acquisition d'imagerie 3D tomographique à rayon X de la roche (méthode non destructive) est réalisée afin de conserver la structure initiale, de façon virtuelle, du réseau poreux avant toutes modifications induites lors de l'expérience de percolation. Et la caméra utilisée lors de cette acquisition fait 10.36 mm de diamètre (2048 pixel de diamètre, avec une résolution de $5.06\mu\text{m}$). Ainsi, on a décidé de travailler sur des échantillons à 9 mm de diamètre afin de s'assurer d'avoir toute l'information structurale de nos échantillons sur les images tomographiques à RX. La partie d'investigation, par le biais de tomographie RX, de la microstructure et de sa modification induite sera développée dans le chapitre 5.

5.2.2. Préparation des fluides

La saumure en équilibre thermodynamique (à température d'expérience) avec l'échantillon de roche est préparée de façon artificielle. Le programme géochimique *PHREEQC* (Parkhurst et Appelo, 1999) est utilisé afin de simuler l'état d'équilibre entre la roche encaissante et l'eau de réservoir dans les conditions physiques (*P-T*) de l'expérience à réaliser (i.e. les conditions du réservoir). Cette simulation permet ainsi d'obtenir la spéciation (propriétés chimiques) des saumures, en fonction de la nature chimique de la roche. La composition chimique exacte des échantillons de roche est connue de par des analyses au MEB (microscope électronique à balayage). Ces eaux sont alors réalisées par le biais de poudres telles que NaCl pour la salinité, CaCl₂ pour le calcium et Mg(NO₃)₂ pour le magnésium. *PHREEQC* est aussi utilisé pour simuler la mixture dans les conditions de notre expérience (*P=120 bar et T =100°C*), en système fermé, de la saumure et du CO₂ gazeux en fonction de la pression partielle du CO₂ (*P_{CO2}*) à imposer lors de l'expérience. Ceci permet de d'estimer le pH et l'indice de saturation (*SI*) du fluide de percolation (e.g. saumure enrichie en CO₂). Un exemple de cette simulation est décrit dans le box 5.1.

Box 5.1 : Simulation de la mixture {saumure-CO₂}

➤ **SOLUTION 1:** Saumure en équilibre thermodynamique avec la roche

```
temp      25  température ambiante
pH        7.46
pe        4
redox     pe
units     mol/kgw
density   1
Na        1
Cl        1
Ca        0.011
Mg        0.00025
```

➤ **REACTION_TEMPERATURE 1:** Le fluide est monté en température jusqu'à atteindre la température de l'expérience de percolation (100°C)

25 100 in 2 steps

➤ **GAS_PHASE 1:** Enfin, le CO₂ est ajouté
-fixed_volume (pas de dégazage)
-**pressure 120** (pression de l'expérience)
-volume 0.0023
-**temperature 100** (mélange à température de l'expérience)
CO2(g) 6.45 (*P_{CO2}* en bar de l'expérience)

END

Results:

Ω_{cal} (SI) = **-3.72**

pH (pH de la saumure enrichie en CO₂) = **4.768**

5.2.3. Préparation et mise en route du banc de percolation

Les dernières étapes du protocole expérimental consistent au rinçage et à la mise sous vide du banc de percolation, à la mise en place de l'échantillon dans la cellule de confinement ; suivis enfin par la mise en route du dispositif de percolation (remplissage des pompes, mise en conditions physiques P-T, injection).

Entre son rinçage et sa mise sous vide, la préparation du dispositif de percolation requière en moyenne 2 à 3 jours (le rinçage dure environ une nuit et la mise sous vide est laissée pour le week-end). Le rinçage du banc consiste à injecter de l'eau de-ionisée, légèrement acidifiée à l'acide chlorhydrique *HCL* fortement diluée, aussi bien dans le circuit de l'appareil que dans la cellule de percolation où est placé un « faux » échantillon en inox. Ce rinçage est réalisé sous pression et permet de nettoyer toutes éventuelles impuretés pouvant subsister au sein du dispositif expérimental, probablement issues d'expériences précédentes. A la suite de ce nettoyage, le système est amené à pression atmosphérique et les pompes sont vidées du liquide de rinçage. Enfin, l'échantillon de roche est placé dans la cellule de percolation puis mis sous vide pendant quelques heures ; le vide est aussi fait sur l'ensemble de l'appareil (pompes, cellule de percolation, serpentins etc...). Une fois le vide fait, le dispositif est rempli de la saumure en équilibre et l'échantillon saturé avec cette dernière. Les deux pompes, destinées à injecter la saumure, sont totalement remplies de cette dernière et celle consacrée au CO₂ est lentement remplie à froid de CO₂ liquide.

L'étape suivante consistant à se mettre dans les conditions physiques *P-T* de l'expérience, l'ensemble du dispositif est mise progressivement sous pression, y compris le confinement par le biais du multiplicateur de pression. Une fois la pression d'expérience atteinte (120 bar), le système est amené à température d'expérience (100°C). L'injection de la saumure en équilibre avec la roche (donc pas réaction durant son écoulement à travers la roche) commence. Celle-ci sera réalisée à différents débits Q pour effectuer des tests de perméabilité ; ceci nous permettra de vérifier la linéarité entre Q et la différence de pression ΔP , $Q = f(\Delta P)$, de vérifier l'absence de fluide entre l'échantillon et la jaquette, mais aussi d'estimer la perméabilité initiale de la roche k_0 (avant percolation de fluide réactif). L'injection du CO₂ liquide est lancée, par la suite, à débit constant tout en continuant à injecter la saumure en équilibre; ce qui conduira au mélange des deux fluides au niveau du tube de 10 m et ainsi à la formation de notre fluide de percolation chargée en CO₂. Le début de percolation du fluide chargée en CO₂ à travers l'échantillon de roche dépend du débit d'injection imposé. Ce fluide est continuellement échantillonné en sortie d'échantillon, après percolation, et est par la suite acidifié et analysé par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer) en éléments majeurs (*Ca*, *Mg*, *Na* et *Cl*) au CIRAD de Montpellier.

5.2.4. Suivi de l'évolution de la perméabilité et de la porosité

L'injection de CO₂ dans une unité de réservoir géologique peut conduire à des interactions physico-chimiques entre l'eau de formation enrichie en CO₂ et la roche encaissante (i.e dissolution, précipitation). Ces interactions peuvent significativement induire des modifications dans la structure des pores, qui à leur tour modifient la perméabilité k de l'unité. L'évolution de la perméabilité durant les expériences $k(t)$ est calculée à partir du différentiel de pression mesuré $\Delta P(t)$ à travers l'échantillon. Selon la loi de Darcy, le rapport entre le débit (Q) et la différence de pression (ΔP) est proportionnel à la perméabilité de l'échantillon $k(t)$ [m²]:

$$k(t) = \frac{\mu \times L \times Q}{S \times \Delta P(t)} \quad (5.1)$$

où, L et S sont la longueur [m] et la section [m²] de l'échantillon, μ est la viscosité dynamique du fluide [Pa.s].

Nos roches étant composées de 99% de calcium, la variation de la porosité des échantillons en fonction du temps $\phi(t)$ est déduite à partir des transferts de masse du calcium Ca, produits durant les interactions fluide-roche. En effet, dans le cas d'une dissolution (cas où la concentration en Ca dans le fluide de sortie est supérieure à celle du fluide injecté) le volume de calcite dissoute peut être estimé durant l'expérience, $V_{CaCO_3}(t)$, à partir des analyses chimiques à l'ICP-AES des fluides de percolation de sortie:

$$V_{CaCO_3}(t) = \frac{(\Delta Ca \times Q \times \Delta t \times M_{CaCO_3})}{M_{Ca} \times \rho_{CaCO_3}} \quad (5.2)$$

où, Q est le débit, Δt l'intervalle de temps (s), ΔCa la concentration en Ca dans la solution en sortie (mol/L), M_{Ca} et M_{CaCO_3} sont les masses molaires de Ca et de CaCO₃ respectivement (g/mol) et ρ_{CaCO_3} est la masse volumique de la calcite (2.71 g/cm³).

$V_{CaCO_3}(t)$ correspondant au volume de pores secondaires créés par dissolution au temps t , est ainsi utilisé afin de calculer la porosité ϕ au temps t correspondant, $\phi(t)$:

$$\phi(t) = \phi_0 + \frac{100 \times V_{CaCO_3}(t)}{V} \quad (5.3)$$

où ϕ_0 et V correspondent à la porosité initiale et au volume total de l'échantillon de roche, respectivement. La porosité initiale ϕ_0 est mesurée en laboratoire, par le biais de la méthode standard de la triple pesée [Norme NF EN 1936, (2007)], décrite dans le Box 5.2.

Box 5.2 : Mesure de la porosité initiale: Méthode standard du triple pesée (Voir Norme NF EN 1936, (2007). Méthodes d'essai des pierres naturelles. Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouvertes et totales. . Ed AFNOR)

Avant l'expérience de percolation, la porosité initiale de nos échantillons est déterminée en laboratoire en utilisant la méthode standard de la triple pesée. Cette porosité correspond plutôt à la porosité dite connectée ϕ_c ; la seule porosité contribuant à un écoulement de fluide à travers la roche. Comme le nom de la méthode l'indique, l'échantillon est pesé trois fois : sec (masse sec, m_{sec}), saturé avec un fluide en équilibre avec la roche (masse saturée, m_{sat}) et immergé dans le fluide saturant (masse immergée, m_{imm}). Le fluide saturant en équilibre est préparé en mélangeant de l'eau de-ionisée avec une certaine et suffisante quantité de poudre de la roche d'étude. Cette mixture est laissée au repos pour plusieurs jours afin qu'elle soit en équilibre avec la roche. L'échantillon sera saturé du fluide une fois filtré.

Afin de mesurer la masse sèche m_{sec} , l'échantillon est placé avant dans une étuve à une température de 50 °C environ. En général on estime que l'échantillon est sec au bout de 72 heures dans l'étuve. A la sortie de l'étuve, l'échantillon est pesé à l'aide d'une balance de précision OHAUS Explorer Pro (portée maximum de 610 g et précision à 0.001 g), obtenant ainsi la valeur de la masse sèche.

L'échantillon est ensuite placé dans une cellule reliée à une pompe afin d'appliquer un vide primaire que l'on maintient plusieurs jours pour s'assurer que le vide s'établisse partout, surtout lorsqu'il s'agit d'échantillons très peu poreux et très peu perméables. Le vide est aussi fait au niveau du réservoir contenant le fluide saturant (dégazage du fluide). Une fois le vide atteint, la vanne reliant la cellule au réservoir de fluide est ouverte, conduisant à la saturation progressive de l'échantillon : on laisse le fluide pénétrer dans l'échantillon pendant plusieurs jours. Après la phase saturation, l'échantillon est sorti de la cellule et mis dans bûcher contenant le fluide saturant récupéré de la cellule. La pesée de l'échantillon saturé demeure alors délicate : l'échantillon est rapidement sorti du bûcher, brièvement essuyé afin d'enlever la pellicule d'eau qui l'entoure sans pour autant le désaturer et enfin pesé et remis de suite dans le bûcher. Cette étape est réalisée plusieurs fois et la moyenne des masses mesurées est retenue pour m_{sat} .

Enfin, l'échantillon de roche est placé dans une nacelle baignant dans la même solution et attachée sous le plateau de la balance permettant de mesurer la masse de l'échantillon immergé. Cette étape est également réalisée plusieurs fois et on prend la moyenne pour m_{imm} . Ainsi, la porosité connectée se calcule comme suit :

$$\phi_c = \frac{(m_{sat} - m_{sec})}{(m_{sat} - m_{imm})}$$

Chapitre 6

Investigation des modifications de la structure des pores

Afin d'explorer, qualitativement et quantitativement, les modifications induits dans la structure des pores durant l'injection du fluide chargé en CO₂, la microtomographie à rayons X (MTRX) de l'échantillon de roche est effectuée avant et après réalisation de l'expérience de percolation de CO₂. Cette technique d'imagerie permet d'accéder à la structure interne d'un objet ou d'un milieu opaque sans l'endommager: technique non destructive. Destinée à l'origine au domaine médical (i.e. études biomédicales sur l'os), la tomographie à rayon X est depuis quelques années exploitée dans le monde des géosciences dans l'optique de la caractérisation de roches réservoirs (caractérisation minéralogique et structurale). Elle est aussi largement employée dans le domaine de l'industrie des matériaux (mousses métalliques, polymères, composites, matériaux poreux, etc ...).

6.1. Microtomographie à rayons X

6.1.1. Principe

La MTRX consiste à reproduire des radiographies 2D (images en coupe) d'un objet absorbant et massif à 3 dimensions; ce qui permet par la suite de reconstruire le volume 3D de l'objet par le biais de ces radiographies et d'en extraire des coupes transversales. Le principe de cette radiographie à rayons X est tout simplement basé sur la loi de Beer qui stipule que quand un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques d'intensité I traverse, à incidence normale, une matière d'épaisseur x , le faisceau transmis est atténué de l'intensité dI :

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad dI = -I_\mu dx \quad (6.1)$$

I_0 et I_x étant respectivement l'intensité du faisceau incident et celui du faisceau transmis, et μ le coefficient linéaire d'absorption de la matière (coefficient d'atténuation linéaire). Dans le cas général, le coefficient d'absorption dépend de l'énergie des photons composant le faisceau incident (μ inversement proportionnel à l'énergie des photons); mais aussi de la composition (densité) et de l'épaisseur du matériau traversé. C'est pour cela, cette radioscopie est réalisée la plupart du temps en faisceau monochromatique (photon d'énergie E similaire) afin de simplifier le problème physique de l'absorption. Ainsi, connaissant l'épaisseur de notre échantillon de roche étudié, la variation de μ calculée dépend que de la densité des matériaux composant la roche traversés (minéral et pore). Cette variation est à l'origine du contraste détecté en radioscopie d'absorption des rayons X. Ainsi, les images MTRX correspondent tout simplement à des cartes de répartition des facteurs d'absorption des rayons X des matériaux composant la roche (e.g. carte de répartition de densité, figure 6.1).

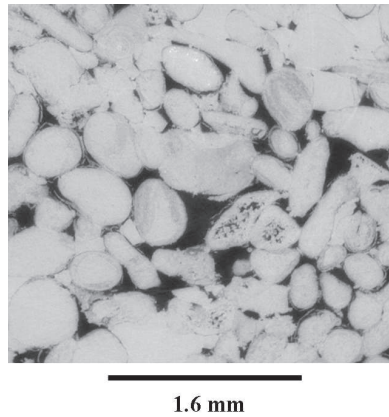


Figure 6.1. Image MTRX. Les faibles valeurs de pixel (pixels en noir) correspondent aux vides (faible densité rayons X) ; et les fortes valeurs (pixels en gris, forte densité RX) représentent la partie minérale.

6.1.2. Acquisition

Lors de cette étude, les images MTRX sont acquises au synchrotron de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF), en utilisant la ligne de faisceau ID19. Le dispositif d'acquisition est principalement constitué d'un générateur de rayonnement X (accélérateur électromagnétique de particules), d'un monochromateur, d'une table rotative où est placé l'échantillon, d'un scintillateur et d'un détecteur de rayonnement (caméra CCD à 2048×2048 pixels de dimensions). Ce dernier est relié à une électronique d'acquisition et à un PC équipé d'un logiciel de reconstruction et de visualisation en 3D de l'objet (figure 6.2).

Le principe d'acquisition est le suivant:

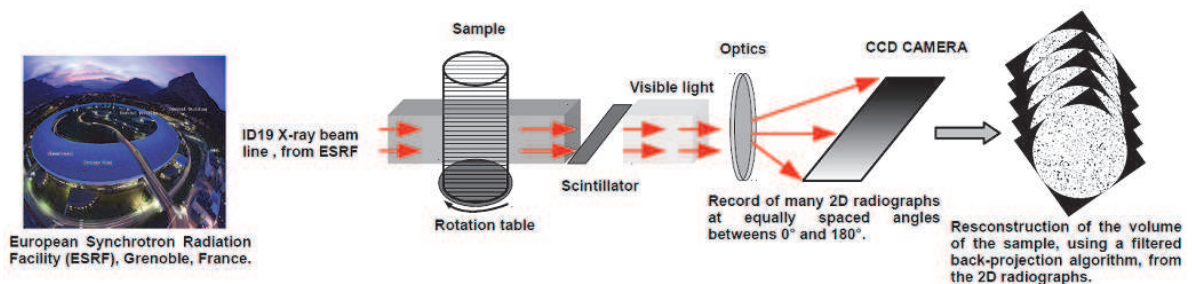


Figure 6.2. Schéma de l'installation expérimentale pour la microtomographie à rayons X.

- Le générateur émet un rayonnement à rayons X de gamme de longueurs d'onde large (faisceau composé de photons à énergie variable); qui est recueilli par la suite par le monochromateur afin de sélectionner une bande spectrale précise et de transmettre ainsi un faisceau à photons d'énergies similaires, en direction de notre échantillon. En fonction de la valeur de l'énergie E des photons composants ce faisceau monochromatique, l'échantillon sera balayé sur une hauteur maximale λ [m], correspondant à la longueur d'onde associée à E :

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (6.2)$$

avec h la constante de Planck [J.s], c la vitesse [m.s⁻¹] et λ la longueur d'onde [m].

Sur l'ensemble des campagnes d'acquisition effectuées lors de cette étude, deux différentes valeurs d'énergie de photon ont été utilisées : 40 KeV et 61 KeV. Aussi pour l'un que pour l'autre, la longueur d'onde λ demeure inférieure à longueur de l'échantillon (18 mm). Ainsi, notre échantillon de roche est tomographié en sous volumes successifs (Box 6.1), suivant la longueur de l'échantillon, avec quelques mm de recoupement entre eux pour éviter toute perte d'information.

Box 6.1 : Pour une énergie de photon de 40 keV, l'échantillon est balayé sur une hauteur maximale d'environ 6 mm, à savoir une tomographie de notre échantillon de 18 mm en 3 sous volumes (Z0, Z1, Z3).

- Une fois l'échantillon atteint par le faisceau incident, ce dernier traverse la roche en interagissant avec les composants absorbants de celle-ci (minéral et vide); ce qui conduit à l'absorption d'une certaine fraction de photons de par les composants; dont une partie sera réémise par la suite suivant des directions aléatoires: faisceaux transmis. Selon la loi de Beer, ces faisceaux réémis détiennent des propriétés physiques caractéristiques à la densité des matériaux constituant la roche (pores, matrice) traversés.
- En sortie d'échantillon, les projections des faisceaux transmis atteignent le scintillateur et sont ainsi convertis en rayonnements visibles; qui seront par la suite détectés et enregistrés par la caméra CCD. Ces projections, ainsi obtenus sur le détecteur, fournissent des radiographies 2D en niveaux de gris de taille 2048×2048 pixels (taille du détecteur CCD) reflétant les variations de densité traversées par le rayonnement X incident. L'acquisition se faisant sous différents angles allant de 0 à 180°, grâce à la platine de rotation, de multitudes vues 2D sont obtenues sur l'ensemble de l'échantillon, afin de reproduire le volume entier 3D de la roche. Lors de nos acquisitions, un total de 1999 radiographies était enregistré à un intervalle angulaire de 0.09°, en utilisant un temps d'exposition de 0.3 s.
- La reconstruction numérique 3D est réalisée à partir d'un système de programme développé à l'ESRF, nommé HST (High Speed Tomography) utilisant l'algorithme mathématique de rétroprojection filtrée (Filtered Back Projection). Par le biais de l'ensemble complet de radiographies, le coefficient d'absorption μ est calculé, de par cette reconstruction informatique, en chaque point de l'échantillon. La taille de ce point, le voxel (volume élément, extension du pixel en 3D) est conditionnée par la résolution du système d'imagerie. Dans cette étude, cette résolution (taille du pixel des images tomographiques) est de 5.06 microns. Suivant la taille moyenne des grains et celle des pores des deux roches réservoir (*section I-3-1*), cette tomographie à haute résolution nous permet ainsi une fine investigation structurale de nos échantillons de roche utilisés lors des expériences de percolation de CO₂.

6.2. Prétraitement des images tomographiques

Bien que de nombreuses précautions soient prises lors de l'acquisition des radiographies afin d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, quelques informations parasites (bruits) peuvent s'ajouter, de façon aléatoire, à celles d'absorption des rayons X mesurées. L'origine de ces parasites peut être soit intrinsèque (bruits intrinsèques), soit externe (bruits externes) à l'équipement d'acquisition (Chandez et Montarou, 2010). Les bruits intrinsèques sont pour la plupart associés aux défauts inhérents du détecteur CCD; tant que ceux dits externes se limitent au bruit du signal. La superposition de ces bruits à l'information d'absorption des rayons X se traduit généralement, dans le cas de notre étude, par la présence d'artefacts sur les images tomographiques. Deux types d'artefacts peuvent être identifiés: les points chauds et les rings-artefacts. Afin d'améliorer la qualité des images tomographiques finales, des prétraitements appropriés sont appliqués sur les radiographies durant la phase de reconstruction; permettant d'atténuer ces effets de bruit.

▪ Points chauds: bruit externe

Une fois le capteur atteint, les photons transmis génèrent des bruits impulsifs de forte intensité; qui se traduiront sur le sinogramme (La sommation de tous les profils de densité obtenus pour les différentes valeurs angulaires) de l'échantillon par la présence de pics d'intensité. La conséquence de la présence de ces derniers sur les volumes reconstruits est l'apparition de traces linéaires dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. La nature de ce bruit étant de type impulsif, l'application d'un filtre médian demeure appropriée afin d'atténuer ses effets sur les images. Cependant, l'utilisation d'un filtre médian classique risquerait de détruire une partie du signal (perte de signal). Lors du prétraitement, c'est plutôt un filtre médian conditionnel qui est utilisé et qui correspond à un filtre médian qui s'applique qu'aux impulsions ayant une intensité supérieure à un paramètre ajustable: chaque pixel de chaque radiographie est comparé au médian de son voisinage (chaque pixel possède huit voisins) et la valeur de ce pixel est remplacée par ce médian si le rapport valeur/médian est plus grand que P_{fm} , le paramètre choisi.

Ainsi, toute la difficulté majeure de ce filtrage conditionnel reste le choix du paramètre P_{fm} ; qui sera fait à la suite de plusieurs essais sur maints exemples, tout en se référant à la base de données préexistante de l'ESRF. Cette méthode est directement appliquée lors de la reconstruction par le biais du programme HST.

▪ Les ring-artefacts: bruit intrinsèque

Correspondant au plus commun des artefacts mécaniques, les ring artefacts sont causés, en tomographie à rayons X, par les imperfections subsistant au sein de la chaîne de détection (défauts ou impuretés au niveau des cristaux à scintillation ou au sein de la caméra CCD). Ils apparaissent sur les images tomographiques comme des cercles concentriques (Figure 6.3), superposés à la structure de l'échantillon de roche tomographié et présentant une certaine variation de niveaux de gris en leur sein. Dans le pire des cas, si quelques éléments du détecteur présentent une sévère réduction de performance due à des défauts de fabrication, ces rings artefact peuvent apparaître comme des cercles avec aucune différence de niveaux de gris (zones circulaires sombres). Ainsi, leur présence influe significativement sur les niveaux de gris des images; ce qui constitue un problème majeur lors des analyses quantitatives de la structure de la roche. Réalisée lors de la reconstruction, l'atténuation de ces artefacts consiste à calculer la différence entre le sinogramme moyen et celui lissé afin d'éliminer les variations brusques. Aux points où cette différence dépasse un seuil donné, la moyenne est remplacée

par celle lissée. Par la suite, le sinogramme est corrigé en chaque point en soustrayant la moyenne et en ajoutant la moyenne corrigée.

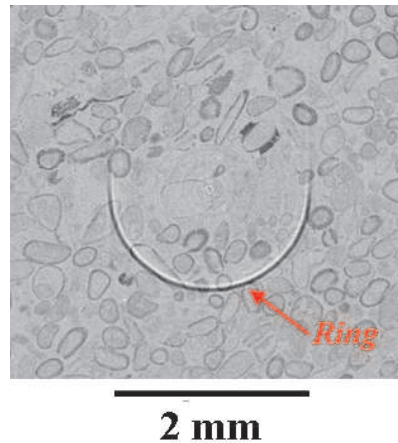


Figure 6.3. Image MTRX de l'échantillon PORT affectée par un ring-artéfact (structure concentrique).

6.3. Analyse des images

Comme décrit au préalable, les images MTRX correspondent tout bonnement à des cartes de répartition des facteurs d'absorption RX des matériaux composant la roche (carte de répartition de densité). Cette distribution de densité se traduit ainsi sur les images par une variation significative de contraste: images en niveaux de gris. Chaque voxel ($5.06 \mu\text{m}^3$ de taille), correspondant à un composant de la roche (pore, minéral), est indexé par une valeur de niveaux gris, selon sa densité. Le coefficient d'absorption RX étant proportionnel à la densité des composant de la roche, les basses valeurs de niveau de gris correspondent aux vides de la roche (pores) et les hautes à la partie minérale.

L'analyse des images tomographiques est réalisée par le biais d'un programme approprié, *Digiman*, développé au sein du laboratoire Géosciences Montpellier. Il est constitué de plusieurs codes numériques, ayant chacun une (ou des) fonctionnalité (s) bien particulière (s) permettant une bonne étude structurale de nos échantillons de roche. En plus des expériences de percolation de CO_2 , l'amélioration de codes préexistants dans *Digiman* et le développement de nouveaux constituaient une partie intégrante de ma thèse. En fonction de la taille des images, de l'hétérogénéité de la roche et de la récursivité des algorithmes, le fonctionnement des ces codes peuvent être très coûteux en temps.

Une bonne investigation structurale des échantillons de roche, par le biais des images tomographiques, repose sur une adéquate identification des phases constituant la roche (pore, phase minérale): méthode de la segmentation. Cette technique de traitement d'images, basée sur l'histogramme des images tomographiques, sera développée par la suite. Au préalable, toute une flopé d'opérations informatiques fastidieuses et onéreuses en temps est effectué sur les images bruitées (images reconstruites venant de l'ESRF), afin d'avoir un jeu de données propre et facilement utilisable.

6.3.1. Opérations post-analyse

- *Changement de codage des valeurs de voxel*

Les valeurs des voxels de nos images tomographiques, nous provenant de l'ESRF, sont soit codées en float (32 bits), soit en short int (16 bits). Ces deux formats détiennent un domaine de définition très large des valeurs de voxel (de -3.4×10^{-38} à -3.4×10^{-38} pour les float; et de 0 à 65535 pour les short int); ce qui ne sera pas commode à manier lors des étapes d'analyses. De plus, la taille de ces formats d'image est assez consistante, pouvant fortement augmenter le temps de fonctionnement du programme utilisé (images difficiles à traiter):

$$\text{Taille d'un volume 3D (octet)} = (T_X) \times (T_Y) \times (N_c) \times \alpha \quad (6.3)$$

avec, T_X et T_Y la taille de l'image suivant les directions X et Y, respectivement ($T_X = T_Y = 2048$ = taille de la CCD); α égal à 1, 2 et 4 respectivement pour des valeurs de voxel codées en 8 bits, 16 bits et 32 bits.

Donc pour des raisons pratiques, le format d'origine du codage des valeurs de voxel est converti en chaîne de caractère char (8bits). Ce format présente un domaine de définition des valeurs de voxel allant de 0 à 255.

- *Affranchissement de la zone d'air*

La caméra CCD ayant pour diamètre 2048 pixels, à savoir 10.36 mm, les images d'origine de nos échantillons présentent une bordure dont l'épaisseur est égale à la différence de diamètre entre la caméra et notre échantillon de roche qui fait 9 mm. Celle ci reflète tout bonnement l'absorption RX de l'air (la densité de l'air) entourant l'échantillon, qui est approximativement similaire à celle des vides de la roche (figure 9). Ainsi, un affranchissement de cette zone est de rigueur afin d'éviter toute assimilation de cette dernière avec de la porosité lors de l'étude structurale du réseau poreux de la roche. Cet affranchissement consiste à un redimensionnement radial du volume 3D d'images tomographiques de la roche, en lui choisissant un nouveau centre et un nouveau diamètre. Ce dernier sera légèrement inférieur (~ entre 8 et 9 mm) ou égal à 9 mm en fonction des coordonnées X, Y du centre choisi. Et notons que les images aux deux stades, avant et après expérience, seront redimensionnées de telle façon qu'elle soient comparables à un, deux pixels près (rayons et centres identiques).

- *Filtrage des images*

Bien qu'un prétraitement soit effectué lors de la reconstruction à l'ESRF, afin d'atténuer les bruits majeurs (Points chauds et ring artéfacts) sur les radiographies, les images reconstruites peuvent présenter un rapport signal sur bruit relativement faible. Lors cette étude, le bruit restant, après la phase de reconstruction, est généralement du type grenaille (bruit quantique): présence de petits grains sur les images, de la taille du pixel, superposés à la structure de la roche. Procurant à nos images des histogrammes relativement bruités, ce bruitage rend difficile la segmentation de ces dernières. Afin d'atténuer la présence ces effets, un algorithme de filtre médian, consistant à remplacer la valeur d'un pixel par la valeur médiane de l'ensemble des pixels de son voisinage, est appliqué aux images (Figure 6.5).

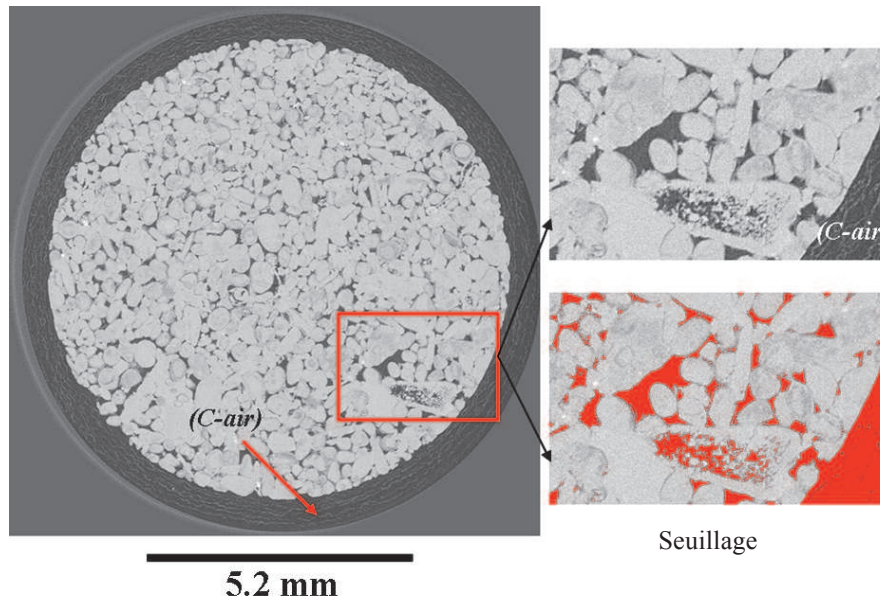


Figure 6.4: Illustration d'une image MTRX brute, avec la présence de la couche d'air. En faisant un seuillage à partir de l'histogramme de l'image, les pixels appartenant aux vides (pixels en noir) sont regroupés dans le même groupe (en rouge) que ceux de la zone d'air (pixel ayant la valeur de niveau de gris).

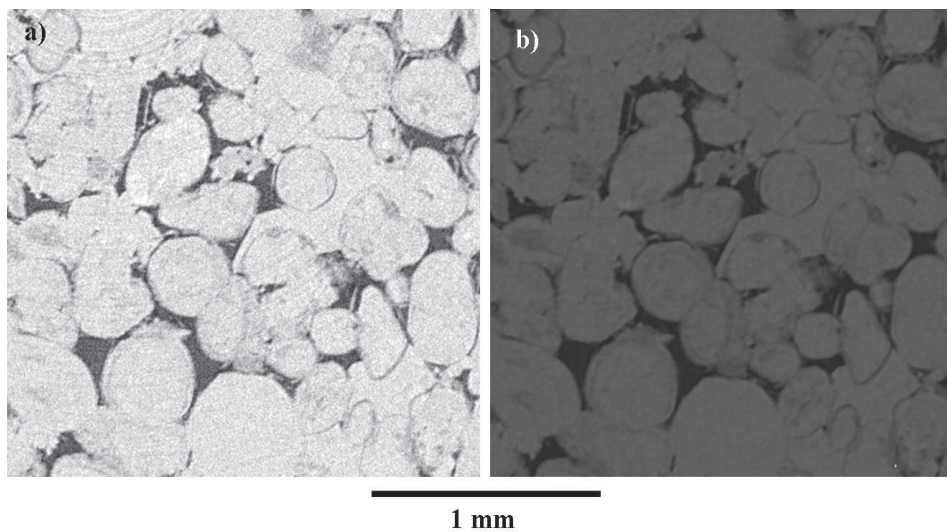


Figure 6.5 : Illustration de l'effet du filtre médian. a) image bruite affectée par du bruit et b) la même image après application du filtre. On remarquera la netteté de l'image b, comparée à celle a.

6.3.2. Segmentation: Identification des phases composant la roche

Comme dit précédemment, toute l'extraction des informations sur la structure de la roche étudiée, par le biais des images tomographiques à rayons X, est basée sur la segmentation des ces dernières. Ainsi, cette étape demeure plus que décisive pour l'analyse par la suite des images, afin d'investiguer les modifications apportées au sein de la structure de la roche, suite aux percolations de fluide enrichi en CO_2 à travers cette dernière.

La segmentation consiste à identifier les différentes phases (pores et phases matricielles) constituant la roche. Etant donné que chaque voxel correspond à un composant de la roche et est affilié à une valeur de niveaux de gris (valeur dépendant de la densité du composant), la

méthode de la segmentation repose tout bonnement sur la distribution des valeurs de niveaux de gris des images (*histogramme*). Effectivement, le nombre de mode (valeurs de niveaux de gris les plus représentées), présenté par l'histogramme des images tomographiques, correspond au nombre de phase n constituant la roche (Figure 6.6). Dans cette étude, comme les deux roches réservoir étudiées contiennent principalement de la calcite (1% de Mg), donc une seule phase minérale, l'histogramme de leurs images tomographiques est théoriquement bimodale: pores (vides) et matériau solide carbonatée (ciment-matrice-grain). Cependant, un nombre significatif d'espace vide détiennent des tailles inférieures à la résolution des images tomographiques (e.g. 5.06 μm), ce qui rend difficile voire impossible leur identification. Pour les deux unités de réservoir, ces pores à taille inférieure à 5.06 μm sont principalement localisés au niveau des ceintures oolithiques (laminés concentriques, section 5.2.1, figure 5.4), qui contiennent aussi du matériau solide. Ainsi, le rayon incident considérera ces ceintures, en les traversant, comme une seule phase de densité plus forte que celle du pur vide et moindre que celle d'un matériau solide à lui-même: l'atténuation rX de par ces ceintures moindre que celle d'un pure solide et plus que celle de par du pur vide. Ceci se traduit sur les images tomographiques des roches étudiées, notamment dans le cas de *PORT*, par la présence de trois phases (images à histogramme trimodal, figure 6.6): phase vides (espace vide de taille supérieure à la résolution des images, donc bien identifiables), phase solide (matériau solide), phase microporeuse (matériau solide plus pores de taille $< 5.06 \mu\text{m}$).

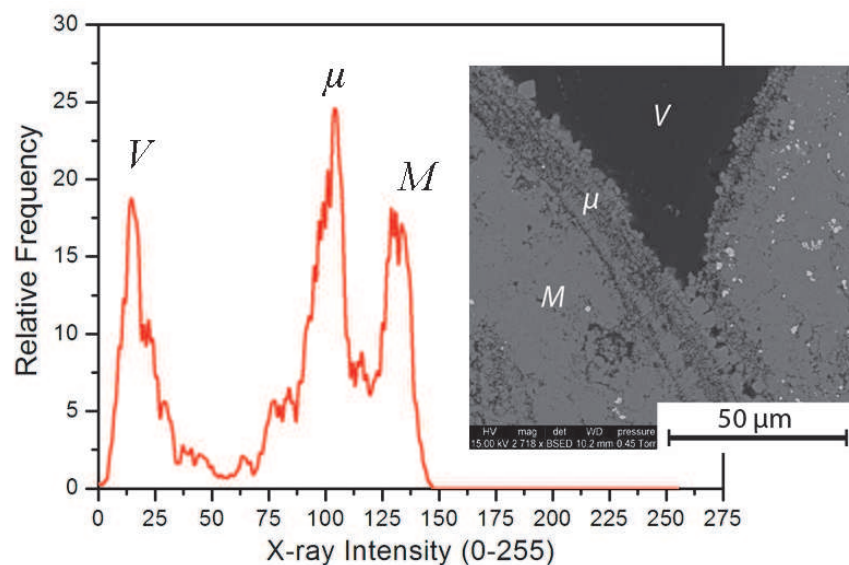


Figure 6.6. Histogramme trimodal de nos échantillons de roche ; V (phase vide), μ (phase microporeuse) et M (phase solide) représentant les trois phases qui constituent la roche.

Lors de cette étude, une segmentation de type 3 phases est plutôt envisagée et effectuée. Ceci a été rendu possible grâce au développement et à l'utilisation d'un programme en C de segmentation multi-phases, qui est basé sur la méthode dite de croissance de phase, décrite par Spirkovska, 1993. Cet algorithme a pour fonctionnalité d'attribuer un nouveau label aux voxels composant les images, en fonction de leurs valeurs de niveau de gris d'origine par rapport aux seuils de segmentation choisis et de leur distance (Box 6.1).

Box 6.1: Le détail du principe de cette méthode est décrit à la Box 3 (exemple segmentation 2 phase).

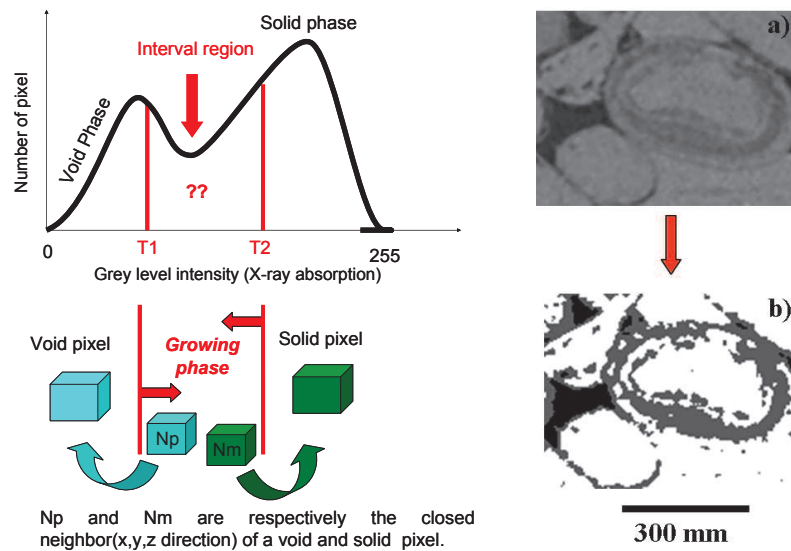


Figure 12. Illustration de la méthode de segmentation 2 phases (phase vide et phase solide), basée sur la croissance de phase. T1 et T2 correspondent aux seuils choisis. La segmentation consiste en deux étapes :

- Etape 1 : Tous les voxels ayant une valeur de niveaux de gris inférieure ou égale à T1 sont considérés comme du vide et sont regroupés dans un seul groupe associé à une étiquette (E_V). Tous ceux ayant une valeur de niveaux de gris supérieure ou égale à T2 sont considérés comme du solide et sont regroupés dans un autre groupe associé à une étiquette (E_M).
- Etape 2 : Méthode de la *Croissance de phase (Growing phase)*. L'application de cette méthode ne concerne que les voxels restants (pixel ayant une valeur de niveau de gris comprise entre T1 et T2). Celle-ci consiste à étudier les voisins des voxels des deux groupes (N_p voisin d'un voxel inclus dans le vide et N_m voisin de celui inclus dans le solide), et les incorporer dans la phase vides ou solide, en fonction de leur valeur de niveau de gris et de T1 et T2. De façon simple, si N_p a une valeur de $(T1)+n$, il est étiqueter E_V ; si N_m a une de $(T2)-n$, il est étiqueter E_M . n est égale au moins à 1 et est incrémenté au fur et à mesure. De par ce procédé, les phases croissent ainsi jusqu'à réduire totale l'intervalle séparant les deux limites.

6.3.2.1. Méthode de détermination des seuils de segmentation

La segmentation demeure une étape cruciale car elle permet de déterminer la porosité et la géométrie des interfaces entre les distinctes phases qui constituent l'échantillon de roche. En d'autres termes, la structure des pores sur laquelle on se focalise, lors de cette étude, est mise en exergue sur les images tomographique par cette phase de segmentation. Bien qu'il soit automatique, le fonctionnement de l'algorithme à cet effet nécessite le choix manuel de seuils de segmentation (valeurs aux limites entre les différents modes de l'histogramme correspondant): 4 valeurs pour une segmentation 3 phases (Figure 6.6). Ainsi, étant donné que l'analyse de la structure des pores est faite à partir des images segmentées, de mauvais choix de seuils de segmentation peuvent conduire à de significatives erreurs dans l'analyse. En d'autres termes, l'exactitude de l'investigation structurale de nos échantillons de roche par le biais de la tomographie à rayons X, repose fortement sur le choix de ces valeurs aux limites. N'étant pas calibré, ce choix demeure fortement subjectif et ainsi très variable; ce qui

laisserait la structure des pores, déterminée par segmentation, très variable et donc l'interprétation de son analyse peu fiable.

Le choix des seuils de segmentation est effectué à l'aide de l'histogramme des images tomographiques, en supposant que ce dernier est symétrique. En se basant uniquement sur cette hypothèse, le résultat de la segmentation peut paraître visuellement satisfaisant, sans pour autant être vraiment bon. N'oublions pas que la taille du pixel est de 5.06 μm ; donc ce n'est pas impossible qu'il y ait des pixels de telle phase incorporés dans une autre phase, sans que ce soit visible à l'oeil nu: une parfaite segmentation n'existe pas. De plus, même en se basant sur l'hypothèse, distincts seuils peuvent être choisis en fonction de l'utilisateur: notion de subjectivité. Pour s'affranchir de tout ça, la détermination des valeurs aux limites, effectuée lors de cette étude, est calibrée avec des données expérimentales, afin de minimiser le nombre d'erreur sur la segmentation et par répercussion sur l'analyse de la structure des pores.

- La segmentation des volumes d'images avant expérience est couplée avec la méthode standard dite de triple pesée (Box 6.1), permettant de mesurer la porosité initiale de l'échantillon ϕ_0^{Exp} . En d'autres termes, les 4 valeurs aux limites sont optimisées afin de réduire la différence entre ϕ_0^{Exp} déduite en laboratoire et la porosité calculée à partir des images segmentées ϕ_0^{Seg} . En effet, on considère que les valeurs aux limites choisies sont bonnes que quand ϕ_0^{Seg} est approximativement égale à ϕ_0^{Exp} . Pour se faire, toute une série de segmentation avec différents seuils sont effectuées afin de se rapprocher au mieux de la valeur de porosité expérimentale, en se basant sur la symétrie de l'histogramme des images (une étape très fastidieuse et coûteuse en temps).
- La segmentation des volumes d'images après expérience, quant à elle, est calibrée avec la porosité finale ϕ_f^{Exp} calculée à partir des bilans de masse déduites des analyses chimiques de fluides de sortie en élément majeurs (équation 5.3). En d'autres termes, les 4 valeurs aux limites sont optimisées afin de réduire la différence entre ϕ_f^{Exp} déduite en laboratoire et la porosité calculée à partir des images segmentées ϕ_f^{Seg} .

6.3.2.2. *Volume ratio des différentes phases*

Consistant à regrouper des voxels appartenant à la même phase dans un même label, la segmentation des volumes d'images tomographiques permet de calculer le volume ratio des différentes phases constituant nos échantillons de roche. En effet, en plus de l'identification des phases, l'algorithme de segmentation a aussi pour fonctionnalité de calculer le nombre total de voxel inclus dans chaque phase et ainsi leur volume ratio dans l'échantillon entier (ζ_V , volume ratio de la phase vides; ζ_μ , volume ratio de la phase microporeuse; et ζ_S , volume ratio de la phase solide), notamment la porosité ϕ .

S'agissant d'une segmentation 2-phases, la porosité calculée à partir des images segmentées correspond tout bonnement au volume ratio de la phase vide, ζ_V . Par contre, dans le cas d'une segmentation 3-phases, la fraction total de vide (ϕ_T) inclus dans l'échantillon de roche est donné par :

$$\phi_T = \xi_V + (\xi_\mu \times \phi_\mu) \quad (6.4)$$

Où ϕ_T est la porosité totale, ξ_V et ξ_μ représentent, respectivement, le volume ratio de la phase vide et celle microporeuse, ϕ_μ la fraction de vide dans la phase microporeuse. Le produit $\phi_m = \xi_\mu \times \phi_\mu$ est défini comme étant la microporosité. La porosité de la phase microporeuse ϕ_μ est estimée à partir de sa valeur moyenne de niveau gris, comparée à celles des deux autres phases, en assumant que 100% et 0% de porosité, respectivement, au sein de la phase vide et de la phase solide. La méthode de calcul de ϕ_μ (équation 6.5) utilisée, basée sur cette hypothèse est décrite à la figure 6.7.

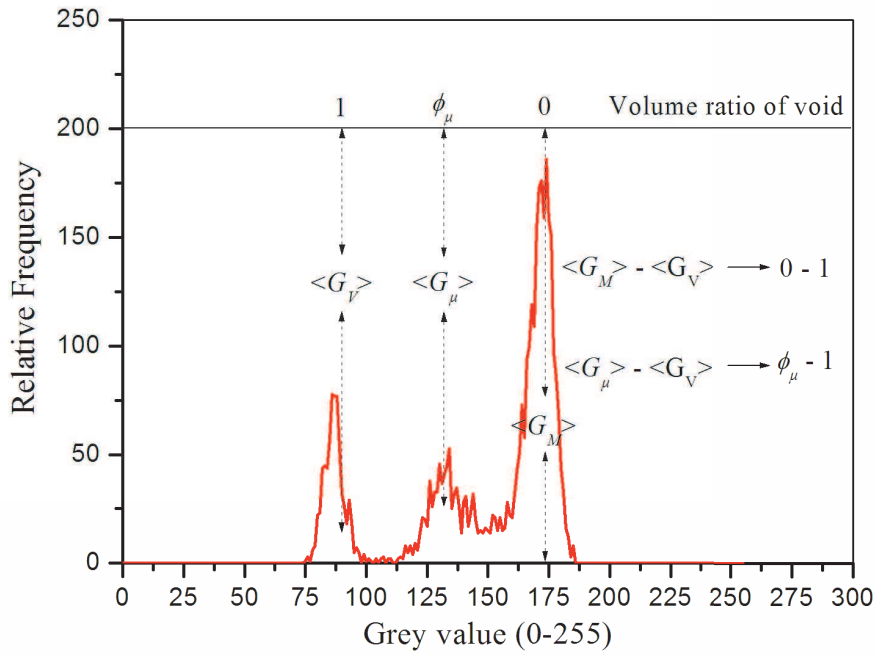


Figure 6.7. Illustration de la méthode de calcul de la porosité de la phase microporeuse ϕ_μ . $\langle G_V \rangle$, $\langle G_\mu \rangle$ et $\langle G_S \rangle$ représentent respectivement la valeur moyenne de niveau de gris de la phase vide, de la phase microporeuse et de la phase solide. On a assumé que ces trois valeurs moyennes correspondent respectivement à des porosités égales à 1, ϕ_μ et 0. Ainsi, la différence entre la valeur moyenne du solide et celle du vide $|\langle G_S \rangle - \langle G_V \rangle|$ est égale à -1 ; et celle entre la valeur moyenne de la phase microporeuse et celle du vide $|\langle G_\mu \rangle - \langle G_V \rangle|$ est égale à $\phi_\mu - 1$. ϕ_μ , le seul inconnu, est calculé à partir de ces deux équations :

$$\phi_\mu = \frac{|\langle G_M \rangle - \langle G_\mu \rangle|}{|\langle G_M \rangle - \langle G_V \rangle|} \quad (6.5)$$

6.3.3. Identification et caractérisation des clusters de percolation

Chaque phase identifiée (phase vide, phase microporeuse, phase solide) présente à son sein un ou des réseaux connectés, communément appelés clusters. Comme dit précédemment (section X.x transport milieu poreux), le déplacement d'un fluide au sein d'un milieu poreux sera étroitement contrôlé par l'interconnexion des pores, qui définit la capacité du milieu à permettre un écoulement de fluide en son sein : la perméabilité k . Ainsi, dans le contexte du transport réactif du CO_2 au sein d'unité de réservoir, la caractérisation des clusters au sein des pores de nos échantillons, en l'occurrence dans la phase vide et dans celle microporeuse, demeure décisive. En effet, l'expansion du fluide réactif sera fortement contrôlée par ces clusters, à l'intérieur desquels les phénomènes d'interactions fluide-roche et leurs conséquences sur la structure des pores seront ainsi prédominants.

6.3.3.1. Méthode d'identification des clusters

Afin d'identifier ces clusters via les images segmentées, une version 3D de l'algorithme de *Hoshen-kopelman* est implanté dans DIGIMAN et est utilisé (Hoshen and kopelman, 1976). Cet algorithme permet de déterminer au sein de chaque phase les amas de voxels 6-connexes (voxels ayant au moins une face en commun). Le principe de fonctionnement de l'algorithme se présente comme suit:

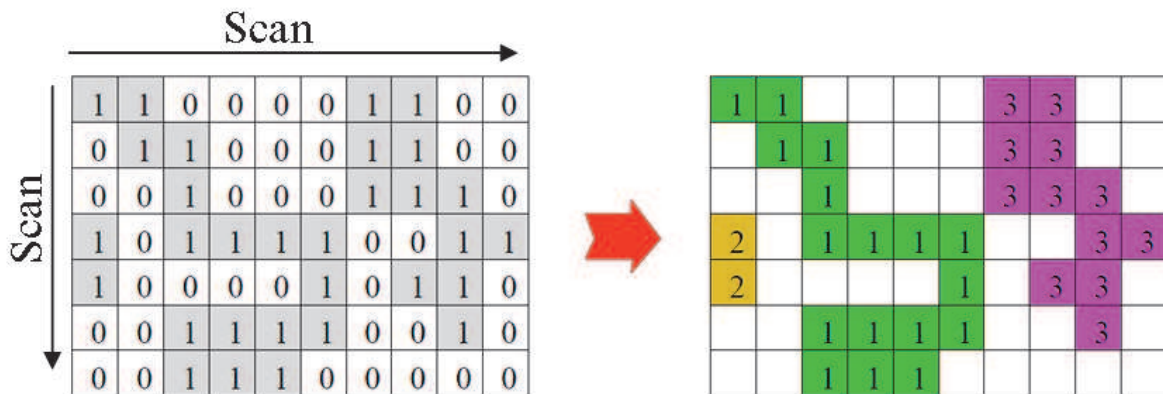


Figure 6.8. Illustration (modifié de Joas, 2006) de la méthode d'identification de cluster sur une grille 2D. La clustérisation est faite, en utilisant la méthode décrite au dessus, à travers l'espace étiquetée 1 qu'on considérée comme étant la phase vide (et 0 la phase solide).

- L'idée générale de l'algorithme reste à scanner le volume d'images suivant les trois dimensions. Une fois qu'un voxel, appartenant à la phase étudiée, est détecté, l'algorithme estime qu'un nouveau cluster est identifié et attribue un label à ce voxel.
- Ensuite, les 6-voxels voisins de celui détecté sont étudiés, à savoir analyser leur appartenance à telle ou telle phase. S'ils appartiennent à la même phase que celle du voxel détecté, ceux ci se voient attribuer le même label que ce dernier; le cas échéant (voxels appartenant à une autre phase), ils gardent leur label d'origine.
- Une fois l'analyse et le re-label (ou le non re-label) des voxels voisins terminés, le scan reprend jusqu'à ce qu'un nouveau voxel, appartenant à la phase d'étude, soit détecté. Si ce dernier a pour voisin, un voxel inclus dans un cluster préalablement identifié, il se voit attribuer le même label que ce cluster. Le cas échéant ou si aucun de ses voisins

n'appartiennent à la phase étudiée, l'algorithme estime qu'un nouveau cluster, différent de ceux déjà déterminés, est identifié et lui attribue un label. Ainsi de suite ... (Figure 6.8).

6.3.3.2. Caractérisation des clusters

La seconde fonctionnalité de cet algorithme, après l'identification des clusters, consiste à caractériser ces derniers en terme de coordonnées (X, Y, Z , centre de masse) et de dimensions (volume, rayon moyen). Ainsi, un cluster est dit percolant lorsqu'il relie l'entrée et la sortie de notre échantillon cylindrique de roche, suivant la direction de l'écoulement (figure 6.9). Lors des expériences de percolation de CO_2 , les clusters percolant au sein de la phase vide et celle microporeuse jouent un rôle prépondérant dans l'écoulement de la saumure enrichie en CO_2 , car détenant la porosité dite connectée ϕ_c correspondant au réseau de pores contrôlant principalement l'écoulement.

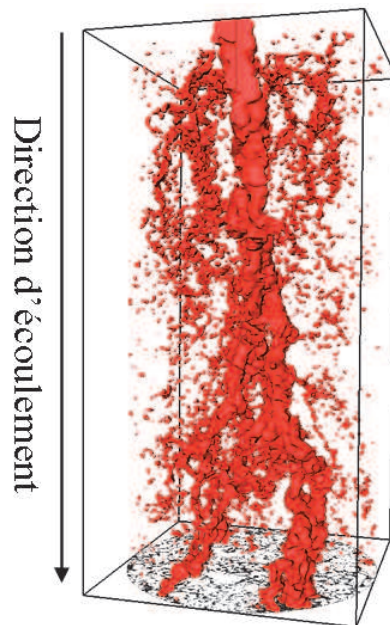


Figure 6.9. Cluster percolant identifié à travers la phase vide d'un échantillon de Mondeville, après expérience de percolation

De plus, les clusters percolant identifiés aussi bien au sein de la phase vides que celle microporeuse demeurent significativement volumineux, représentant généralement plus de 90%, environ, du volume total de la phase correspondante. Les clusters n'étant pas percolants sont dits isolés.

Le cas où l'échantillon présente 2-phases (phase vide et phase solide), toute l'analyse structurale des pores est faite à travers le cluster percolant de la phase vide (phase vide dite *connectée*, ψ_v^c). Concernant le cas où l'échantillon présente 3-phases (phase vides, phase microporeuse, phase solide), ϕ_c possède deux composantes interconnectées; une appartenant à la phase vide (ψ_v^c) et l'autre à la phase microporeuse (phase microporeuse dite *connectée*, ψ_μ^c): communication entre la phase vide et celle microporeuse, durant le percolation du fluide à travers l'échantillon. Dans ce cas de figure, l'identification des clusters est plutôt réalisée à travers l'union des deux phases (phase des vides + phase microporeuse). Le cluster percolant de cette union comporte, ainsi, la totalité de la porosité connectée ϕ_c :

$$\phi_c = \xi_V^{(c)} + (\xi_\mu \times \phi_\mu)^{(c)} \quad (6.5)$$

avec $\xi_V^{(c)}$ et $(\xi_\mu \times \phi_\mu)^{(c)}$ représentent, respectivement, le volume ratio de la composante phase vide et à celle phase microporeuse. Afin de différencier les deux composantes de ϕ_c incluses dans ce cluster, les images résultant de l'identification de ce dernier sont superposés aux images segmentées 3-phases: tous voxels, appartenant à la phase vide sur les images segmentées et inclus dans le cluster percolant, se voient attribuer le même label; Et idem pour la phase microporeuse. Ainsi, dans le cas d'une segmentation 3-phases, l'investigation de la structure des pores est effectuée soit sur les deux phases composantes de ϕ_c , soit sur le cluster percolant de l'union phase vide - phase microporeuse (e.g. au sein de la totalité de ϕ_c).

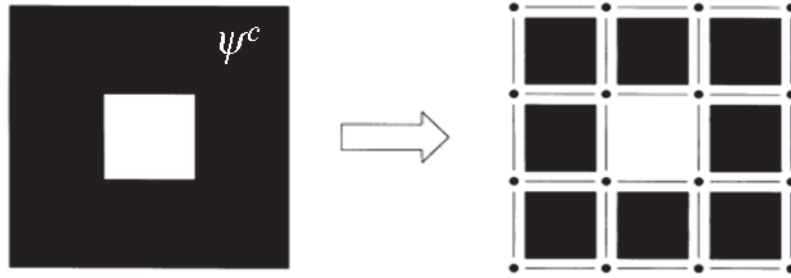
6.3.3.3. Mesures géométriques et topologiques

▪ Fonctionnelles de Minkowski

En analyse quantitative d'image, les fonctionnelles de Minkowski sont des paramètres standard de mesure topologique et géométrique, permettant de décrire la forme d'une structure à 2 ou 3 dimensions (Micheilsen et Raedt, 2001). Dans un espace à trois dimensions, elles sont le volume V , l'aire de surface A , le nombre d'Euler χ et la largeur moyenne B (*mean Breadth*). Le nombre d'Euler χ décrit la connectivité (topologie) de la structure, tant dis que le *mean breadth* B caractérise la courbure de cette dernière. Vogel et al, 2010 ont montré qu'une faible connectivité d'un espace poral se traduisait par un nombre d'Euler positif; et plus ce même milieu devenait connecté, plus le nombre d'Euler décroissait. Pour les milieux fortement connectés, ce nombre caractéristique peut atteindre des valeurs négatives. La largeur moyenne B , quant à elle, est proportionnelle à la courbure de la surface du milieu (Micheilsen and Raedt, 2001): elle est négative pour des courbures convexes, telles la plupart des courbures de micropores, et positive pour des courbures concaves (Vogel et al, 2010).

Ainsi, afin de suivre la modification de la structure des pores, ces fonctionnelles sont estimées avant et après expérience de percolation, par le biais de la tomographie à rayons X. Utilisant un algorithme approprié, le calcul de ces fonctionnelles (Micheilsen and Raedt, 2001 – Box 6.2) est uniquement réalisé à travers les phases dites connectées décrites précédemment. Pour un échantillon à n -phases, les fonctionnelles 3D de Minkowski de chacune des phases connectées (ψ_V^c, ψ_μ^c , ou $\{\psi_V^c + \psi_\mu^c\}$, ψ_S^c) sont calculées (A_i, V_i, χ_i et B_i , i étant la phase); ainsi que leur densité, c'est à dire leur ratios par rapport au volume totale de l'échantillon. Le rapport $\frac{V_i}{V}$ correspond à la porosité de la phase i , tant dis que le ratio surface sur volume $\frac{A_i}{V}$ à sa surface spécifique. Ce dernier demeure important à caractériser dans le contexte du transport réactif (section 2.1.3), afin de contraindre la cinétique des réactions ; idem pour les surfaces d'interface entre les différentes phases, qui elles aussi, sont évaluées $I_{V-\mu}$ (phase vide vs phase microporeuse), $I_{S-\mu}$ (phase solide vs phase microporeuse), I_{V-S} (phase vide vs phase solide).

Box 6.2: Illustration de la computation des fonctions de Minkowski à partir d'images (Micheilsen and Raedt, 2001).



ψ^c représente la phase connectée à étudier. La procédure de calcul des 4 fonctions à travers cette phase consiste en deux étapes. Premièrement, la phase est décomposée en voxels, en considérant chacun des ces voxels comme étant une union de 8 sommets, 12 arêtes, 6 faces et l'intérieur du cube. Ainsi, on compte le nombre total cubes n_c , de faces n_f , d'arêtes n_a et de sommets n_s ; et on calcule le volume V , la surface A , le nombre d'Euler χ et la largeur moyenne B :

$$V = n_c \quad A = -6n_c + 2n_f \quad 2B = 3n_c - 2n_f + n_e \quad \chi = -n_c + n_f - n_e + n_v$$

6.3.3.4. Mesures statistiques

Afin d'affiner la caractérisation structurale de nos échantillons de roche, des simulations numériques, à partir des images tomographiques à rayons X, ont été réalisées. Des mesures statistiques telles que les fonctions de densité de longueur de corde (*chord-length density function*) décrit par Coker and Torquato, 1995, et la tortuosité de diffusion (Ben Clennell, 1997; Gouze and Luquot, 2011) ont été estimées à travers les phases connectées.

- **Chord-length density function $p(z)$**

La fonction de distribution des longueurs de corde $p(z)$ correspond à une densité de probabilité. L'algorithme (Coker and Torquato, 1995), permettant d'évaluer cette fonction, a pour fonctionnalité d'introduire de façon aléatoire une ligne orientée dans le système; et les cordes (*chords*) correspondent à tous les segments de cette ligne contenus dans la phase vide: la ligne introduite dans le système, suivant une certaine direction (X, Y, Z), est scannée en commençant par une de ces terminaisons jusqu'à ce qu'un voxel de la phase vide soit trouvé. A partir de la location de ce voxel, marquée en point A, le scan de la ligne reprend jusqu'à ce qu'on rencontre un voxel de la phase solide ou microporeuse, dont la location est marquée en point B. La distance entre le point A et le point B est enregistrée comme étant l'unique longueur de corde (*chord-length*). Ce processus est répété en continuant à scanner la ligne introduite, suivant la même direction et à partir du point B (Figure 15).

Suivant chaque direction (X, Y, Z) du volume d'images tomographiques, cette simulation est répétée pour un nombre significatif de ligne introduite et le nombre de corde est enregistré par taille de corde. $p(z)$ représente la probabilité de trouver une corde de longueur entre z et $z + dz$. Cette fonction de densité de probabilité est ainsi toujours supérieure à zéro pour tout z ; et elle est aussi normalisée par rapport à l'unité de mesure:

$$\int_0^{\infty} p^{(i)}(z) dz = 1 \quad (6.6)$$

Réalisé aux stades pré et post-expérience de percolation de CO₂, ce calcul de longueur de segments au sein des pores demeure très informative sur l'évolution de la forme des pores (taille moyenne de pore), aussi bien suivant la direction de l'écoulement (Z) que suivant les autres directions (X,Y). Des indications sur l'isotropie ou l'anisotropie du milieu poreux étudié peuvent aussi être tirées sur le calcul de cette fonction suivant les directions de l'échantillon.

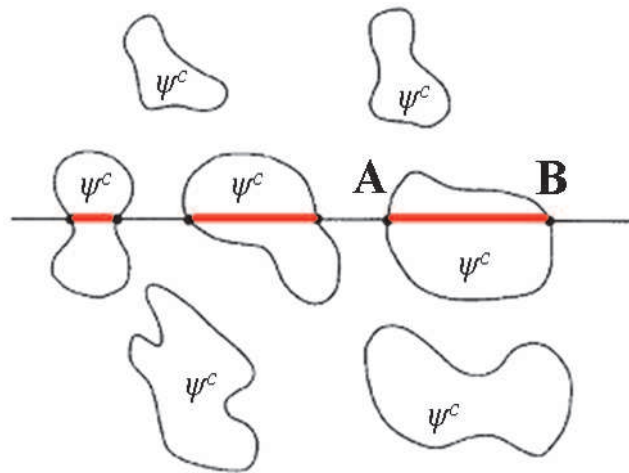


Figure 6.10. Illustration de la mesure des longueurs de corde (modifié de Lu et Torquato., 1992) sur une coupe d'un système poreux, où les zones délimitées correspondent à la phase vide connectée ψ^c et tout ce qui est au tour correspond à la phase solide. Les cordes sont définies par les intersections de lignes avec les interfaces des deux phases (segments en rouge).

▪ **Tortuosité de diffusion τ_D**

Ce type de tortuosité a été introduit et décrit à la section 2.1.4. Dans le cadre des milieux poreux, en régime de diffusion Fickian, le ratio coefficient de diffusion moléculaire, D_0 ($m^2 \cdot s^{-1}$) sur coefficient de diffusion effective D ($m^2 \cdot s^{-1}$) est fréquemment appelé tortuosité de diffusion τ_D (Ben Clennell, 1997, Pabitra N. Sen, 2004):

$$\tau_D \sim \frac{D_0}{D} \quad (6.7)$$

Lors de notre étude, cette tortuosité τ_D est estimée, par le biais de la tomographie à rayons X, en réalisant des simulations numériques, résolvant l'équation de diffusion (2ème loi de Fick):

$$\frac{dc}{dt} = D \times \text{div}(\Delta c) \quad (6.8)$$

où c est la concentration, D est le coefficient de diffusion effectif et le t est le temps.

La méthode de calcul est réalisée en utilisant un algorithme basé sur le principe du *random walk* (déplacement aléatoire): un grand nombre de particules sont libres de se déplacer dans le cluster percolant de la phase vide ($\Psi_V^{(c)}$), à partir de position aléatoire de l'échantillon ($Z=0$). Le mouvement de ces particules, à travers le réseau de pores connectés, se fait de façon aléatoire produisant ainsi de la diffusion moléculaire. Comme décrit dans Pabitra N. Sen, 2004, (i) D est indépendant du temps dans le cas d'un milieu complètement libre ($D(t) \rightarrow D_0$); par contre (ii) dans le cas d'un milieu complètement limité (i.e. milieu poreux, avec la partie solide comme obstacle aux déplacements de particules), $D(t)$ devient dépendant du temps ($D(t) \rightarrow 1/t$). Ainsi, le déplacement aléatoire des particules introduites dans le cluster percolant, nous donne un grand aperçu sur comment la géométrie du milieu affecte la dépendance au temps de $D(t)$. Dans le cadre d'un milieu poreux bien connecté, $D(t)$ s'approche, pour un temps t long, d'une valeur finie différente de zéro, réduite par un facteur géométrique nommé tortuosité τ_D (Pabitra N. Sen, 2004),

$$D_{(t \rightarrow \infty)} \rightarrow \frac{D_0}{\tau_D} \quad (6.9)$$

Pour les roches étudiées, le temps d'injection imposée est relativement long ($t_i \sim 10^5 s$), afin d'atteindre cette limite. Les positions des particules sont enregistrées tout au long de leur transit; et pour chaque particule atteignant la sortie de l'échantillon, son temps de transit t , ainsi que la diffusivité moléculaire D associée, sont enregistrés. Le coefficient de diffusion D entrant dans le calcul de la tortuosité correspond à la valeur finie, quand t tend vers t_i ($D_{(t \rightarrow t_i)}$). Le nombre de particules injectées durant ces simulations demeure assez consistant ($10^7 < N_p < 10^8$), afin de réaliser des moyennes d'ensemble pertinentes.

Chapitre 7

Influence du choix des seuils de segmentation sur l'analyse structurale

La subjectivité du choix des seuils de segmentation demeurant problématique, on a exploré l'influence de la variabilité des seuils de segmentation sur la structure des pores, précisément sur celle de la phase vide connecté (chemin d'écoulement), déterminée par segmentation. Cette étude est faite pour attester la pertinence de la calibration de nos segmentations d'images avec des données expérimentales.

7.1. Démarche suivie

La procédure a été réalisée sur le carbonate de Mondeville, du bassin de Paris (figure 7.1) et elle se présente comme suit :

- Une première segmentation est effectuée, correspondant à celle calibrée avec ϕ^{Exp} . Les limites utilisées sont nommées L_1^{Exp} , L_2^{Exp} , L_3^{Exp} , L_4^{Exp} (série 1). La série 1 est supposée être la meilleure série de valeurs aux limites pour une adéquate analyse structurale.
- Par la suite, 4 nouvelles séries sont choisies, en déplaçant L_1^{Exp} et L_2^{Exp} à tour de rôle d'un pixel par incrémentation et décrémentation ; et utilisées pour de nouvelles segmentations. Ce choix de valeur minimale de « 1 pixel » permet d'étudier le degré de sensibilité de la structure vis-à-vis des valeurs aux limites : changement de la structure pour un déplacement minimum d'un seuil. On a choisi de déplacer ces deux limites, car elles seules contribuent dans l'identification de la phase vide (figure 7.1).
- Après segmentation, l'identification des clusters est lancée sur les 5 volumes distincts d'images segmentées ; suivie de l'investigation de la structure des clusters percolant : en terme de tortuosité de diffusion (section 6.3.3.3) et de morphologie (e.g. fonctions de Minkowski, section 6.3.3.4).

7.2. Résultats des analyses structurales

Comme escompté, le déplacement minimal des seuils affecte peu voire pas du tout la porosité totale ϕ_T (tableau 7.1): $\langle \phi_T \rangle \approx 14$

Cependant, on peut voir sur le tableau 7.2 que la tortuosité du chemin préférentiel d'écoulement (cluster percolant) est légèrement sensible à ce déplacement. La perméabilité intrinsèque étant inversement proportionnel à la tortuosité ($k \propto \frac{1}{\tau}$, section 2.1.4.1, équation 2.6), le choix des seuils de la série 5 à la place de ceux optimisés (série 1) aurait donné à l'échantillon une perméabilité relativement plus forte.

Regardant maintenant les fonctions Minkowski calculés à travers le cluster percolant (tableau 7.3), la morphologie semble ne pas être sensible au déplacement des seuils, dans les cas de la série 4 et 5. Cependant, en incrémentant L_1^{Exp} (série 2) ou L_2^{Exp} (série 3) le cluster voit son volume et surface augmenter, sa connectivité s'améliorer (augmentation de la négativité du nombre d'Euler E) et le rayon de courbe des surfaces augmenter (augmentation de la valeur du *mean Breadth*).

Cette étude a ainsi montré que les caractéristiques de la structure d'un réseau de pores, pouvant être extraites des images tomographiques, sont sensibles aux valeurs des limites choisies : variation des propriétés structurales pour un déplacement minimal des seuils de segmentation. A l'œil nul, ce déplacement «d'un pixel» ne voit point (d'ailleurs la porosité varie pas); ce qui atteste qu'une segmentation peut visuellement être bonne sans pour autant refléter les bonnes caractéristiques structurales de la roche.

Donc, sans calibration, les propriétés d'une même structure extraite d'images MTRX peuvent être très variables, en fonction des seuils de segmentations choisis. Bien entendu, tout ceci est lié à la résolution des images qui ne permet pas d'avoir des limites franches entre les différentes phases constitutives des échantillons de roches. Et donc, sans calibration, des pixels peuvent être incorporer dans une mauvaise phase lors de la croissance de phase ; ceci pouvant affecter la structure de la phase.

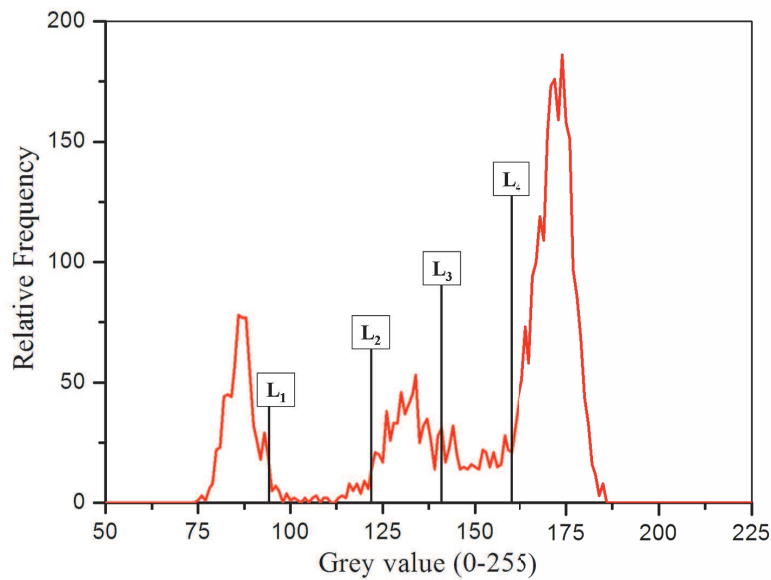


Figure 7.1: Illustration des trois phases constituant la roche. Les seuils, délimitant ces phases et utilisés pour la segmentation, sont : L_1 est la limite supérieure de la phase vide (V) ; L_2 , la limite inférieure de la phase microporeuse (μ), L_3 , la limite supérieure de la phase microporeuse ; et L_4 , la limite inférieure de la phase matrice (M).

Série 1		Label : $L_1^{Exp} - L_2^{Exp} / L_3^{Exp} - L_4^{Exp}$	
ξ_V	ϕ_μ	ϕ_m	ϕ_T
6.02	0.32	7.85	13.87
Série 2		Label : $(L_1^{Exp} + 1) - L_2^{Exp} / L_3^{Exp} - L_4^{Exp}$	
ξ_V	ϕ_μ	ϕ_m	ϕ_T
6.25	0.32	7.85	14.1

Série 3				Label : $L_1^{Exp} - (L_2^{Exp} + 1) / L_3^{Exp} - L_4^{Exp}$			
ξ_V	ξ_V	ξ_V	ξ_V	ξ_V	ξ_V	ξ_V	ξ_V
6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25	6.25
Série 4				Label : $(L_1^{Exp} - 1) - L_2^{Exp} / L_3^{Exp} - L_4^{Exp}$			
ξ_V	ϕ_μ	ϕ_m	ϕ_T	ξ_V	ϕ_μ	ϕ_m	ϕ_T
6.02	0.32	7.79	13.81	6.02	0.32	7.79	13.81
Série 5				Label : $L_1^{Exp} - (L_2^{Exp} - 1) / L_3^{Exp} - L_4^{Exp}$			
ξ_V	ϕ_μ	ϕ_m	ϕ_T	ξ_V	ϕ_μ	ϕ_m	ϕ_T
6.02	0.32	7.92	13.94	6.02	0.32	7.92	13.94

Tableau 7.1: Récapitulatif des volumes ratios des vides obtenus lors des 5 séries de segmentation. ξ_V le volume ratio de la phase vide, ϕ_μ la porosité de la phase microporeuse, ϕ_m la microporosité et ϕ_T la porosité totale.

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5
$\frac{D_0}{D} \times 10^{-3}$	2.51	1.11	1.00	0.911	0.771

Tableau 7.2: Récapitulatif du ratio $\frac{D_0}{D}$ obtenu en résolvant l'équation de diffusion à travers les clusters percolant.

	$V (m^3) \times 10^9$	$S (m^2) \times 10^4$	$B (m)$	$E \times 10^{-4}$
Série 1	5.62	8.17	2.23	-4.96
Série 2	6.22	9.06	2.41	-5.58
Série 3	6.22	9.06	2.43	-5.84
Série 4	5.62	8.17	2.23	-4.96
Série 5	5.62	8.18	2.21	-4.77

Tableau 7.3: Récapitulatif des fonctions de Minkowski calculées à travers les clusters percolant.

PARTIE III
RESULTATS

Chapitre 8

Migration de particules dans les roches carbonatées induite par dissolution : détérioration de la perméabilité

Un des principaux résultats obtenus lors de cette thèse reste la diminution de la perméabilité en contexte de dissolution. En règle générale, comme l'espace porale (i.e. aussi bien les restrictions - *pore throats* que les espaces larges) est élargie par dissolution minérale, une augmentation de la perméabilité k est en règle générale escomptée. En effet, l'élargissement de l'espace porale conduit à une augmentation du rayon hydraulique, une diminution de la tortuosité de chemin d'écoulement et éventuellement une augmentation de la connectivité de réseau percolant (Gouze et Luquot, 2011) ; tout ceci déclenchant une augmentation de la perméabilité k . La stimulation des réservoirs carbonatés est un exemple concret de cette typique relation entre la perméabilité et la porosité ($k - \phi$). Réalisée quand la productivité d'un puit dans un réservoir carbonaté diminue (e.g. résultat de l'endommagement de la formation ou juste d'une perméabilité naturellement faible), cette stimulation consiste à augmenter les propriétés d'écoulement de la rock en créant des chemins d'écoulement conductibles (e.g. *wormholes*) par dissolution (e.g. acidification) entre le réservoir et le puit. La diminution de k observée en dissolution demeure ainsi atypique et incohérente.

Ce chapitre présente les résultats d'une expérience de percolation de fluide riche en CO_2 , faite dans des conditions représentatives du stockage en profondeur ($P = 12$ MPa et $T = 100$ °C), à travers une roche carbonatée calcitique. Elle a été réalisée afin d'explorer les mécanismes de dissolution survenant à pression partielle de CO_2 modérée (0.3 MPa). Comme prédit à partir de la thermodynamique, une dissolution de la calcite était mesurée et ainsi une augmentation de la porosité totale (ϕ_T). Cependant, ceci était accompagné d'une diminution persistante de la perméabilité (k). Le mécanisme contrôlant cette atypique relation anti-corrélée entre la perméabilité et la porosité $k - \phi_T$ (diminution de la perméabilité, tant que la porosité total augmente par dissolution) était examiner à partir d'analyses d'images microtomographie rayon-X à haute résolution acquises avant et après l'expérience. Toutes les évidences convergent à la conclusion que la diminution de la perméabilité, mesurée durant les 44 heures de dissolution, était due à l'obstruction d'une fraction de la macroporosité par du matériel microporeux. Ceci était déclenchée par le réarrangement des particules non dissoutes détachée par dissolution. Ce mécanisme résulte en un développement de zones à faible perméabilité comblant la macroporosité, augmentant la tortuosité et diminuant le rayon hydraulique effectif à l'échelle de l'échantillon.

Décrivant en détail ce mécanisme couplé pauvrement examiné, de par qui la perméabilité k diminue pendant qu'une dissolution seule se produit, ce travail demeure un intérêt majeur pour la communauté scientifique et devrait attirer l'attention pour la modélisation de ces processus complexes.

Ce chapitre est présenté sous forme d'article soumis à *Geophysical Research Letters* (AGU journal). La version exposée dans ce manuscrit correspond à celle révisée après le retour d'un premier *review* avec corrections majeures.

8.1. Permeability impairment of CO₂ storage carbonate reservoirs triggered by heterogeneous dissolution and particle migration.

Authors: Papa O. Mangane¹, Philippe Gouze¹, Linda Luquot¹

¹ Géosciences, UMR 5243, Université de Montpellier 2, CNRS, Montpellier, France.

Key points:

- A CO₂-rich brine core-flood experiment in calcite limestone is performed.
- The permeability decreases, while calcite dissolution occurs.
- A fraction of the macro-porosity is clogged by microporous material.

Abstract

A CO₂-rich brine core-flood experiment in calcite limestone for conditions representative of underground storage ($P = 12\text{MPa}$ and $T = 100^\circ\text{C}$) was performed in order to explore the dissolution mechanisms arising at moderate CO₂ partial pressure (0.3 MPa). An increase of the total porosity (ϕ_T) accompanied by a persistent permeability (k) decrease was measured. The mechanisms controlling this atypical anti-correlated $k - \phi_T$ relationship was investigated from the analysis of high-resolution X-ray micro-tomography images of the sample acquired before and after the experiment. All the evidences converges to the conclusion that the ubiquitous decrease of permeability measured during the 44 hours of dissolution is due to the clogging of a fraction of the macro-porosity by microporous material triggered by the rearrangement of the detached undissolved particles. This mechanism results in the development of low permeability zones bridging the macro-porosity.

INDEX TERMS: 5139 Physical Properties of Rocks: Transport properties; 5114 Physical Properties of Rocks: Permeability and porosity; 5112 Physical Properties of Rocks: Microstructure; 5194 Physical Properties of Rocks: Instruments and techniques; 6982 Radio sciences: Tomography and imaging.

8.1.1. Introduction

Scientists have proposed CO₂ geological storage (GCS) as a way to decrease the carbon emissions of industrial processes (i.e. fossil fuel combustion), following the experience acquired since nearly 40 years by the oil industry in CO₂ injection in reservoir for enhancing the extraction of crude oil. Among other issues related, for instance, to caprock integrity [Smith *et al.*, 2013], a main research subject concerns the change in reservoir flow dynamics (e.g. change in the rock permeability k) induced by the alteration of the pore structure during a CO₂ injection [Hoefner and Fogler, 1988; Steefel and Lasaga, 1990; Golfier *et al.*, 2002; Fredd and Fogler, 1998; Grigg and Svec, 2003]. The principal feature of CO₂ injection into geologic formation is the possible interactions between reactive fluid and the host rock; which led to trigger geochemical processes (dissolution/precipitation reactions) that depends on the rock composition and fabric, the brine composition and the thermodynamic and hydrodynamic conditions. Results of reactive transport experiments, performed in reservoir rock sample, [Luquot and Gouze, 2009; Grigg and Svec, 2003; Qajar *et al.*, 2010] demonstrated that a modification of the rock structure can either impair or improve the permeability value k , depending on the fluid-rock thermodynamical disequilibrium and flow

rate. Then, these mechanisms of pore structure alteration may largely control the injectivity, the pressure field dynamics and the CO₂ spreading and consequently are crucial for developing predictive modelling tools and reliable risk assessment. Detailed laboratory scale investigations of the geochemical processes controlling fluid-rock mass transfers critically contribute to understand the key features of the system dynamics and form the basis for the development of process-based models. However, application of reactive transport models to carbonate rock system is especially challenging, because they are hampered by the heterogeneous distribution of pores and reactive minerals as well as uncertainties in the effective kinetic rates of carbonate minerals in CO₂-rich waters [Carroll *et al.*, 2013].

Carbonate reservoirs contain more than half the world's oil and gas reserves. These reservoirs, when depleted, as well as deep-saline aquifers are envisaged targets for long-term GCS. GCS consists of injecting supercritical more-or-less-pure CO₂ into the formation porosity through boreholes. The progressive dissolution of CO₂ in the formation water (generally initially at thermodynamic equilibrium with the rock-forming minerals, e.g. calcite) leads to a decrease in pH and the dissolution of the carbonates species [see reviews in Plummer *et al.*, 1978 and Lasaga, 1981]. In the vicinity of the injection well, where disequilibrium is maximal, dissolution processes will lead to an increase in porosity and permeability [e.g. Egermann *et al.*, 2005]. For instance, Luquot and Gouze [2009] measured different porosity-permeability trends in the case of variable CO₂-enriched brine injection through the same oolitic carbonate that is used in the present letter. As a general rule, the increase of permeability is triggered by the increase of the hydraulic radius, the decrease of the flow path tortuosity and possibly the increase of the connectivity of the percolating network [Gouze and Luquot, 2011].

However, few recent publications mentioned atypical porosity-permeability relationships with transient negative correlations attributed to the displacement of particles [Qajar *et al.*, 2012]. The carbonate rocks are usually highly heterogeneous across a wide range of observation scales and formed by the aggregation of grains spanning a large range of sizes and degrees of induration as well as sparry calcite cement (or sparite). Cements can be dissolved faster than grains and then grains become free particles because the solid matrix cohesion relies on the cement [Noiriel *et al.*, 2009]. Accordingly, the origin of these flowing particles that can accumulate in the pore-throats may be link to the intrinsic variability of the rock-forming grain sizes that triggered differential dissolution rates.

Migration and deposition of particles in porous media has long been known to have a critical effect on its hydraulic properties and consequently on production and injection wells performance [Qajar *et al.*, 2012, Richards, 2010; Mays and Hunt, 2005; Bennion *et al.*, 1995; Sharma and Yortsos, 1987]. Different models have been proposed to evaluate the effect of particle redistribution on permeability using the concept of plugging (pore throat and rough or tortuous channels) and nonplugging pathways (large cross-sectional channels) [e.g. Gruesbeck and Collins, 1982; Civan and Nguyen, 2005]. Note that these models do not account for the detachment mechanism of the particles, due for instance to cement dissolution, but evaluate from macroscopic rules the particle displacement and accumulation. To the best of our knowledge, only indirect evidences, such as permeability impairment and particles displacement, have been published [Noiriel *et al.*, 2004; Qajar *et al.*, 2012].

Another issue concerns the parameters that control the occurrence of negative porosity-permeability, while the great majority of laboratory experiment dealing with carbonate dissolution displays positive correlations [Smith *et al.*, 2013]. The pore structure heterogeneity is often cited as a critical parameter controlling the permeability change during dissolution [Gouze and Luquot, 2011; Carroll *et al.*, 2013; Smith *et al.*, 2013], but we envisage that the

degree of under-saturation of the flowing solution should have a significant impact on the occurrence and the sustainability of the negative correlation between the porosity and the permeability in the course of dissolution. In this letter, we first present the result of a flow-through experiment using the same rock and procedure as *Luquot and Gouze [2009]*, but with a CO₂-rich brine displaying a lower partial pressure of CO₂ (P_{CO_2}); a negative correlation between the porosity and the permeability changes is measured. Then X-ray tomography is used to investigate the redistribution of mass within the rock sample and to conclude on its effect on the permeability decrease.

8.1.2. Methods and Results

8.1.2.1. Experimental Procedure

The experiment involved the injection of CO₂-enriched fluid through a cylindrical limestone core of 9 mm diameter (D) and 16 mm length (L). The reservoir rock is an oolitic calcite ($Ca_{0.99}Mg_{0.01}CO_3$) from the Mondeville formation of Middle Jurassic age (Paris Basin, France). The presence of Mg can be neglected in the mass balance calculation [*Luquot and Gouze, 2009*]. This carbonate sample is essentially composed of recrystallised ooliths, presenting a mean diameter of less than a few hundred μm . The rock displays two types of porosities that can be easily identified from standard microscope observations; the inter-granular porosity and the intra-granular porosity formed mainly by the oolitic rings (Figure 8.1).

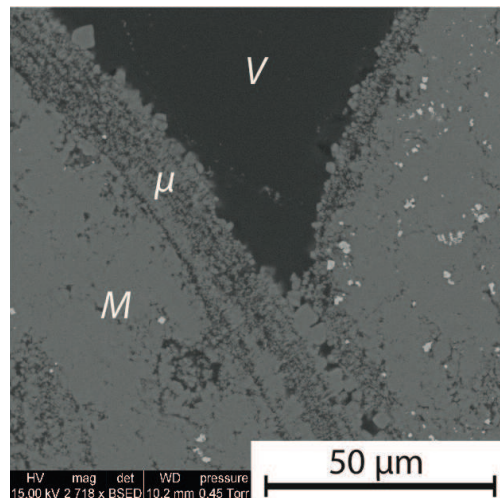


Figure 8.1: Figure 1 SEM images of the oolitic carbonate sample: labels V , μ and M denote the macro-porosity (the void phase), the micro porous phase (mainly the oolitic rings) and the solid matrix phase.

The total connected porosity of the sample before injection is 12.62 %. This measure was performed by measuring the weight of the sample when being dry (w_{dry}), saturated (w_{sat}) and immersed (w_{imm}), with a precision balance of 1 mg accuracy and water prepared to be at

$$\text{equilibrium with the mineral: } \phi = \frac{(w_{sat} - w_{dry})}{(w_{sat} - w_{imm})}.$$

The experiment was performed using a flow-through device, which was engineered to simulate the conditions expected during CO₂ injection in deep reservoirs. Fluid pressure and temperature were set to $P = 12$ MPa and $T = 100^\circ C$ respectively. The injected fluid is a

synthetic pore fluid (brine) of composition corresponding to the thermodynamic equilibrium with the rock ($C_{Ca} = 1.09 \times 10^{-2} \pm 0.05 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{Mg} = 1.708 \times 10^{-4} \pm 0.08 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{Na} = 0.966 \pm 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_{Cl} = 0.988 \pm 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 7.55), then enriched in CO₂ with a partial pressure of 0.3 MPa. The fluid composition and pressure corresponds to the conditions expected far away from the injection well where the CO₂ concentration is low due to the CO₂ consumption by the dissolution processes occurring along the flow path. Dissolution is expected to be the prevailing mass transfer mechanism because of the low value of pH (pH = 3.9) and negative value of the saturation index for calcite (SI = -3.72). A complete description of the equipment is given in *Luquot and Gouze [2009]* and is summarized in Figure 8.2. The experiment was performed with a constant flow rate of $Q = 1 \text{ mL.min}^{-1}$.

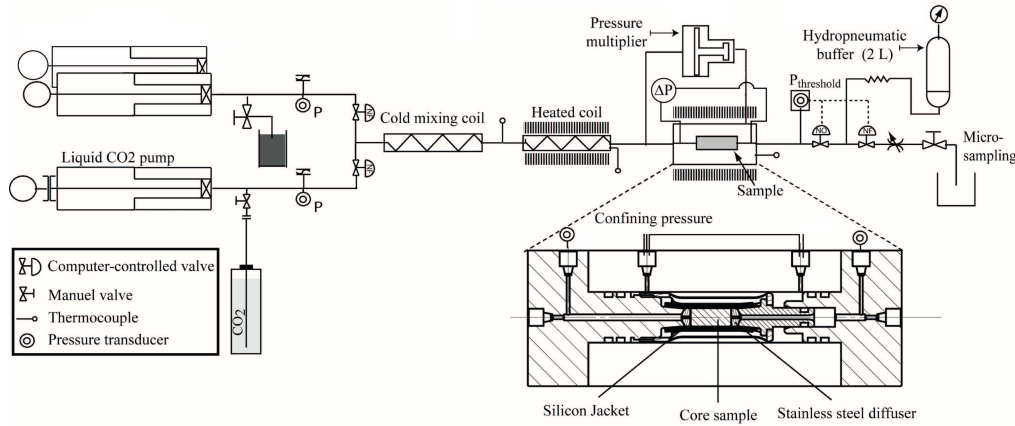


Figure 8.2: Diagram of the experimental setup. The ratio of the brine (room temperature) and liquid CO₂ (5°C) is controlled by computer-controlled piston pumps. The mixture is heated and injected into the core-sample. The latter is surrounded by a silicon jacket and fitted inside the percolation cell where both axial and radial confining pressures are applied. The computer-controlled valves and the hydro-pneumatic back-pressure system forces the desired pressure in the circuit with fluctuations less than 2%.

8.1.2.2. Monitoring changes in porosity and permeability

The permeability $k(t)$ of the limestone during the CO₂ brine injection was calculated from the monitored pressure drop $\Delta P(t)$ across the rock sample, according to Darcy's law: $k(t) = \mu \times L \times Q \times (S \times \Delta P(t))^{-1}$, where L is the length of the sample, S is the cross-sectional area, μ is the dynamic viscosity of the fluid.

The outlet fluid was regularly sampled and analysed for Ca concentrations using ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). The porosity change with time was calculated from mass balance between the inlet and the outlet chemical composition: $\partial \phi(t) / \partial t = \nu Q \Delta C_{Ca}(t) / V$, where ν is the calcite molar volume ($3.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔC_{Ca} denotes the difference of calcium concentration between the outlet ($C_{Ca|out}$) and the inlet ($C_{Ca|in}$) and V is the volume of the sample (i.e. $V = \pi L D^2 / 4$). Accordingly, the porosity is

$$\phi(t) = \phi(0) + \int_{t'=0}^t dt' \partial \phi(t') / \partial t' = \phi(0) + \nu Q V^{-1} \int_{t'=0}^t dt' \Delta C_{Ca}(t'), \quad (1)$$

where $\phi(0)$ denotes the porosity before the experiment (i.e. 12.62%). The time-resolved porosity and permeability in the course of the flow-through experiment are given in Figure 8.3a and 8.3b respectively. Porosity increased with time, whereas the permeability decreased.

This enhancement of the porosity with time denotes the occurrence of dissolution processes as expected from the negative value of the saturation index of the inlet brine $\Omega_{cal}|_{in}$. The one of the outlet fluid is also estimated negative ($\Omega_{cal}|_{out} = -3.69$). We note (Figure 8.3a) that the concentration of calcium in the effluent $C_{Ca}|_{out}$ was higher than the injected brine $C_{Ca}|_{in}$, which confirms the removal of calcium from the sample. Conversely, the values of $C_{Ca}|_{out}$ was much lower than the equilibrium value indicating that dissolution proceeds far from equilibrium.

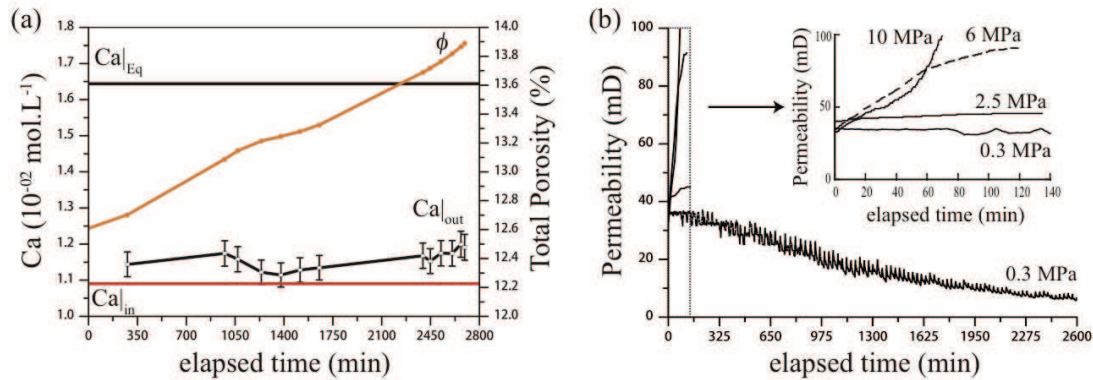


Figure 8.3: (a) Calcium concentration of the outlet fluid $C_{Ca}(t)|_{out}$ and sampled-average porosity $\phi(t)$ versus time. (b) Permeability versus time $k(t)$ for the present study ($pCO_2 = 0.3 \text{ MPa}$) together with the values reported in *Luquot and Gouze* [2009] for $P_{CO_2} = 10, 6$ and 2.5 MPa

8.1.2.3. X-ray Micro-tomography

High resolution X-ray micro-tomography (XRMT) of the sample was performed before and after the experiment, in order to investigate the changes in the micro-structure triggered by the dissolution processes. XRMT images were acquired at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France, using the ID19 beam line (<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/BeamlineDescription>). The voxel volume of the images was $5.06^3 \mu\text{m}^3$. The principle of XRMT is based on the 3D computed reconstruction of an object partially absorbent to X-rays, using a set of 2D radiographs acquired at different angular positions (from 0 to 180 degrees). A total of 1999 radiographs were recorded at 0.09° angle interval, using an exposure time of 0.3 s. For each radiograph, the monochromatic X-ray beam passes through the sample and then reaches the scintillator, which converts it into visible light recorded by a high-speed digital CCD camera (2048×2048 pixels). For a given energy of the incident X-ray beam (here 61 keV), the attenuation depends on the chemical composition of the rock, specifically the atomic number of its components and their mass fraction per volume (i.e. the density). In mono-mineral porous rocks such as the sample studied here, X-ray attenuation maps the distribution of the pores and the mineral (i.e. calcite).

▪ Identification of the different types of porosity

A three-phases image segmentation algorithm, based on the growing phase method [*Spirkovska*, 1993], was used to determine the 3 distinguishable components of the rock: 1) the inter-granular porosity formed by voxels of the lowest X-ray adsorption denoting void, 2) the microporous phase containing voxels encompassing calcite and pores of size smaller than

the pixel size, and 3) the solid matrix phase, which presents the highest X-ray adsorption. The segmentation is a crucial step of the data processing because it determines the porosity and the geometry of the individualized phase interfaces. Usually the segmentation is based on the X-ray adsorption histogram only, but this does not guarantee that the structure and the porosity are appropriately identified. Here the four input parameters required for the three-phase segmentation of the image acquired before the injection were sequentially optimized in order to minimize the difference between the measured total connected porosity and that computed from the segmented image. Similar approach was applied for the post-dissolution image using the value of porosity given by equation 1.

The total connected porosity is $\phi_T = \xi_V + (\xi_\mu \times \phi_\mu)$, where ξ_V denotes the volume fraction of the void phase or namely the macro-porosity and ϕ_μ and ξ_μ denote the intrinsic porosity and the volume fraction of the microporous phase, respectively. Accordingly, one can define the sample micro-porosity as $\phi_m = \xi_\mu \times \phi_\mu$. Ever since the grey-scale values corresponding to the solid and void have been determined (noted θ_s and θ_v , respectively), the grey scale-value of a voxel belonging the microporous phase (θ_μ) is linearly related to the subresolution porosity ϕ_μ within that voxel: $\phi_\mu = (\theta_s - \theta_\mu) / (\theta_s - \theta_v)$.

The sample porosity ϕ_T computed from the XRMT images was 12.65% before the flow-through experiment, while the corresponding measured value $\phi(0)$ was 12.62%. After the dissolution the computed porosity was 13.90%, while $\phi(f)$ was 13.89%. The relative increase of porosity due to the calcite dissolution during the experiment was then of about 10%.

In the following discussion, the segmented images will be used to calculate the spatial distribution of the phase volume ratio and subsequently assess the mass redistribution along the flow path.

▪ Phase volume fraction changes

The profiles (along the direction of the flow) of the volume fraction for each phase calculated before and after the experiment are reported in Figure 8.4. The main features are the overall increase of the microporous phase ξ_μ ($\Delta\xi_\mu = \xi_\mu(t^{(f)}) - \xi_\mu(t^{(0)}) = 0.079$) while the volume fraction of the solid matrix phase ξ_M decrease ($\Delta\xi_M = -0.081$), with a minor increase in the macro-porosity ($\Delta\xi_V = 0.002$). This indicates that the main process is the alteration of the solid matrix into a microporous phase by dissolution of the inter-grain calcite cement. More instructive information can be retrieved from the profiles expressed in term of $\Delta\phi_T(z)$, $\Delta\phi_\mu(z)$, $\Delta\xi_V(z)$, $\Delta\xi_\mu(z)$ and $\Delta\xi_M(z)$, given in Figure 8.5. The mass transfer appears to be higher at the inlet denoting a higher dissolution. This feature is evidently linked to the progressive decrease of the fluid disequilibrium while flowing deeper in the sample. The bulk porosity ϕ_T of the limestone core increases at all depths ($\Delta\phi_T > 0$) along the direction of flow except at the bottom of the sample where it is significantly reduced, i.e. $\Delta\phi_T < 0$ (Figure 8.5a). Obviously, a decrease of porosity cannot be explained by dissolution processes but rather indicates mass transfers of solid (particles) triggered by the fluid flow. Moreover, Figure 8.5b shows that $\Delta\xi_M(z)$ and $\Delta\xi_\mu(z)$ profiles are almost symmetric while $\Delta\xi_V(z)$ oscillates between positive and negative values with a value of the correlation length of about half the length of the sample. The decrease of $\Delta\xi_V$ is about 6.6 % in the vicinity of the outlet. We recall here that the mass balance (Equation 1) is performed at the sample scale, so that no

constraint is imposed for the redistribution of the phase within the sample. Another significant result is that, the porosity of the microporous phase, ϕ_μ , is globally reduced ($\Delta\phi_\mu(z) < 0$, Figure 8.5a) while its volume ratio is enhanced due to the matrix dissolution ($\Delta\xi_\mu(z) > 0$). Probably, this reduction of ϕ_μ is due to the both the averaging of different stages of cement dissolution within the microporous volume and the local rearrangements of the freed grains. This apparent compaction (or densification) is slightly more pronounced in the vicinity of the inlet of the sample and do not correlate with $\Delta\xi_\mu$.

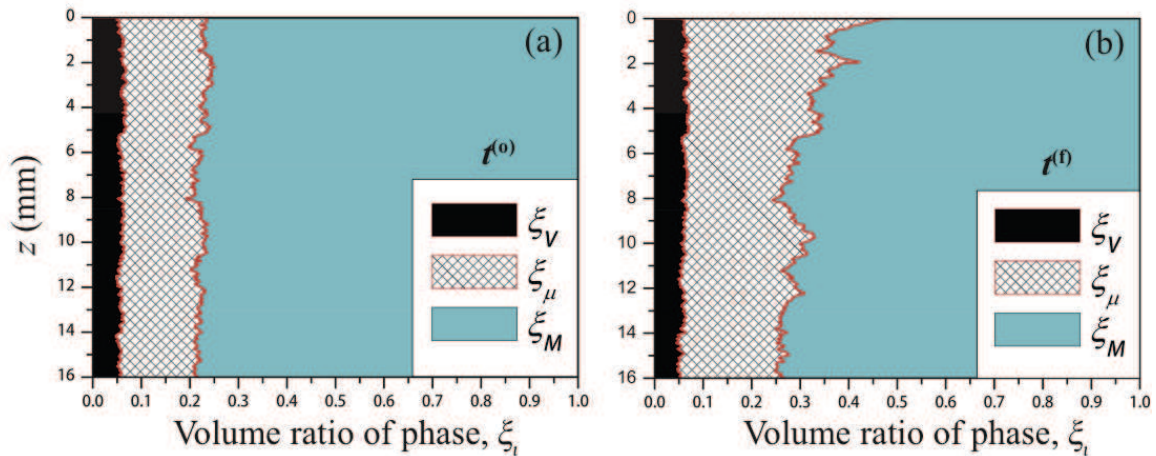


Figure 8.4: Volume fraction of the three identified phases constituting the rock versus the distance z from the injection before ($t = t^{(0)}$) and after ($t = t^{(t)}$) de dissolution experiment.

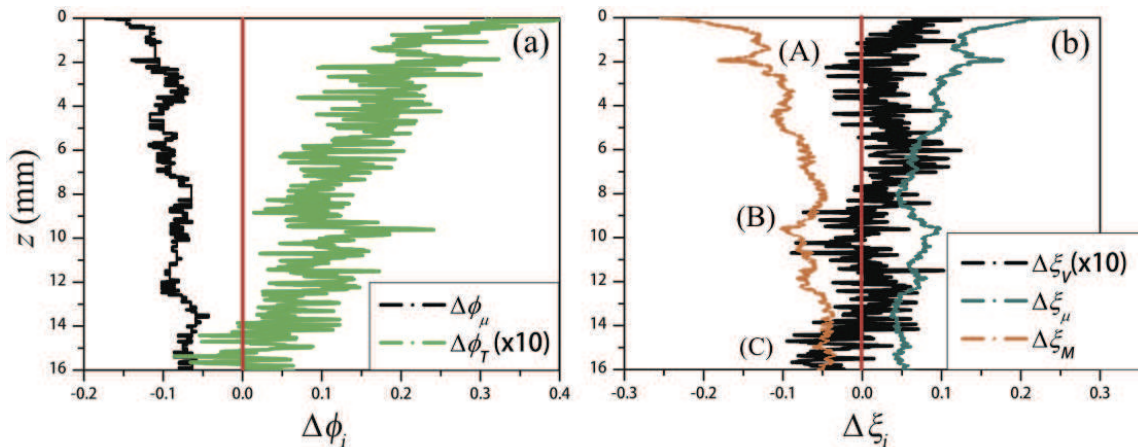


Figure 8.5: Profiles of (a) the total porosity, $\Delta\phi_T$, and the micro-porous phase intrinsic porosity, $\Delta\phi_\mu$ and (b) volume ratio change $\Delta\xi_V$, $\Delta\xi_\mu$, $\Delta\xi_M$ ($z = 0$ denotes the sample inlet).

8.1.3. Discussion and Conclusions

The change of permeability in the course of CO_2 injection in carbonate reservoir is a major issue because of the high reactivity of these environments at low pH. The formation of preferential paths and the resulting permeability increase such as experimented by *Luquot and Gouze* [2009] (see Figure 8.3b), who investigated the mechanisms of dissolution at high pCO_2 expected in the vicinity of the injection well, are viewed as favoring both the pressure dissipation and the spreading and mixing of the CO_2 . However, the present results of the core-

flood experiment performed in the same conditions of dissolution but with lower $p\text{CO}_2$ showed significant clogging of the macro-pores and permeability decrease.

The analysis of the XRMT images shows that the dominant mechanism is the dissolution of the microcrystalline cement triggering the decohesion of the rock matrix and then the formation of a microporous material (Figure 8.5b). This leads to the formation of a continuous layer of micro-porosity (Figure 8.6) at the interface between the macro pores and the solid matrix phase, whereas both these phases were mostly in contact before the experiment.

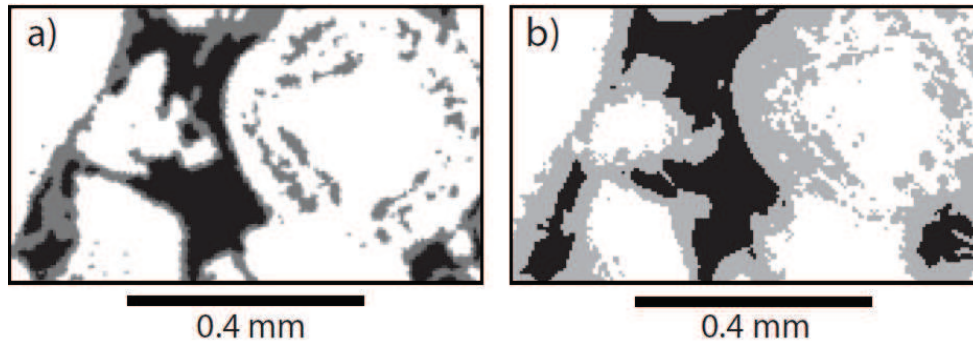


Figure 8.6: Cross-section of the 3D XRMT image of the rock sample (a) before and (b) after the dissolution experiment displaying the formation of the microporous phase (grey pixels) resulting from the alteration of the solid matrix (white pixels). Black pixels denote the void (macro-porosity).

A cluster labeling algorithm [Hoshen and Kopelman, 1976] was used to determine if the different porosity phases (i.e. void, microporous and “void + microporous”) were forming a spanning cluster from the inlet to the outlet. Both the void phase and the micro-porous phase displayed a spanning cluster before the injection. Conversely, only the micro-porous phase and the union of the void and the micro-porous phases were percolating after the experiment, i.e. the macro-porosity did not form a spanning cluster anymore. Therefore, the permeability was closely controlled by the microporous phase at the end of the dissolution experiment. This observation cannot be explained by the exchange of volume from the matrix phase to the microporous phase only. Conversely, the spatial redistribution of a fraction of the particles forming the external layer of the microporous material is evidenced by the occurrence of negative values of $\Delta\xi_v$ that are observed around $z = 2$, $z = 9$ and $z = 15$ mm (noted A, B and C in figure 8.5b). A clear evidence of the displacement and accumulation of solid particles is given in Figure 8.7 that displays a 2D slice through 3D XRMT image of the rock sample in the vicinity of the outlet ($z = 15.2$ mm) where microporous material fills most of the macro-pores. At this location both variation of the void phase fraction $\Delta\xi_v$ and of the total porosity $\Delta\phi_r$ are negative. As the fluid sampling at the outlet was performed without filtering and the fluid samples were acidified before analysis, any particles dragged out from rock sample by the flow would strongly increase the calcium concentration of these fluid samples ($[Ca]_{out}$). Consequently, the fact that the outlet fluid concentration remains close to the inlet concentration (Figure 8.3a) indicates that the mass of particles transported out of the rock sample is quite small. We speculate that the displacement of the particles takes place on short distances and that this travelling distance probably decreases with the distance to the inlet because the dissolution capacity of the fluid decreases from the inlet to the outlet.

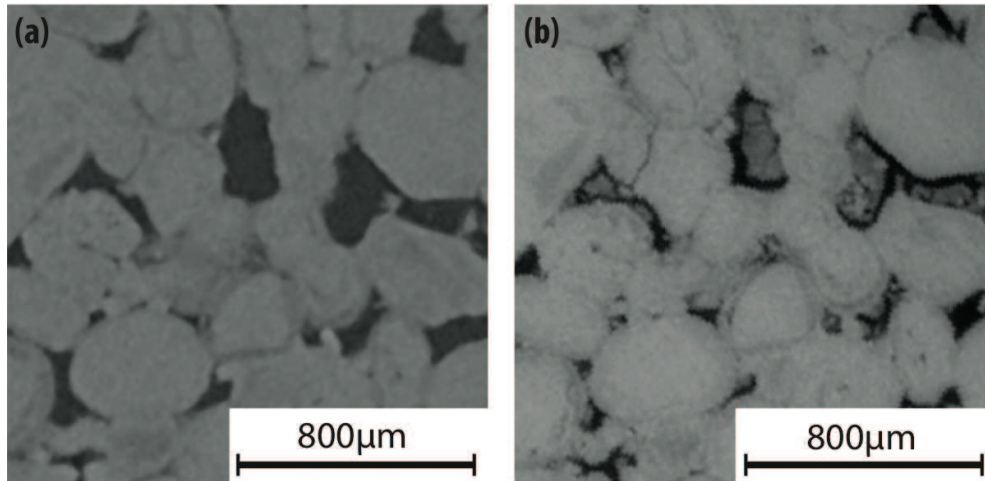


Figure 8.7: 2D slice through 3D XRMT image of the rock sample at $z = 15.2$ mm (a) before and (b) after the dissolution experiment displaying macro-pores filled with micro-porous material.

All the evidence converges to the conclusion that the ubiquitous decrease of permeability measured during the 44 hours of dissolution was due to the clogging of a fraction of the macro-porosity by microporous material (few μm -sized particles) triggered by the rearrangement of the detached undissolved grains (sub-micrometric to micrometric particles). This mechanism results in a noticeable increase of the permeability variability along the flow path. Specifically, the development of low permeability zones bridging the macro-porosity will control the overall permeability by increasing the tortuosity of the connected path and decreasing the sample-scale effective hydraulic radius. However, it is not possible to establish how long this dissolution regime displaying permeability decrease will persist, because of the relative short duration of the experiment. Gathering all the information given by this experiment compared to the results presented by *Luquot and Gouze* [2009], we conjecture that the occurrence of permeability decrease due particle accumulation dependent on the capacity of the fluid to dissolve these particles over distances of the order of magnitude of half the throat-to-throat distances, i.e. about 200 to 400 μm at the beginning of the experiment.

The implication in term of injectivity is twofold. For constant pressure injection, the injected rate will be substantially decreased impairing the operation efficiency. Conversely, the increase of pore pressure produced in the case of constant rate injection may induce stress gradient possibly detrimental for the reservoir integrity.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the two anonymous reviewers for their insightful comments and suggestions. This work has been supported by the French National Research Center (CNRS) and the EU funded project PANACEA (UE-7thFP - ENERGY 282900).

REFERENCES

- Bennion, D. B., F. B. Thomas, D. W. Bennion, and R. F. Bietz (1995), Mechanisms of formation damage and permeability impairment associated with the drilling, completion and production of low API gravity oil reservoirs, *paper presented at SPE International Heavy Oil Symposium*.
- Carroll, S., Y. Hao., M. Smith, and Y. Sholokhova (2013), Development of scaling parameters to describe CO_2 -rock interactions within Weyburn-Midale carbonate flow units, *Int. J. Greenhouse Gas Control*.
- Civan, F., and V. Nguyen (2005), Modeling particle migration and deposition in porous media by parallel pathways with exchange, in *Handbook of porous media*, Chapter 11, edited by K. Vafai, pp. 457-484, Boca Raton, FL, CRC Press.

- Egermann, P., B. Bazin, and O. Vizika (2005), An experimental investigation of reaction-transport phenomena during CO₂ injection, SPE 93674, *SPE Middle East Oil Show, Proceedings: Society of Petroleum Engineers*.
- Fredd, C. N., and H. S. Fogler (1998), Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media, *AIChE Journal*, 44(9), pp. 1933-1949.
- Golfier, F., C. Zarcone, B. Bazin, R. Lenormand, D. Lasseux, and M. Quintard (2002), On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium, *Journal of fluid Mechanics*, 457(213), C254.
- Gouze, P., and L. Luquot (2011), X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution, *Journal of contaminant hydrology*, 120, pp. 45-55.
- Grigg, R. B., and R. K. Svec (2003), Co-injected CO₂-brine interactions with Indiana limestone, *paper presented at the 2003 Symposium of The Society of Core Analysts*.
- Gruesbeck, C., and R. Collins (1982), Entrainment and deposition of fine particles in porous media, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 22(6), pp. 847-856.
- Hoefner, M., and H. S. Fogler (1988), Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media, *AIChE Journal*, 34(1), pp. 45-54.
- Hoshen, J., and R. Kopelman (1976), Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Physical Review B*, 14(8), 3438.
- Luquot, L., and P. Gouze (2009), Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks, *Chemical Geology*, 265(1), pp. 148-159.
- Mays, D. C., and J. R. Hunt (2005), Hydrodynamic aspects of particle clogging in porous media, *Environmental science & technology*, 39(2), pp. 577-584.
- Noiriel, C., P. Gouze and D. Bernard (2004), Investigation of porosity and permeability in relation with microstructure changes during limestone dissolution. *Geophysical Research Letters*, 31(24), L24603, doi : 10.1029/2004GL021572.
- Pokrovsky, O. S., S. V. Golubev, J. Schott, and A. Castillo (2009), Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150° C and 1 to 55 atm CO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins, *Chemical geology*, 265(1), pp. 20-32.
- Qajar, J., N. Francois, and C. Arns (2012), Micro-tomographic characterization of dissolution-induced local porosity changes including fines migration in carbonate rock, *paper presented at SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*.
- Richards, T. (2010), Particle clogging in porous media, SKB TR-10-22, *Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden*.
- Sharma, M. M., and Y. C. Yortsos (1987), Fines migration in Porous Media, *AIChE Journal*, 33(10), pp. 1654-1662.
- Smith, M. M., Y. Sholokhova., Y. Hao, and S. A. Carroll (2012), Evaporite caprock integrity: An experimental study of reactive mineralogy and pore-scale heterogeneity during brine-CO₂ exposure. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 262-268.
- Spirkovska, L. (1993), A summary of image segmentation Techniques, *NASA Technical Memorandum*, 104022, *California, USA*.
- Steefel, C. I., and A. Lasaga (1990), Evolution of dissolution patterns, *Chemical Modeling in Aqueous Systems II*, 416, pp. 212-225

Chapitre 9

Migration de particules dans les roches carbonatées induite par dissolution : évolution bimodale de k

L'expérience de percolation de CO_2 présentée au chapitre précédent montrait une diminution persistante de la perméabilité k du carbonate de Mondeville (bassin de Paris) ; alors que l'espace porale s'élargissait par dissolution. Cette détérioration de la dynamique d'écoulement de la roche était attribuée à une migration de particules induite par dissolution. Détachées par dissolution, les particules étaient transportées suivant la direction de l'écoulement, probablement sur de courtes distances, et déposées par la suite, en fonction de leur taille et de celle des restrictions de pores (*pore throat*). Elles formaient ainsi un agrégat de particules dans la macroporosité, résultant en une augmentation de la tortuosité, une diminution de la connectivité et du rayon hydraulique, et donc la perméabilité. Figure 8.7 montre des évidences de cette accumulation de particules dans l'espace porale (*pore clogging*). On rappelle que l'écoulement du fluide très sous saturé (e.g. brine enrichie en CO_2) demeure continu à travers l'échantillon de roche lors de nos expériences de percolation. Ainsi, toutes les particules aussi bien celles qui sont en phase de transport que celles déposées dans l'espace porale continueront de se dissoudre: la diminution de la perméabilité n'est probablement qu'un phénomène transitoire et une augmentation de la perméabilité peut être attendue à la suite de la diminution par pore clogging. Zinsmeister et al., 2012 ont observé une évolution cyclique de la perméabilité k avec des phases successives d'augmentation et de diminution suite à des traitements d'acides retardés (RAT, retarded acid treatments) à travers des échantillons de carbonate. Ils ont observé une augmentation de la proportion de *micropore throat* et un élargissement de la distribution des *macropores throats*, ce qui suggère une augmentation de k . Des évidences de l'existence de particules sortantes sont aussi observées ; des particules qui varient en diamètres de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres (taille des macropores throat). La diminution de k est attribuée à du pore clogging : cycle *pore clogging-pore declogging*. Qajar et al., 2012, lors d'une expérience de percolation réactive (acidification) à travers un échantillon de carbonate, ont aussi indiqué une évolution bimodale de k comprenant une diminution précoce en début d'expérience (attribuée à une accumulation de particules au niveau des pores throat – *pore throat clogging*) suivie par une augmentation régulière attribuée à la dissolution de l'échantillon.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de deux expériences de percolation de CO_2 (appelées ici MDV_8 et MDV_{10}), dans les conditions *in situ* du stockage en profondeur, performées à travers le carbonate du bassin de Paris (section 5.2.1). Lors des expériences, une augmentation de la porosité (ϕ_T) accompagnée d'une évolution bimodale de la perméabilité k (e.g. diminution suivi d'une augmentation) était mesurée. Comparé à l'expérience présentée dans le chapitre 8, ici seule la tomographie haute résolution à rayons X (MTRX) avant injection a été réalisée, ce qui ne nous permet pas d'explorer les mécanismes contrôlant ce comportement dynamique de réservoir. Néanmoins, en se basant sur les résultats développés dans le chapitre 9 et ceux de Zinsmeister et al., 2012, on peut proposer une description schématique de ces mécanismes. De plus, on verra ci dessous, que l'analyse chimique des fluides de sortie peut s'avérer être un bon marqueur de migration de particules produit durant l'expérience.

9.1. Procédure expérimentale

Les deux expériences, MDV_8 et MDV_{10} , consistaient à l'injection de fluide enrichi en CO_2 à travers une carotte cylindrique de calcaire de 9mm de diamètre (D) et 18 mm de long (L), figure 9.1 a, b. La roche réservoir utilisée lors de ces expériences correspond à celle de la formation de Mondeville (bassin de Paris, section 5.2.1). La porosité connectée total de l'échantillon impliqué dans MDV_8 et celle dans MDV_{10} , mesurée à par la méthode de la triple pesée (box 5.2), sont respectivement de 15% et 10.32%.

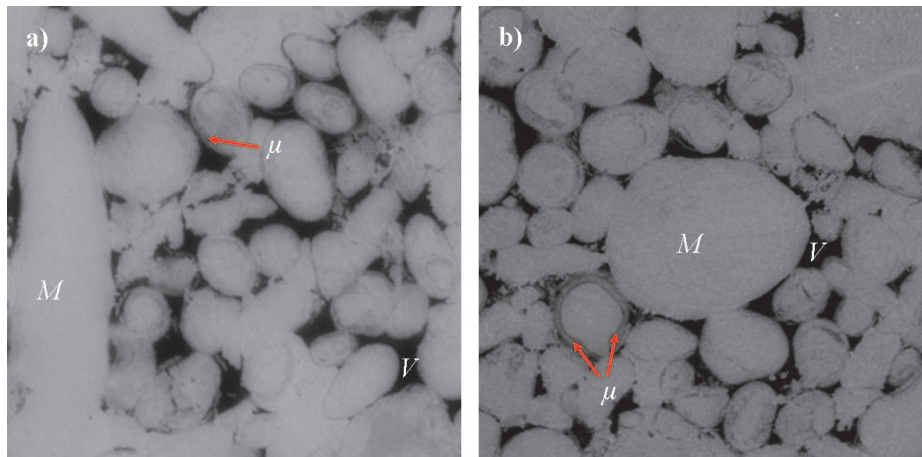


Figure 9.1. Image micro tomographique à rayons X de l'échantillon impliqué dans MDV_8 (a) et celle dans MDV_{10} . Les étiquettes V , μ et M indiquent respectivement la macro porosité (la phase vide), la microporosité (principalement les ceintures oolitiques) et la phase solide matricielle.

MDV_8 et MDV_{10} ont été réalisées à 12 MPa de pression de fluide et à $100^\circ C$ de température, en utilisant le dispositif expérimental ICARE 1 décrit à la section 5.1. Les deux fluides injectés sont des saumures synthétiques en équilibre thermodynamique avec la roche correspondante (MDV_8 et MDV_{10}) enrichies en CO_2 avec une pression partielle de CO_2 de 0.645 MPa pour MDV_8 et 0.3 MPa pour MDV_{10} . La composition chimique des fluides impliqués dans MDV_8 et dans MDV_{10} avant l'enrichissement en CO_2 est respectivement donnée dans les tableaux 9.1 et 9.2. Comme pour l'expérience présentée dans le chapitre 8, la composition ainsi que la pression de fluides qui sont impliquées lors des deux expériences correspondent à des conditions attendues très loin du puit d'injection où le volume de CO_2 dissout dans l'eau de formation est faible.

Saumure- MDV_8 -avant enrichissement en CO_2				
$C_{Ca} \pm 0.05 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	$C_{Mg} \pm 0.08 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	$C_{Na} \pm 0.05$ mol.L ⁻¹	$C_{Cl} \pm 0.05$ mol.L ⁻¹	pH
1.13×10^{-02}	1.85×10^{-04}	0.96	0.94	7.46

Table 9.1: Composition du fluide en équilibre thermodynamique avec la roche impliquée dans MDV_8

Brine- MDV_{10} -before enrichment in CO_2				
$C_{Ca} \pm 0.05 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	$C_{Mg} \pm 0.08 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	$C_{Na} \pm 0.05$ mol.L ⁻¹	$C_{Cl} \pm 0.05$ mol.L ⁻¹	pH
0.98×10^{-02}	3.05×10^{-04}	0.94	0.95	7.01

Table 9.2: Composition du fluide en équilibre thermodynamique avec la roche impliquée dans MDV_{10}

Après enrichissement en CO_2 , les saumures synthétiques impliquées dans MDV_8 et MDV_{10} détiennent une faible valeur de pH respectivement estimée à 3.73 et 3.9, et ont une valeur négative d'indice de saturation vis-à-vis de la calcite Ω_{cal} respectivement estimée (utilisant PHREEQC, box 5.1) à -3.67 et -3.73. En conséquence, le mécanisme de transfert de masse dominant attendue pour les deux expériences est la dissolution de minéraux carbonatés. MDV_8 et MDV_{10} étaient performées avec un débit d'écoulement Q constant, respectivement égal à 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($10^{-08} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) et 0.2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0.33 \times 10^{-08} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Ainsi, la vitesse d'écoulement moyenne \bar{u} impliquée dans MDV_8 et MDV_{10} demeure respectivement égale à $\approx 1 \times 10^{-03} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $0.5 \times 10^{-03} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$:

$$\bar{u} = QL / \bar{\phi}V \quad (9.1)$$

L (m) et V (m^3) sont respectivement la longueur et le volume de l'échantillon, $\bar{\phi}$ la porosité connectée. Ainsi, si on considère que la vitesse de réaction moyenne \bar{v} (s^{-1}) dépend que de la pression partielle de CO_2 (P_{CO_2}), le nombre de *Damköhler* décrit dans la section 3.4 ($Da = \frac{\bar{v}}{\bar{u}}$) reste similaire pour les deux expériences, ce qui signifie que la réactivité des fluides impliquée dans MDV_8 et MDV_{10} vis-à-vis des minéraux carbonatés est le même.

9.2. Résultats

Figure 9.3 et 9.4 rapportent respectivement la concentration de calcium dans les fluides de sorties $C_{Ca}|_{out}$ en fonction du temps durant MDV_8 et MDV_{10} . On note que pour les deux expériences $C_{Ca}|_{out}$ est plus élevée que la concentration de calcium du fluide injecté $C_{Ca}|_{in}$, ce qui indique une dissolution comme escompté à partir des valeurs négatives de Ω_{cal} (i.e. -3.67 pour MDV_8 et -3.73 pour MDV_{10}) de la saumure d'entrée. En conséquence, on observe que la porosité des deux carottes de calcaire augmente avec le temps (voir équation 5.2 et 5.3 pour le calcul de $\phi(t)$) dû à l'occurrence de processus de dissolution. L'augmentation relative de la porosité est ainsi de 5.24% pour MDV_8 et 13.84% pour MDV_{10} . La valeur de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite des fluides de sortie estimée avec PHREEQC demeure aussi négative (i.e. -3.68 pour MDV_8 et -3.7 pour MDV_{10}) montrant que de la dissolution s'est aussi produite en sortie d'échantillon, là où le potentiel réactif du fluide injecté est moindre. Bien évidemment, ces valeurs Ω_{cal} des fluides de sortie sont variables mais reste toujours négatives concernant les deux expériences. Pour MDV_{10} , on constate que toutes les valeurs de $C_{Ca}|_{out}$ sont plus basses que celle de la concentration de calcium à l'équilibre $C_{Ca}|_{Eq}$ (figure 9.3), cependant on peut noter que $C_{Ca}|_{out}$ en fin d'expérience reste proche de $C_{Ca}|_{Eq}$. Inversement, les valeurs de $C_{Ca}|_{out}$ impliquées dans MDV_8 sont soit proches soit supérieures à $C_{Ca}|_{Eq}$ en fin d'expérience (à $t = 19, 24, 25$ et 30H , ce qui demeure incohérent dans un contexte de dissolution et sera discuté ultérieurement.

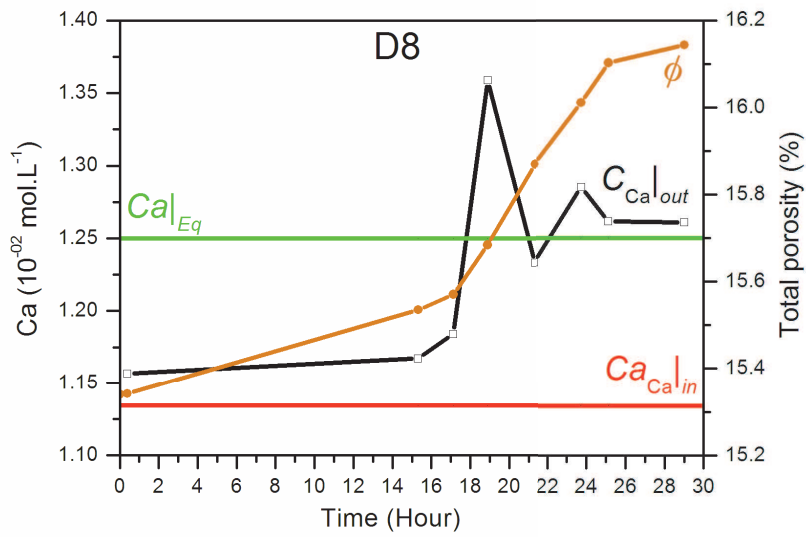


Figure 9.3: Concentration de calcium des fluides de sortie $C_{Ca}(t)|_{out}$ et la porosité moyenne en fonction du temps pour MDV_8 .

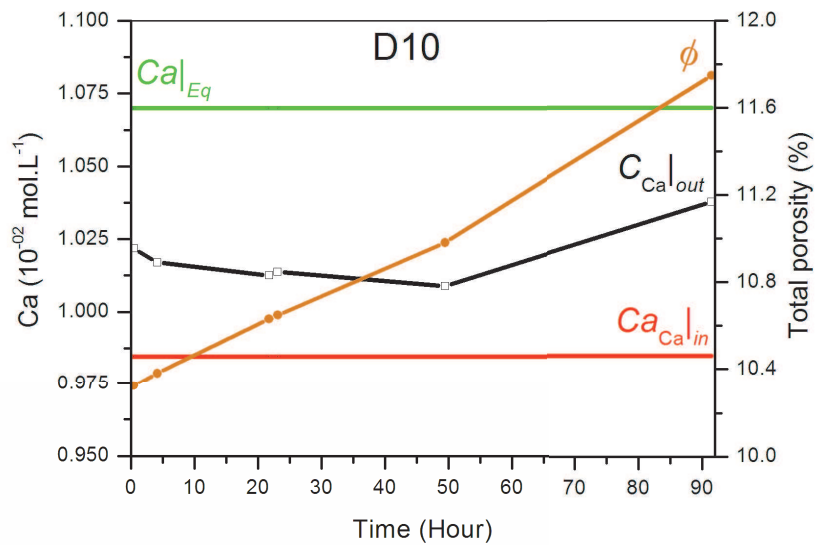


Figure 9.4: Concentration de calcium des fluides de sortie $C_{Ca}(t)|_{out}$ et la porosité moyenne en fonction du temps pour MDV_{10} .

Le changement de la porosité en fonction du temps $k(t)$ (voir section 5.2.4) pour MDV_8 et MDV_{10} est rapporté à la figure 9.5 et 9.6. Pour les deux expériences, la perméabilité k présente une évolution bimodale avec une diminution précoce et persistante suivie par une augmentation abrupte.

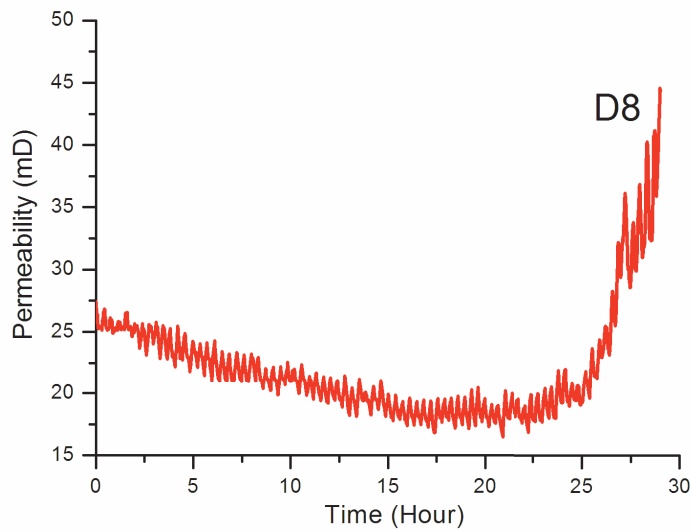


Figure 9.5: Perméabilité en fonction du temps pour MDV₈ ($P_{CO_2} = 0.645$ MPa)

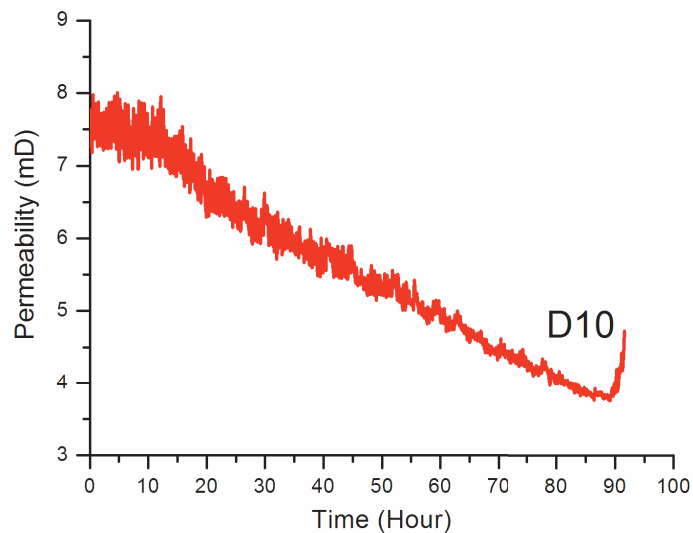


Figure 9.6: Perméabilité en fonction du temps pour MDV₁₀ ($P_{CO_2} = 0.3$ MPa)

9.3. DISCUSSIONS AND CONCLUSIONS

D'après l'étude présentée dans le chapitre 8, la perméabilité d'un réservoir carbonaté peut être détériorée lors d'une injection de CO₂, ce qui peut impacter de façon significative l'injectivité et ainsi le champ de pression dans le réservoir ce qui peut être préjudiciable à l'intégrité du réservoir (réactivation voire action de fracture). La diminution de la perméabilité, pendant que les pores sont élargis, était attribuée au clogging d'une fraction de l'espace porale par de fines particules détachées par dissolution. L'accumulation de ces particules (de quelques μm de taille) dans les pores conduisait au développement de zones à faible perméabilité qui contrôleront l'ensemble de la perméabilité en augmentant la tortuosité des réseaux de pores connectés et en diminuant le rayon hydraulique effectif.

Cependant dans les études présentées ici, la relation atypique $k - \phi$ (diminution de la perméabilité pendant que l'espace porale est élargie) est inversée à la fin des expériences en cohérente avec les relations $k - \phi$ trouvées dans un contexte de forte dissolution (Gouze et Luquot 2001).

Selon la valeur négative de Ω_{cal} du fluide injecté et des fluides de sortie, la diminution de la perméabilité observée lors de MDV_8 et MDV_{10} ne peut pas être attribuée à de la précipitation calcite (i.e. le seul processus géochimique qui s'est produit lors de ces expériences demeure de la dissolution). Ainsi, la décroissance de k décrite ici est manifestement due à un possible clogging d'une fraction des pores par de matériel microporeux comme décrit dans le chapitre 8. Cependant, comme la MTRX des échantillons de roches n'a pas été faite, aucune preuve de ce phénomène n'est possible. Néanmoins, les valeurs de $C_{Ca}|_{out}$, particulièrement de celles impliquées dans MDV_8 , attestent l'existence de particules sortantes. En effet, comme l'échantillonnage des fluides à la sortie est réalisé sans filtrage et que les échantillons de fluide sont acidifiés avant analyse, toute particule traînée en dehors de l'échantillon par l'écoulement augmente fortement $C_{Ca}|_{out}$. Ceci est reflété par les relativement fortes valeurs de $C_{Ca}|_{out}$ observées durant MDV_8 (figure 9.3) comparées à $C_{Ca}|_{Eq}$. Les valeurs de $C_{Ca}|_{out}$ impliquées dans MDV_8 et MDV_{10} qui sont proches de la valeur $C_{Ca}|_{Eq}$ indiquent aussi l'existence de particules sortantes. Ainsi, durant les deux expériences on ne peut pas exclure que des particules mobilisées obstruent certaines restrictions de pore (*pore throat clogging*), ce qui diminuera la perméabilité.

Dans le chapitre 8, les processus de pore clogging et la diminution de la perméabilité comme résultante, bien qu'ils étaient persistants (figure 8.3 b), ne pouvait pas être considérés comme durable du fait de la courte durée de l'expérience (e.g. 44 H): il n'était pas possible d'établir la durée de la persistance de ce régime de dissolution exposant la diminution de la perméabilité. Cependant, MDV_{10} est ici réalisée à des conditions thermodynamiques avec une pression partielle de CO_2 ($P_{CO_2} = 0.3\text{MPa}$) similaires que celles de l'expérience faites dans le chapitre 8, mais plus longue (e.g. ~ 94 H). La diminution de la perméabilité s'est produite tôt et a persistée pendant ~ 89 H (environ deux fois la durée de l'expérience présentée dans le chapitre 8) avant d'être inversée (e.g. augmentation of k).

Ce résultat présenté ici (précoce diminution de k suivi par une augmentation tardive) était précédemment obtenu par Qajar et al., 2012, lors d'expérience de percolation de fluide réactif à travers un échantillon de roche carbonatée similaire au notre. L'augmentation tardive de la perméabilité était attribuée à la dissolution de grain et au *pore declogging* ainsi accompagné de l'augmentation de la connectivité des pores. En effet, l'écoulement du fluide réactif demeure continu lors des expériences réalisées, ainsi toute particule obstruant un pore throat (clogging car la taille de la particule est supérieure que celle du pore throat) continuera à se dissoudre conduisant à la diminution continue de sa taille. Et si sa taille devient faible comparé à celle du pore throat, la particule traversera la restriction du pore (*pore throat declogging*) et sera transportée, ce qui conduira à l'amélioration de la perméabilité k . Pour les deux expériences, regardant l'évolution de k et $C_{Ca}|_{out}$ avec le temps (figure 9.7), on observe que l'étape où la perméabilité augmente coïncide avec des valeurs de $C_{Ca}|_{out}$ relativement élevées que la valeur de $C_{Ca}|_{Eq}$ (MDV_8) ou proches (MDV_8 et MDV_{10}). En d'autres termes, ça coïncide avec le moment où des particules traversaient les pores et étaient traînées en dehors de l'échantillon de roche.

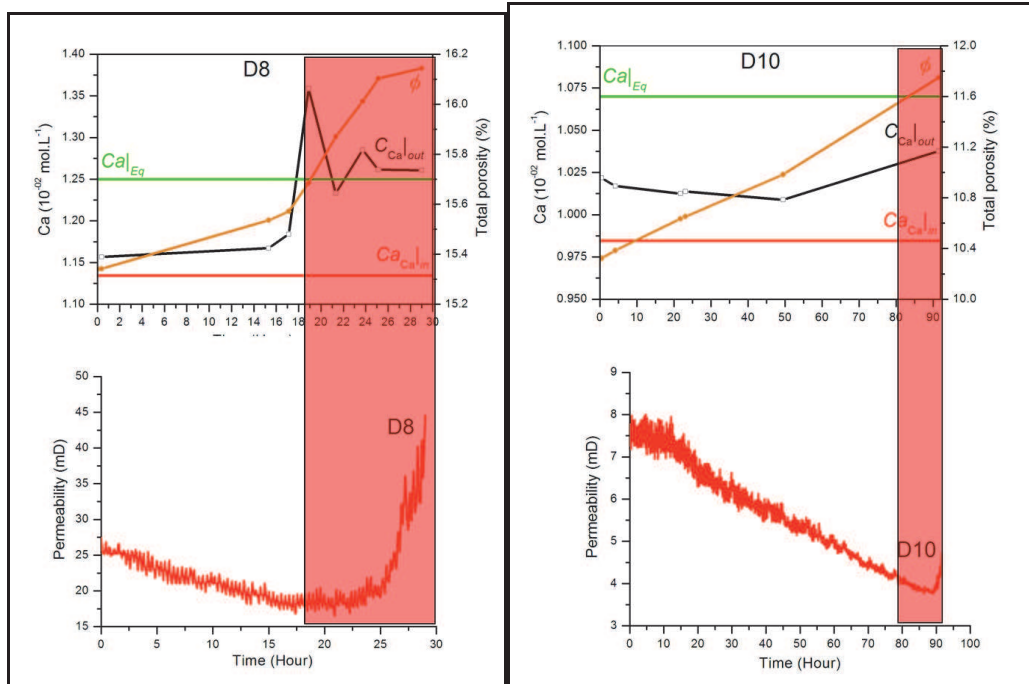


Figure 9.7: Perméabilité en fonction du temps $k(t)$ regardant $C_{Ca|out}$ avec le temps

Ainsi, cette désobstruction (*delogging*) permet d'exposer les restrictions des pores à l'écoulement du fluide réactif et la diminution de la résistance à l'écoulement (amélioration de la connectivité de l'espace poreux). Bien évidemment, ceci conduit à la dissolution des grains et à l'augmentation de l'ouverture des pores et ainsi à l'augmentation de la perméabilité.

Mécanismes d'évolution de la Perméabilité

Se référant au chapitre 8 et à celui-ci, l'évolution de la perméabilité durant le transport de l'eau de formation enrichie en CO_2 avec une faible P_{CO_2} (i.e. condition similaire à celle attendue loin du puit d'injection) dans un milieu poreux carbonaté peut être un processus compliqué. La dissolution minérale élargit l'espace poreux (i.e. pore throat), ce qui conduit à la diminution de la tortuosité des chemins d'écoulement, l'augmentation du rayon hydraulique et de la connectivité de chemin d'écoulement, et en conséquence la diminution de la résistance à l'écoulement de la roche réservoir (i.e. augmentation de la perméabilité k – Luquot et Gouze, 2009; Gouze et Luquot, 2011). Au même moment, de fines particules sont détachées par dissolution, transportées dans la direction d'écoulement. Ultérieurement, celles-ci obstruent les restrictions de pores dépendant de leur taille et de celle des pores throat, ce qui conduit à la diminution de la connectivité de l'espace poreux et ainsi de la détérioration de la perméabilité k . De plus, comme l'écoulement du fluide réactif demeure continu dans le contexte de la séquestration du CO_2 , les particules obstruant les restrictions et les grains continueront de dissoudre. Bien évidemment, ceci conduira à la diminution continue de la taille de ces particules jusqu'à ce qu'elle soit inférieure à celle du pore throat obstrué, et donc à la désobstruction de ce dernier et à l'augmentation de la perméabilité. La mobilisation de particules par dissolution demeure manifestement aussi continue, ainsi on peut escompter de successifs phénomènes d'obstructions/désobstruction de pores (*pore clogging - pore dedlogging*) et la résultante diminution/augmentation de la perméabilité.

Dans ce contexte, on peut schématiquement décrire les mécanismes qui sont successivement impliqués dans l'évolution de k durant MDV_8 et MDV_{10} , utilisant un modèle d'assemblage de grain à taille double de l'échantillon de roche (section 3.4.2, Figure 9.8 et 9.9).

La perméabilité initiale de la roche est donnée au point A. Très tôt lors de l'expérience de percolation de CO_2 , une diminution de la perméabilité s'est produite jusqu'au point B suivie par une augmentation de k pour le reste de l'expérience de B à C. Quand l'injection du fluide réactif commence, la dissolution est plus prononcée à l'entrée de la carotte, figure 9.8 b (réactivité du fluide est plus forte à l'entrée qu'à la sortie, due à la consommation du CO_2 par dissolution durant son transport). A ce stade, des particules sont détachées, transportées et obstruent ultérieurement des restrictions (figure 9.8 c). Ceci résulte en une précoce diminution de la perméabilité. Et comme l'injection du fluide réactif est réalisée de façon continue, les particules obstruant les pores se dissolvent et seront déplacées, ceci résulte en la désobstruction de *pore throat*. Bien évidemment, ceci conduit à une tardive augmentation de la perméabilité (figure 9.8 d).

Si l'injection de fluide réactif n'était pas interrompue, d'autres processus de pore clogging à la suite de phénomènes de désobstruction pourraient être attendus. Comme, l'écoulement de la saumure enrichie en CO_2 continue et que les restrictions de pore ne sont plus obstruées, le fluide réactif s'écoulera librement conduisant à la dissolution de grains et au possible détachement de particules (figure 9.9 b succède la figure 9.8 d) qui seront transportées. Ultérieurement, ces particules obstrueront certains *pore throat* (figure 9.9 c), ce qui conduira au déclin de la perméabilité à partir de C (figure 9.9 a).

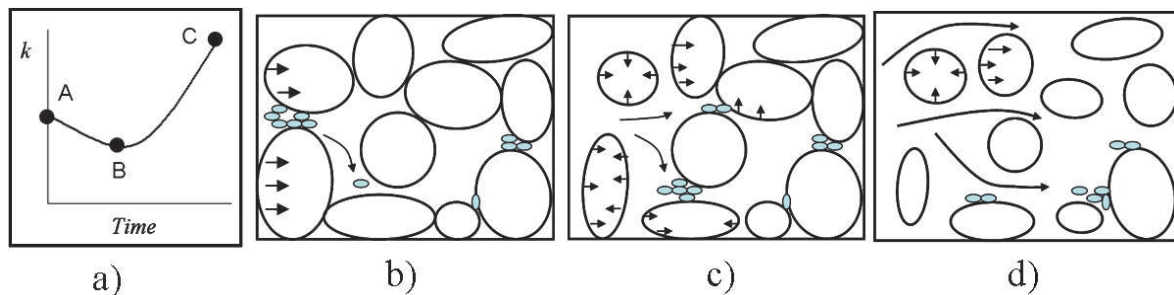


Figure 9.8: Schémas d'un modèle à assemblage de grain à taille double

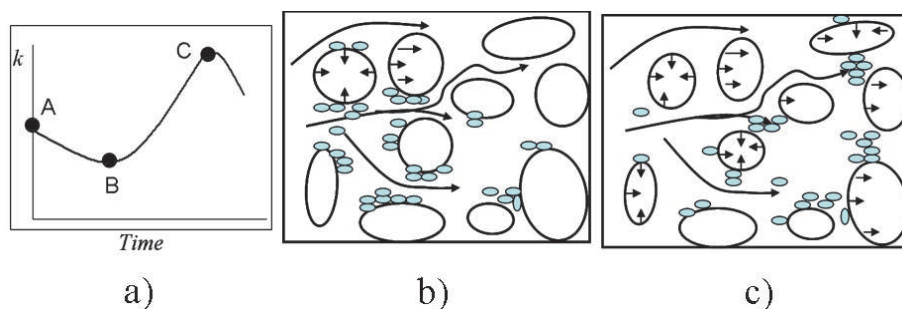


Figure 9.9: Schémas d'un modèle à assemblage de grain à taille double

Ces expériences ont démontré que les processus de pore clogging et la diminution de la perméabilité comme résultante sont généralement réversibles du fait de l'écoulement continu de l'eau de formation enrichie en CO_2 au sein de l'unité de réservoir.

Chapitre 10

Effet du régime de dissolution sur le comportement dynamique d'un réservoir carbonaté.

Dans le cadre de l'injection du CO_2 dans les réservoirs carbonatés, la dissolution demeure la réaction majeure. Proche du puit d'injection, où le déséquilibre est maximal, des figures de dissolution hétérogènes sont observées : du *wormholling* (Egermann et al., 2005). Certaines études ont montré que ces figures peuvent se développer quand un fluide sous-saturé est injecté avec un débit d'écoulement Q intermédiaire à faible selon les hétérogénéités initiales des propriétés hydrodynamiques de l'échantillon de roche (Daccord et al., 1993; Luquot et Gouze, 2009). Ces figures hétérogènes correspondent à des chenaux localisés qui conduisent à une augmentation de la porosité ϕ et de la perméabilité k . Cependant, une modification homogène de la structure du pore est attendue loin du puit d'injection (i.e. zone où la concentration du CO_2 est faible du à sa consommation de par les processus de dissolution depuis le puit d'injection) à cause du régime de dissolution qui est uniforme. L'occurrence de cette dissolution homogène est observée quand le fluide sous-saturé est injecté à fort débit d'écoulement (Golfier et al., 2002; Gouze et Luquot, 2011).

Ces régimes de dissolution promouvront différentes modifications dans la structure des pores (section 3.4.1) et des modifications des propriétés d'écoulement (i.e. k) du réservoir.

Dans ce chapitre, on présente une caractérisation expérimentale des changements induits dans la structure des pores et dans les propriétés de transport d'un calcaire ayant subi différents régimes de dissolution. Quatre expériences (Port1, Port2, Port3 et Port4) de percolation de CO_2 ont été réalisées à travers le calcaire oolitique du bassin Lusitanien, Portugal (section 5.2.1) à des conditions thermodynamiques similaires ($T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 12 \text{ MPa}$) pour différentes pressions partielles de CO_2 différentes (3.4, 0.34, 0.17 et 0.034 MPa). Les modifications de la structure des pores sont explorées par le biais de la microtomographie haute résolution à rayons X. Ainsi, couplant les techniques d'imagerie avec les mesures de perméabilité en fonction du temps $k(t)$ et des flux chimiques, les changements induits par les différents régimes de dissolution (dépendant du P_{CO_2}) dans les paramètres chimiques et physiques de la roche ont pu être déterminés. Ce chapitre est présenté sous forme d'article (*submission ready*) qui est en cours de soumission dans *Transport In Porous Media*.

Experimental characterization of porosity structure and transport properties changes in limestone undergoing different dissolution regimes.

L. Luquot, P.O. Mangane, O.Rodriguez, P. Gouze

Keywords: structural heterogeneities, CO₂ storage, permeability-porosity relationships

▪ L. Luquot

Laboratoire Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2 - CNRS, France

Tel.: +33-(0)4-67149066

Fax: +33-(0)4-67149088

E-mail: linda.luquot@idaea.csic.es

Present address: of L. Luquot : Departamiento de Geociencias, IDAEA, Barcelona, Spain

▪ P.O. Mangane

Laboratoire Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2 - CNRS, France

▪ O. Rodriguez

Laboratoire Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2 - CNRS, France

▪ P. Gouze

Laboratoire Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2 - CNRS, France

Abstract

Abstract Limestone rock dissolution by CO₂-rich brine induces critical changes of the pore network geometrical parameters such as the pore size distribution, the connectivity and the tortuosity which alter the macroscopic transport properties (porosity, permeability and diffusivity) that are used to model the injection and the fate of CO₂. A set of four reactive core-flood experiments reproducing underground conditions (T = 100C and P = 12 MPa) are conducted for different CO₂ partial pressures ($0.034 < P_{CO_2} < 3.4$ MPa) that trigger different dissolution regimes. X-ray microtomography (XMT) images is used to characterize the changes in the structural properties from pore scale to Darcy scale, while time-resolved pressure loss and chemical fluxes allow determining the sample-scale change in the porosity and permeability. The results show the growth of localized dissolution features associated with high permeability increase for the highest P_{CO_2} whereas dissolution tends to be more homogeneously distributed for lower values of P_{CO_2} . For the later, the higher the P_{CO_2} is, the more the dissolution pattern display ramified structures and permeability increase. For the lower value of P_{CO_2} the preferential dissolution of the calcite cement associated with the low dissolution kinetics trigger the transport and accumulation of undissolved particles, which locally form microporous material that alters permeability and produce anticorrelated porosity-permeability relationship. It follows that the parameters controlling the empirical law relating the transport properties to porosity increase must be considered as dependent on the P_{CO_2} .

10.1. Introduction

CO₂ sequestration in deep geological formation seems to be a good solution for minimizing CO₂ emissions in the atmosphere. In the vicinity of the injection well, scCO₂ will dissolve in the brine and produce low pH solution favouring dissolution of carbonate and to a less extent silicate minerals. Long-term sequestration of carbon dioxide in geological formations is currently a challenging application, given the complexity and range of coupled thermal, hydrological, mechanical and chemical processes involved (e.g. [1]; [2]). In particular, massive injection of carbon dioxide in reservoirs may alter the geochemical equilibrium between rock-forming minerals and formation water. Changes in the solid phase volume lead to rock structure modifications, affecting the flow and transport properties of the porous media but also the properties controlling the rock reactivity such as the reactive surface area. Understanding the interplay between chemical reactions, rock geometrical changes and fluid transport properties is critical for a better prediction of the carbon dioxide behavior in reservoir rocks. Chemical interactions between minerals and water are driven by chemical disequilibrium persisting in the system. Dissolution occurs when fluids are undersaturated with respect to (some of) the rock-forming minerals, i.e. the ionic activity product is lower than the equilibrium constant. During CO₂ injection in host reservoirs, local changes of chemical conditions can occur due to CO₂ dissolution in the initial pore-filling brine. Coupled with others changes, like temperature and fluid pressure, the increase in carbon dioxide partial pressure (P_{CO_2}) favours dissolution of carbonate minerals. Thus, massive injection of CO₂ in carbonate host reservoir can induce strong dissolution of the matrix and porosity increase.

Porosity change can be calculated from the volumetric amount of mineral dissolved. However, the description of the dissolution patterns is challenging, since it is influenced by several factors including the rock heterogeneities, the effective reaction kinetics and the hydrodynamics that control the renewing of the reaction reactants on products ([3]; [4]; [5]). Thus, in some cases the porosity increase tends to be uniformly distributed whereas in other cases, localized dissolution develops. As a consequence, flow and transport properties can be dramatically different.

A number of experimental and theoretical studies have been devoted to analyze the influence of dissolution processes on the physical and chemical properties of porous media (e.g. [6]; [7]; [8]; [9]). For instance, leading mechanisms such as pore coalescence ([9]), and formation of highly conductive flow channels ([10]; [11]; [12]) involve particularly complex feedback effects. Reactive transport models may particularly fail to reproduce laboratory experiments or field observations when the chemical and flow gradients are strong or when the porous medium is heterogeneous ([13]; [14]). Most of reactive transport models follow a macroscopic approach, using equivalent properties averaged at the scale of a representative elementary volume (REV). This allows to solve mass and energy balance of the chemical system for a fictional homogeneous mixture of liquid, solid phases, aqueous species and, possibly, gases; the geometry of the pore structure and the spatial arrangement of the different rock-forming minerals being replaced by averaged values which are assumed to account for both the hydrodynamic and chemical heterogeneities at smaller scales.

However, [15] showed that the domain for which the macroscopic models of reactive transport in homogeneous porous media are applicable is quite restricted. For instance they showed that transport phenomena dominated at the pore scale by reaction processes do not lend themselves to macroscopic descriptions, which means that system far from equilibrium, i.e. displaying high reactive flux in the case of limestone cannot be upscaled a priori. Initial spatial heterogeneity of the pore structure and reaction location adds further complexity for defining pertinent macroscopic models. In this case lumped parameters and heuristic models must be investigated for depicting the effect of small scale heterogeneity on the macroscopic

behaviour. For instance, geometrical parameters such as hydraulic pore diameter, tortuosity and connectivity can be used to characterize the pore network and explained some observed hydrodynamical properties ([16]; [17]). Conversely, geometrical parameters such as hydraulic pore diameter, tortuosity and connectivity can be used to characterize the pore network and explained the hydrodynamical properties ([16]; [17]).

Here, we present the results of four percolation experiments which reproduced in situ CO₂ injection into an oolitic limestone composed of micro and macro-porosity (experiences Port1, Port2, Port3 and Port4). Experiments were realized at the same temperature ($T = 100\text{C}$), pressure ($P = 12\text{ MPa}$) and flow rate ($Q = 5\text{ cm}^3\cdot\text{h}^{-1}$) conditions. The only parameter that changed was the CO₂ partial pressure P_{CO_2} (from 0.034 to 3.4 MPa). X-ray microtomography (XMT) images are used to characterize, from pore scale to Darcy scale, the changes in the structural properties induced by the percolation of the CO₂-rich brine. Coupling imaging techniques with sample scale measurements of the time-resolved permeability and chemical fluxes, allows determining the change in the chemical and physical parameters of the sample induced by the dissolution processes.

10.2. Methods

We realized four percolation experiments through four different samples (Port1, Port2, Port3 and Port4) from Alcobaa region in Portugal (limestone sample with 99% of calcite). The experiments involve injecting brine solutions (of known composition, see Table 1) at constant flow rate through cylindrical cores of 9 mm diameter (D) and 18 mm length (L). These experiments were realized using the flow-through apparatus ICARE 2 (Figure 10.1), which enables to reproduce the *insitu* conditions for CO₂ sequestration.

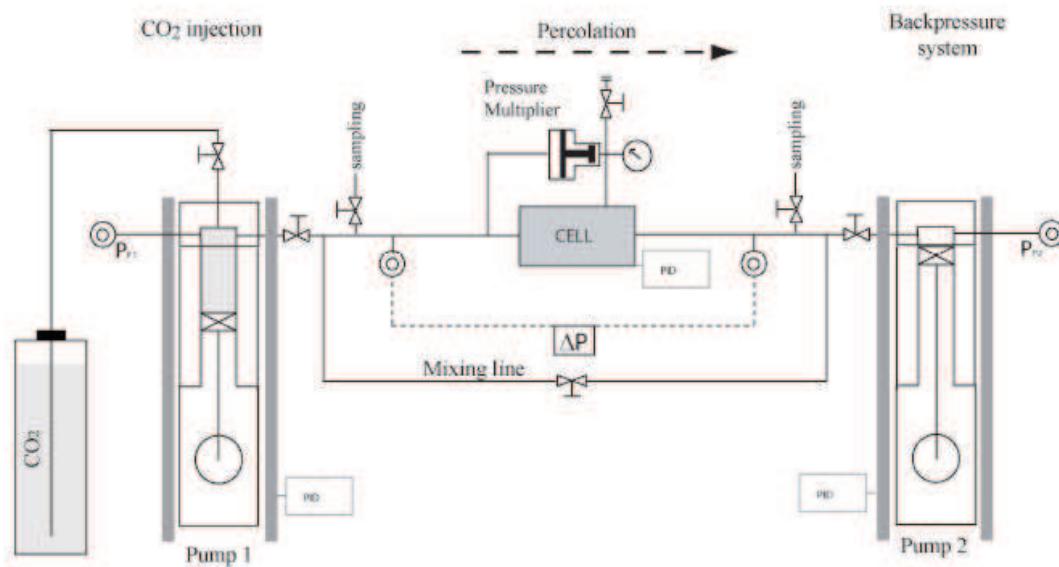


Figure 10.1: Diagram of the experimental setup ICARE 2

10.2.1. Flow-through experimental equipment

The flow-through apparatus used here (see Figure 1) allows to mimic in situ massive CO₂ injection in reservoir samples at laboratory scale for temperatures ranging from 50 to 200°C, reservoir static pressures of 7 to 20 MPa and a partial pressure of CO₂ up to the static pressure. Resident fluids are generally moderate to high salinity brines, almost or completely

equilibrated with the rock-forming minerals in the reservoir prior to the CO₂ injection. More details of the experimental apparatus can be found in [18]. Permeability is recorded continuously by measuring the pressure drop between the inlet and outlet sample (using a differential pressure sensor Rosemount 3051) and using the Darcy's law. The latter stipulates that, for laminar flow, permeability k (in m²) scales linearly with the ratio of the volumetric flow rate Q (in m³.s⁻¹) over the pressure difference ΔP (in Pa): $k = \mu L Q / S \Delta P$ where L is the length of the sample (in m) in the flow direction, S is the cross-sectional area of the sample (in m²), and μ is the dynamic viscosity of the brine (in Pa.s). We used a micro-sampling tool with a total volume of 2 cm³ to sample the outlet fluid under the experimental pressure condition. Outlet waters are analyzed for concentrations of Ca, Mg, Na and Cl, using electrophoresis (for Cl concentration) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometry (for cations concentrations) (ICP-AES, Cirad - Montpellier, France). Reaction progress and porosity changes are calculated from the mass balance between injected and effluent waters, applying the chemical composition of the rock. The volume of dissolved calcite ($V_{\text{calcite}}(t)$) is as follows:

$$V_{\text{calcite}}(t) = v Q \int_{t=0}^{t=t} \alpha \Delta C_{Ca}(t') + \beta \Delta C_{Mg}(t') dt' \quad (10.1)$$

where v is the calcite molar volume (3.7×10^{-5} .mol⁻¹), ΔC_{Ca} and ΔC_{Mg} are the difference of calcium and magnesium concentration respectively between the outlet and the inlet fluids, and α and β are the fraction of Ca and Mg respectively in the calcite. The sample-scale porosity $\phi_{(\text{chem})}(t)$ is given by:

$$\frac{\partial \phi_{(\text{chem})}(t)}{\partial t} = \frac{1}{V} \frac{\partial V_{\text{calcite}}(t)}{\partial t} \quad (10.2)$$

where V is the total sample volume (i.e. $V = \pi L D^2 / 4$).

10.2.2. Sample characterisation

The samples studied here are a grainstone oolitic limestone from Alcobaa (Estremadura, Portugal) from the Lusitanien Basin ([19], [20] and [21]). The reservoir formation dates from the lower Callovian. Rock sample porosities are characterized by some macro and micro pores corresponding to an inter and intra oolitic porosity (see Figure 10.1) respectively. Core samples are characterized before and after experiments. Four cylinders from ‘‘Port’’ rock (Port1, Port2, Port3 and Port4) were cored side-by-side. The four ‘‘Port’’ samples display similar properties (cf. table 10.1).

All the samples were analyzed and compared by X-ray Micro-Tomography images (XMT, ESRF Grenoble, France), X-Ray Diffraction (XRD, Montpellier, France), and Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM, Montpellier, France), to check that samples cored alongside each other are chemically and physically similar. The initial porosities, permeabilities and diffusion coefficients are presented in Table 10.1. Sample volumes contain thousands of pores and can be regarded as a representative elementary volume (REV) of rock ([22]). While heterogeneities larger than the sample size are clearly not

included in this REV, the experimental results can be easily upscaled to the reservoir scale in terms of matrix properties. ESEM analyses of the four samples show no measurable differences of the chemical or structural composition between oolites and cement composition. Additional analyses on whole rocks give similar composition of the four studied samples, which corresponds to a magnesium-calcite of formula $\text{Ca}_\alpha\text{Mg}_\beta\text{CO}_3$ with $\alpha = 0.99$ and $\beta = 0.01$.

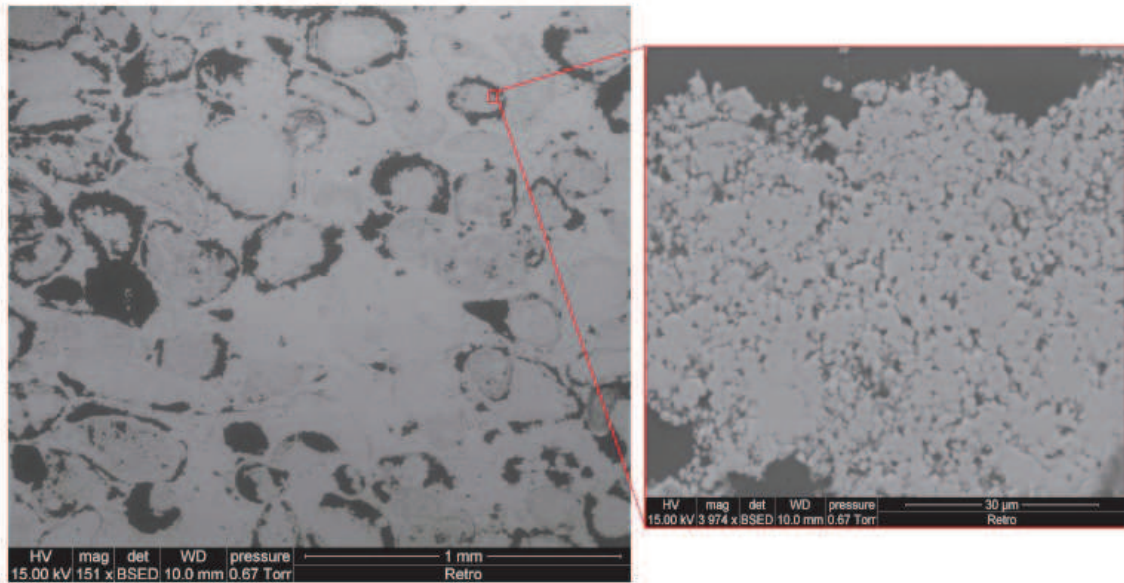


Figure 10.2: ESEM images of the rock sample before experiment. We can clearly observe the macro-pores of around 100-300 μm and the micro-pores.

10.2.3. X-ray microtomography images

Before and after each experiment, rock samples were scanned by X-ray Micro-Tomography (XMT) to characterize the pore-space geometry. The XMT technique is an unmatched tool for producing non-destructive three-dimensional images of rocks without any prior preparation ([23]). In the present study, data acquisition was performed at the ID 19 beamline of the ESRF. The principle of XMT is based on the 3D computed reconstruction of an object partially absorbent to X-rays, using a set of 2D radiographs acquired at different angular positions. The attenuation depends on the chemical composition of the rock, specifically the atomic number of its components and their mass fraction per volume (i.e. the density)). XMT images yield grayscale images showing the distribution of densities in the rock, and allow to distinguish porosity from solid rock. The pixel sizes used in this study were 5.06 μm and punctually 0.42 μm to characterize the micro-porosity.

10.2.3.1. Segmentation technique and calculated parameters

A three-phases image segmentation algorithm, based on the growing phase method ([24]), was used to determine the 3 distinguishable components of the rock: 1) the inter-granular porosity formed by voxels of the lowest X-ray adsorption denoting void, 2) the micro-porous phase containing voxels encompassing calcite and pores of size smaller than the pixel size (here 5.06 μm), and 3) the solid matrix phase, which presents the highest X-ray adsorption. The segmentation is a crucial step of the data processing because it determines the porosity and the geometry of the individualized phase interfaces. Usually the segmentation is based on

the X-ray adsorption histogram only, but this does not guarantee that the structure and the porosity are appropriately identified.

Here the four input parameters required for the three-phase segmentation of the image acquired before the injection were sequentially optimized in order to minimize the difference between the measured total connected porosity by the triple weighing technique ($\phi_{i(TWT)}$) and the one computed from the segmented image ($\phi_{i(XMT)}$). A similar approach was applied for the post dissolution image using the porosity value given by the mass balance between the inlet and the outlet chemical composition, at the final stage $\phi_{f(chem)}$ for $t = t_f$ given by the equation:

$$\phi_{f(chem)} = \phi_{i(TWT)} + \int_{t=0}^{t_f} \partial \phi_{chem}(t) / \partial t dt \quad (10.3)$$

The total connected porosity calculated by XMT images $\phi_T = \phi_M + (\xi_\mu \times \phi_\mu)$, where ϕ_M denotes the macro-porosity and ϕ_μ and ξ_μ denote the intrinsic porosity and the volume fraction of the micro-porous phase, respectively. Accordingly, one can define the sample micro-porosity as $\phi_m = \xi_\mu \times \phi_\mu$. Ever since the grayscale values corresponding to the solid and macro-porous phases have been determined (noted G_S and G_M , respectively), the greyscale value of a voxel belonging to the micro-porous phase (G_μ) is linearly related to the subresolution porosity ϕ_μ within that voxel (Figure 10.3): $\phi_\mu = (G_S - G_\mu) / (G_S - G_M)$.

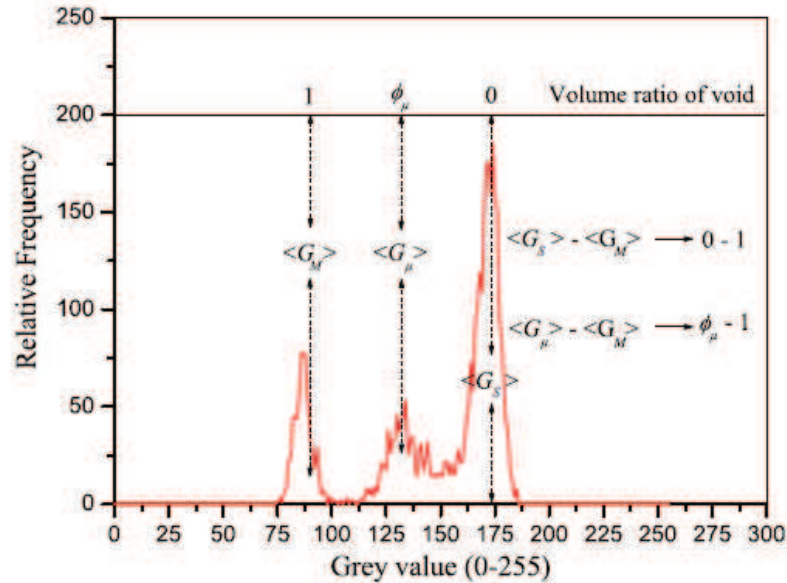


Figure 10.3: 2D Intensity histogram of the pre-dissolution images. To estimate the porosity of the micro porous phase, we assumed that the volume ratio of pore included into the macro phase, the micro porous phase and the solid phase, is equal to 1, ϕ_μ , and 0, respectively. These volume ratio are respectively affiliated to the mean grey value of the corresponding phase G_i .

The resulting 3-phases images are used to calculate the volume ratio of each of the identified phases and their properties. First, a cluster labeling algorithm ([25]), was used to identify the connected components (clusters) of the phases. Then the macro-porosity percolating clusters, i.e. pore networks connected from the inlet to the outlet of the cylindrical sample in flow direction, were identified. In addition, statistic measurements such as chord-length function ([26]) and diffusional tortuosity ([27]; [17]) were calculated. The latter was

calculated before and after the experiment on six sub-volumes along the sample of 161 mm^3 . We calculated the corresponding effective diffusion coefficient using the aqueous diffusion coefficient for calcium chlorite ($D_{aq} = 1.21 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, [28]).

10.2.3.2. Skeleton analysis

The skeleton (also called medial axis) of a three-dimensional digital object can be defined as a one dimensional reduction, centered inside the object, that keeps its relevant geometrical and topological features. It can be seen as the “backbone” of the object, centrally located in its volume. The skeleton of a cylinder, for instance, consists of its axis of rotational symmetry. The reader may refer to [29] for more formal definitions. The skeleton provides a simplified representation of the object of interest and is thus especially suitable for studying complex images. In particular, the skeleton is known to be a tool of great interest to investigate large microtomography images of porous media (see [30] for example). In this work, an object-oriented implementation of the thinning algorithm described by [31] was developed and used to compute the skeleton. Figure 10.4 shows an example for the void space of a porous medium.

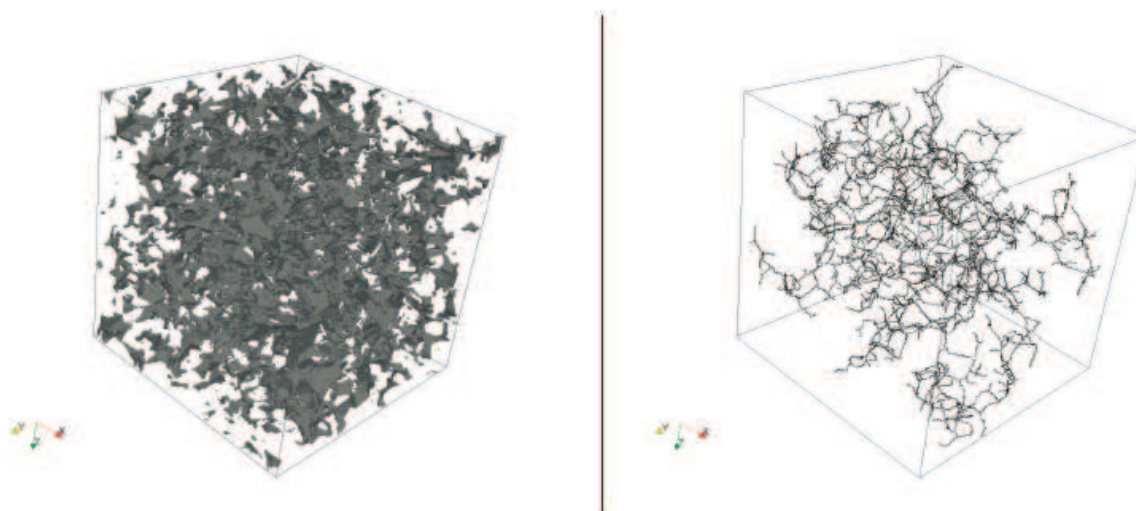


Figure 10.4: Left: 3D image ($256 \times 256 \times 256$ px) of the void space of a natural porous media; right: skeleton of its biggest connected component.

However simplified is the skeleton compared to the porous phase, it remains very intricate given the complex geometry of the latter and the large dimensions of the studied images (approximately $1500 \times 1500 \times 3500$ pixels). A topological classification of the skeleton voxels was then undertaken in order to focus on its most significant characteristics. Skeleton voxels were classified as follows, according to the number of their neighboring skeleton voxels:

- tip voxels, having exactly one neighbor;
- regular voxels, having exactly two neighbors;
- node voxels, having more than two neighbors.

A branch is then defined to be a part of the skeleton starting from a node and ending at a tip. For each skeleton branch, its length (i.e. the number of voxels which compose it) and the Euclidean distance between its extremities were also computed. Lastly, the radius of the largest inscribed spheres centered at each skeleton voxel was computed using the Euclidean distance transform algorithm introduced by [32].

Initial and final porosities and permeabilities for each sample

	$\phi_i(\text{TWT})$	$\phi_i(\text{XMT})$		k_i	$\phi_f(\text{chem})$	$\phi_f(\text{XMT})$			k_f	
	ϕ_M	ϕ_m	ϕ_T			ϕ_M	ϕ_m	ϕ_T		
Port 1	13.7	0.29	13.36	13.65	0.24	14.69	2.02	12.76	14.78	48.31
Port 2	13.9	0.09	13.58	13.67	0.26	15.59	1.17	14.48	15.65	1.15
Port 3	13.2	0.10	13.12	13.22	0.34	16.54	0.92	15.45	16.37	0.49
Port 4	14.1	1.06	12.86	13.92	0.23	17.31	1.48	15.40	16.88	0.13

Initial effective diffusion coefficients, cementation exponents and tortuosity factors

		z (mm)					
		0-2.52	3.03-5.56	6.06-8.59	9.09-11.62	12.12-14.65	15.15-17.67
Port 1	$D_{effi(\text{XMT})}$	1.57×10^{-10}	1.91×10^{-10}	1.54×10^{-10}	1.84×10^{-10}	1.99×10^{-10}	1.63×10^{-10}
	m	1.81	1.66	1.77	1.70	1.61	1.77
	τ	2.49	2.08	2.45	2.17	1.99	2.39
Port 2	$D_{effi(\text{XMT})}$	2.83×10^{-10}	2.57×10^{-10}	2.17×10^{-10}	2.37×10^{-10}	2.45×10^{-10}	3.18×10^{-10}
	m	1.61	1.72	1.72	1.67	1.80	1.70
	τ	1.73	1.92	2.05	1.92	2.04	1.74
Port 3	$D_{effi(\text{XMT})}$	1.85×10^{-10}	2.05×10^{-10}	2.19×10^{-10}	1.68×10^{-10}	2.43×10^{-10}	2.31×10^{-10}
	m	1.79	1.66	1.68	1.87	1.74	1.82
	τ	2.30	2.02	2.00	2.50	1.98	2.11
Port 4	$D_{effi(\text{XMT})}$	1.31×10^{-10}	1.11×10^{-10}	1.22×10^{-10}	1.04×10^{-10}	9.05×10^{-11}	1.10×10^{-10}
	m	1.85	1.93	1.82	1.84	1.95	1.79
	τ	2.78	3.16	2.80	3.06	3.54	2.88

Final effective diffusion coefficients, cementation exponents and tortuosity factors

		z (mm)					
		0-2.52	3.03-5.56	6.06-8.59	9.09-11.62	12.12-14.65	15.15-17.67
Port 1	$D_{effi(\text{XMT})}$	2.33×10^{-10}	2.32×10^{-10}	2.22×10^{-10}	2.25×10^{-10}	2.14×10^{-10}	1.90×10^{-10}
	m	1.79	1.69	1.73	1.70	1.64	1.81
	τ	2.07	1.97	2.04	2.00	1.97	2.29
Port 2	$D_{effi(\text{XMT})}$	5.04×10^{-10}	4.50×10^{-10}	5.07×10^{-10}	4.60×10^{-10}	3.88×10^{-10}	3.69×10^{-10}
	m	1.61	1.67	1.46	1.58	1.51	1.66
	τ	1.39	1.49	1.31	1.43	1.47	1.60
Port 3	$D_{effi(\text{XMT})}$	4.20×10^{-10}	4.29×10^{-10}	3.42×10^{-10}	3.59×10^{-10}	2.99×10^{-10}	2.89×10^{-10}
	m	1.53	1.49	1.61	1.54	1.77	1.70
	τ	1.45	1.41	1.61	1.53	1.84	1.81
Port 4	$D_{effi(\text{XMT})}$	2.32×10^{-10}	2.43×10^{-10}	2.48×10^{-10}	2.78×10^{-10}	2.81×10^{-10}	2.95×10^{-10}
	m	1.70	1.75	1.69	1.52	1.68	1.62
	τ	1.98	1.99	1.91	1.66	1.80	1.71

Table 10.1: Experimentally determined porosities [%] (by mass balance calculation (chem), triple weighing technique (TWT) and XMT images), effective diffusion coefficients D_{eff} along the sample length [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] (from the inlet (0 mm) to the outlet (~ 18 mm) in the flow direction), tortuosity factor τ , permeability k [$\text{mD} = 10^{-15} \text{m}^2$] and cementation exponent m before (*i*) and after (*f*) each dissolution experiment for samples Port 1, Port 2, Port 3 and Port 4.

10.2.4. Experimental conditions

The four experiments consisted in injecting CO_2 -enriched brine at constant flow rate through cylindrical cores samples. They were carried out at total pressure $P = 12 \pm 0.3 \text{ MPa}$ and temperature $T = 100 \pm 0.4^\circ\text{C}$. The brine solutions were made using deionized water and laboratory grade salts. Its chemical composition is reported in Table 10.2 (the pH was calculated using the geochemical code Phreeq-C, [33]). The Mg, Ca, Na and Cl concentration in the fluid samples at the inlet and the outlet of percolation cell, as well as in the deionised rinsing waters, were analyzed. The CO_2 concentrations and the corresponding CO_2 partial pressure for each dissolution experiments are presented in Table 10.2. CO_2 -enriched brine was injected at constant flow rate $Q = 5 \pm 0.01 \text{ cm}^3/\text{h}$ for the four experiments. The experiment durations were 3.5, 22, 17 and 23.5 hours for Port1, Port2, Port3, and Port4 respectively.

	Ca	Cl	Na	CO ₂	P_{CO_2}	pH _{cal}
Port 1	1.08	935	952	202	3.4	3.49
Port 2	1.153	971	973	20.5	0.34	4.38
Port 3	1.125	956	959	10.1	0.17	4.68
Port 4	1.08	1011	1002	2.0	0.034	5.41

Table 10.2. Chemical composition of the injected CO₂-rich brine: ion concentrations (mmol/L), CO₂ partial pressure (MPa) and the corresponding pH calculated using the Phreeq-C code ([33]).

10.3. Results

Permeability and porosity changes in the samples are attributed to dissolution process. This dynamic process is constrained by monitoring permeability changes as well as measuring mass fluxes and sample pore structure changes. Thanks to the non-destructive nature of XMT imaging, the progression of the chemical reaction in the porous sample can be quantified together with the related morphological changes.

10.3.1. Chemical changes

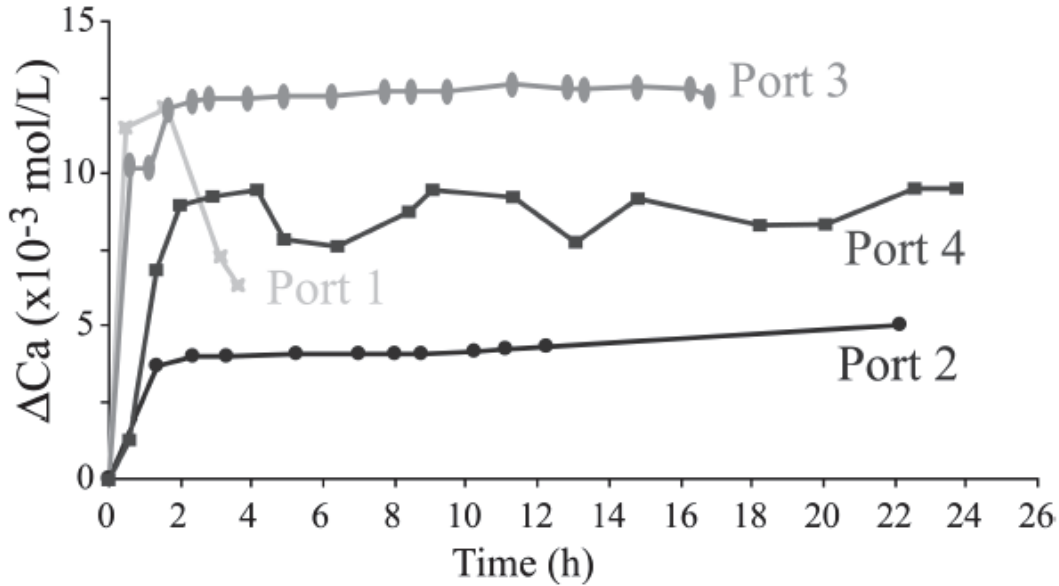
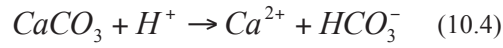


Figure 10.5: Chemical changes during the four flow through experiments ($\Delta Ca = [Ca]_{out} - [Ca]_{in}$).

The temporal evolution of normalized concentrations $\Delta C_{Ca}(t) = C_{Ca}(t)_{out} - C_{Ca}(t)_{in}$ during experiments is presented in Figure 10.5. By convention, we define $t = 0$ as the time when the CO₂-saturated brine starts to percolate the sample. For the sake clarity, we only present the Ca concentration change. Nevertheless, the ratio $\Delta C_{Ca}(t)$ to $\Delta C_{Mg}(t)$ is roughly 99, which corresponds to the Ca/Mg mole fraction ratio of the whole rock, i.e. a magnesium-calcite of formula $Ca_{0.99}Mg_{0.01}CO_3$ for the four experiments. $\Delta C_{Ca}(t)$ and $\Delta C_{Mg}(t)$ display similar trends indicating congruent dissolution of calcite. Moreover, the Na and Cl concentrations were constant along the four experiments and equal to the inlet one. From this point, we will describe processes using $\Delta C_{Ca}(t)$ data, but Ca/Mg stoichiometry of the rock-forming calcite is accounted for in the mass balance and porosity calculations (Equations (10.1) and (10.2)). The four experiments display dissolution processes, i.e. $\Delta C_{Ca}(t) > 0$. Acknowledging that the Mg content of the rock is negligible, the dissolution reaction can be described by:



During experiment Port1, the outlet Ca concentration decreases strongly, whereas for experiments Port2 and Port 3, the outlet Ca concentration is constant. For experiment Port4, the outlet Ca concentration oscillates during the experiment around a mean value $\Delta C_{Ca}(t) = 8.3 \times 10^{-3}$ mol/L. The outlet solution remains highly undersaturated with respect to calcite for experiments Port1 and Port2. During experiments Port1 and Port2, the outlet Ca concentration is below the theoretical equilibrated calcium concentration $\Delta \tilde{C}_{Ca}$ calculated thermodynamically using the speciation code Phreeq-C ([33]) ($\Delta \tilde{C}_{Ca} = 27.62 \times 10^{-3}$ mol/L and $\Delta \tilde{C}_{Ca} = 11.52 \times 10^{-3}$ mol/L for Port1 and Port2 respectively). Whereas for experiments Port3 and Port4, the outlet calcium concentration is higher than the theoretical equilibrated one ($\Delta \tilde{C}_{Ca} = 8.63 \times 10^{-3}$ mol/L and $\Delta \tilde{C}_{Ca} = 3.95 \times 10^{-3}$ mol/L for Port3 and Port4 respectively).

10.3.2. Permeability and effective diffusion coefficient changes

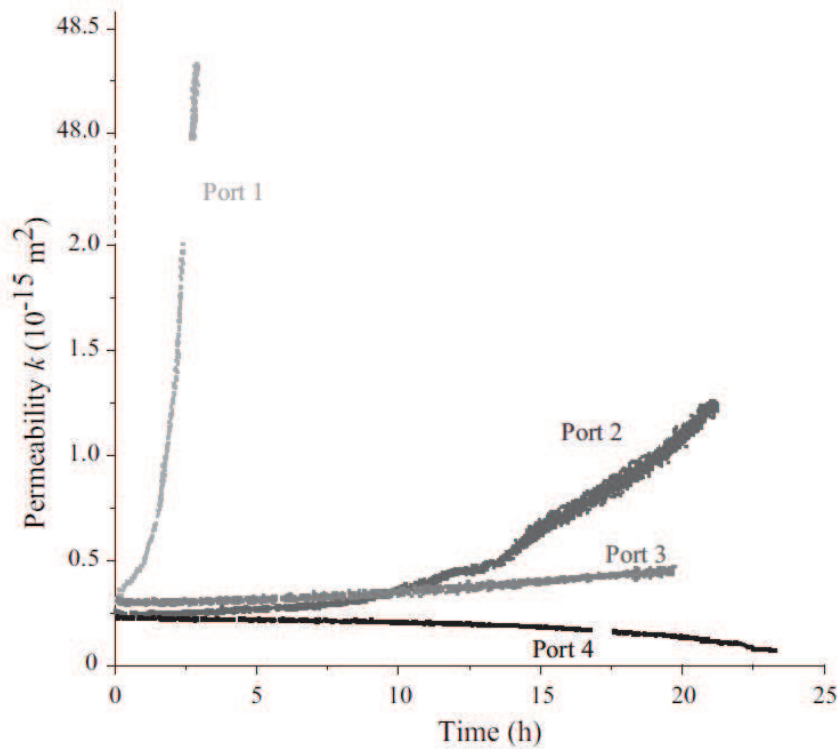


Figure 10.6: Permeability changes versus time during experiments Port1, Port2, Port3 and port4.

We calculated the transport parameters changes using the Darcy's law for the permeability (see section 2.1) and using the XMT images and the model developed by [27] for the effective diffusion coefficient. The permeability changes for the four experiments are presented in Figure 10.6. The effective diffusion coefficients and the initial and final permeabilities are presented in Table 10.1.

During experiment Port1, the permeability increases strongly, whereas during experiments Port3 the permeability remains quite constant. The more acidic the solution is at

the inlet, the higher the permeability increase is. The permeability increases from 0.24 to 48.31 mD for Port1, from 0.26 to 1.15 mD for Port2 and from 0.34 to 0.49 mD for Port3. During experiment Port4, the permeability decreases along the dissolution experiment from 0.23 to 0.13 mD.

Initially, the effective diffusion coefficients are quite similar along each sample. The effective diffusion coefficients increase after the dissolution experiment for each sample. The corresponding cementation factor m defined by the Archie's law ([34]):

$$\frac{D_{eff}}{D_{aq}} = \phi^m \quad (10.5)$$

is quite similar and constant for each sample before and after the dissolution experiments. The mean value, around 1.8 is similar to the one measured for carbonate rock samples with poor pore connectivity and an important cementation ([35]).

10.4. Discussions

10.4.1. Mass transfers processes: Porosities changes

Figure 10.7 shows the porosity changes during experiments Port1, Port2, Port3 and Port4 calculated using Equations (1), (2) and (3). The porosity increases during the four experiments. Local porosity change along the flow axis is also computed, by calculating averaged porosity for each 2D image cross-section normal to the flow direction. The total ϕ_T , ϕ_M and ϕ_μ porosities are presented in Figure 10.8 and summarized and compared with the chemical porosity $\phi_{f(chem)}$ in Table 10.1.

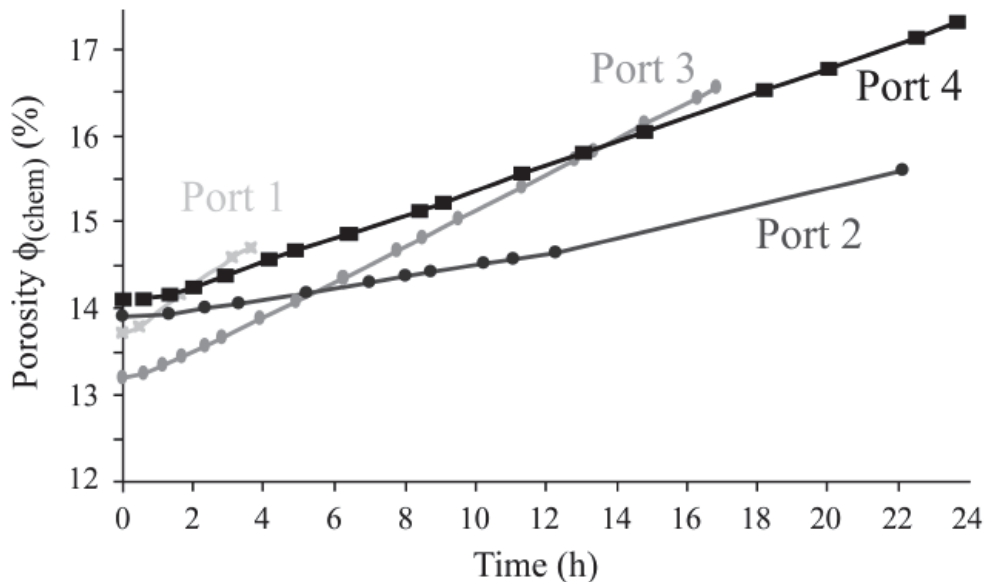


Figure 10.7: Porosity changes $\phi_{(chem)}$ during CO₂ percolation experiments determined by chemical analyses for samples Port1, port2, port3 and Port4.

The porosities calculated with the calcium and magnesium mass balance are quite similar to those calculated using the XMT images. We can evaluate that the porosity increase

$\partial\phi/\partial t$ is higher for Port1, which is the experiment with the highest CO₂ partial pressure ($\partial\phi_r/\partial t = 0.32$ % per hour for Port1 and 0.09, 0.18 and 0.13 % per hour for Port2, Port3 and Port4 respectively). Nevertheless, we can observe that the porosity increase is lower during experiment Port2 than during experiments Port3 and Port4 even if the CO₂ partial pressure is higher during the experiment Port2. This difference is directly linked to the high calcium concentration in the outlet fluid during experiment Port3 and Port4. Indeed as mentioned in section 3.1, the outlet calcium concentration during experiments Port3 and Port4 are higher than the theoretically equilibrated one. This can be explained by the transport of some fine particles throughout the samples during experiments Port3 and Port4 as observed during low acid fluid injection through carbonate samples ([36]). Indeed, the outlet fluid samples are not filtered but acidified so if some fine particles are transported throughout the sample during the experiment, the Ca concentration analysed must be higher than the one estimated due to dissolution of some grains during fluid sample acidification.

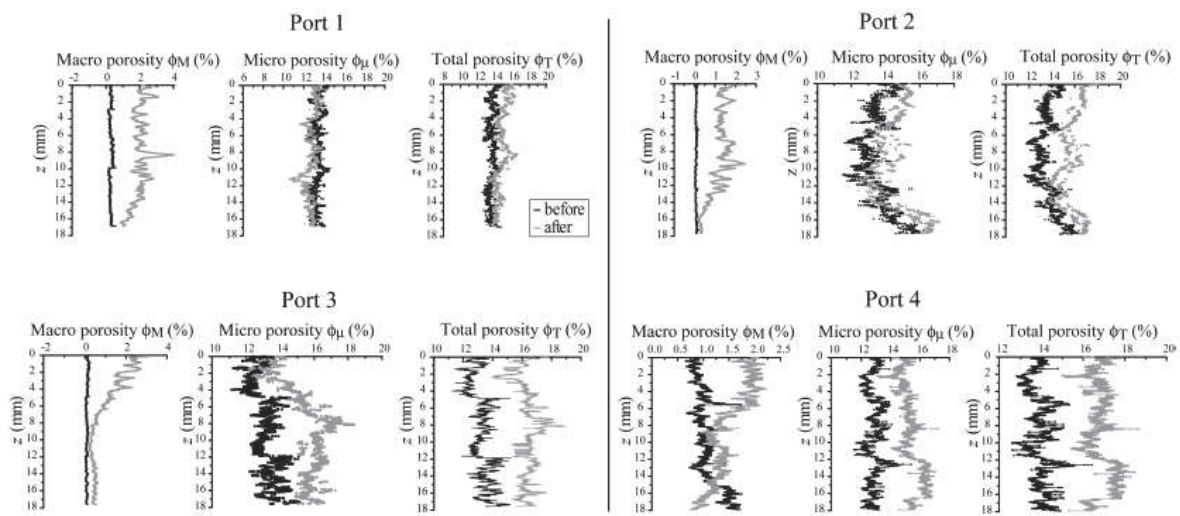


Figure 10.8: Porosities changes (macro porosity ϕ_M , micro porosity ϕ_μ and total porosity $\phi_T = \phi_M + \phi_\mu$) due to CO₂ rich brine percolation quantified by X-ray microtomography for the four experiments.

10.4.2. Role of fluid acidity on structural changes

For all the samples, the initial connectivity between the inlet face and the outlet of the sample is controlled by the micro-porous phase. Indeed, initially, the macro-porous phase was not connected. After the dissolution experiments, the macro-porous phase is connected for sample Port1 only. For samples Port2, Port3 and Port4, the micro-porous phase connects the macro-porosity.

Dissolution processes are different depending of the inlet acidity of the injected brine.

10.4.2.1. Experiment Port1

Experiment Port1 was realized with the highest CO₂ partial pressure, involving preferential dissolution along the sample (as shown in Figure 10.9), and yielding the formation of a main wormhole, as described by [10], [37], [16]. We can see in Figure 10.9 that the dissolution feature is more developed in the second half of the sample. Figure 10.9 presents the pore diameters along the main developed cluster, and we can indeed observe that at the inlet of the sample a main wormhole was formed with a large pore diameter at each node.

Along the sample, the saturation index and pH both increase as the reaction progresses toward equilibrium, and dissolution rate of calcite progressively decreases. Consequently,

according to [11] and references therein, the Damkhöler number is decreasing and thus the dissolution features are more and more ramified. Accordingly to Figure 9, the pore diameters at all the nodes of the different ramified skeleton branches are smaller than the main skeleton branch at the inlet of the sample. Nevertheless, the total porosity increase along the sample is quite homogeneous and clearly controlled by the macro-porosity increase (see Figure 10.8). This indicates that the calcite dissolution is quite constant along the sample, even if localization occurred. This can be explained by the higher reactive surface area along the different ramified skeleton branches than in the main wormhole at the sample inlet. Indeed, the total dissolved calcite directly depends on the calcite dissolution kinetics k_c , the saturation index Ω and the reactive surface area S_r :

$$R = k_c S_r (1 - \Omega) \quad (10.6)$$

where R is the calcite dissolution rate.

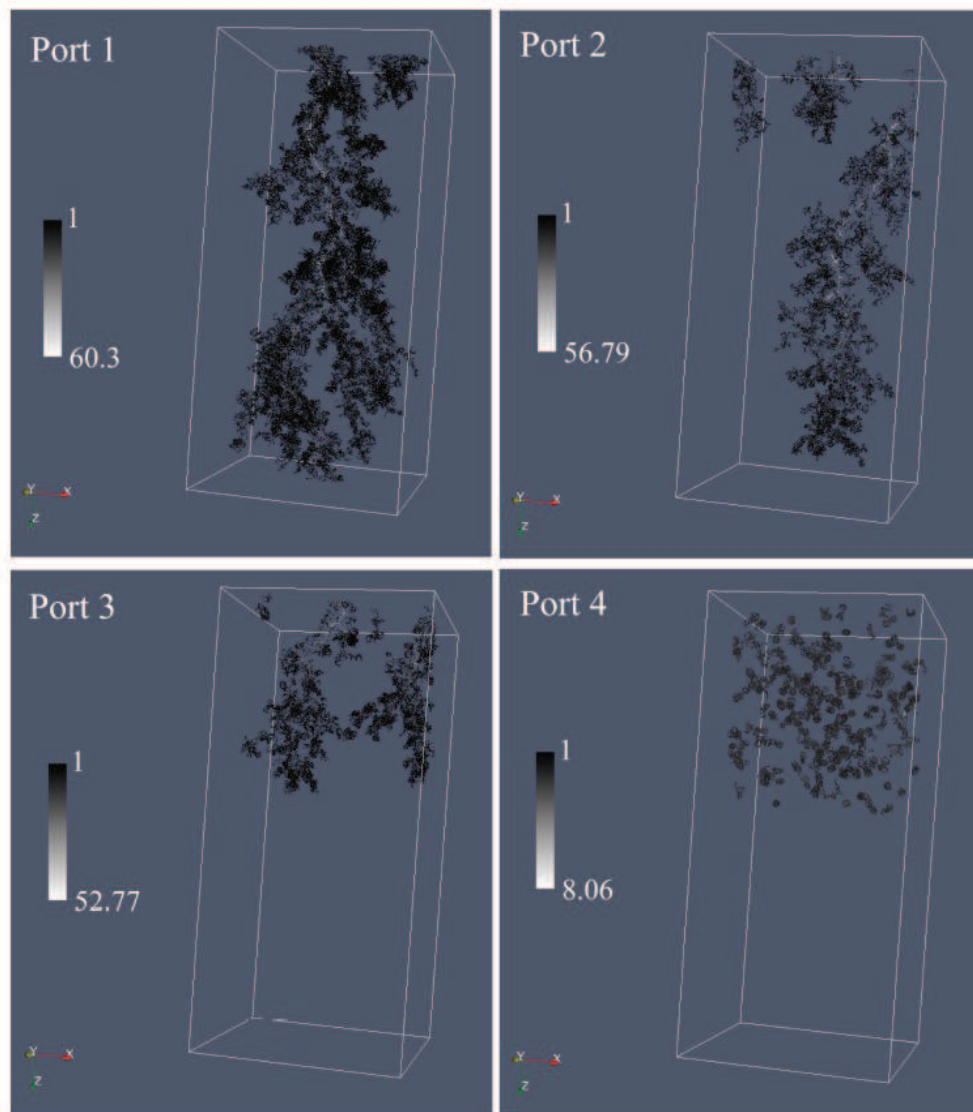


Figure 10.9: Representation of the nodes of the main components of the skeleton, i.e. parts of the skeleton coinciding with connected components of the void space that were exposed to dissolution at macroscopic scale. The greyscale colors correspond to the radius of the largest sphere centered at each node inscribed inside the void space (brightest points correspond to largest radii, logarithmic scale in voxel unit).

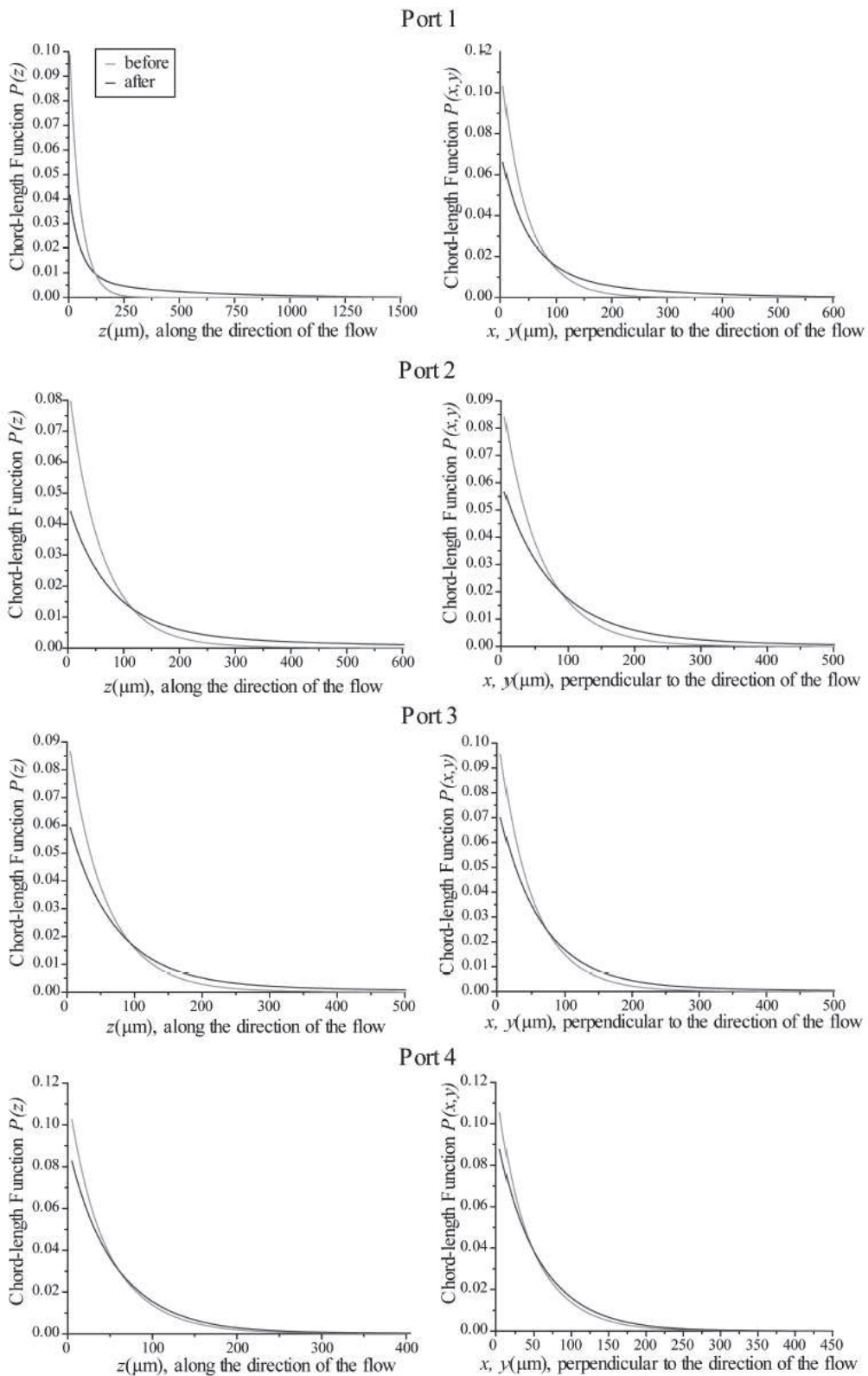


Figure 10.10: Chord length function along z ($P(z)$), and the mean chord length function along x and y ($P(x,y)$) for the four samples Port1, Port2, port3 and port4 before and after the dissolution.

The initial pore diameters (highlighted here by the chord length function in Figure 10.10) are similar for all the samples. During wormhole formation, such as experiment Port1, the chord length function displays larger pore size diameters along z after experiment than along x and y , indicating the formation of a preferential flow path along the z direction. The number of skeleton tips and nodes increases after the dissolution experiment in the macro-porous phase (see Table 10.3). The augmentation of the number of nodes is consistent with the porosity increase whereas the increase of the number of tips and the ratio (nodes/tips) indicates the development of new branches and thus more ramifications. The ratio (after/before) of tips and nodes for the macro- and micro-phases is approximately one, which indicates that the wormhole was developed mainly through the initial micro-porous phase. One may indeed have expected that otherwise, this ratio would have been much higher for the macrophase. The increase of the ratio (nodes/tips) after the dissolution experiment indicates that there are fewer tips per node developed by the dissolution, indicating that the skeleton branches are longer after the dissolution experiment and attesting how the topology of the porous network has been simplified at a global scale (see Table 10.3).

		before	after	ratio (after/before)
<i>Port1</i>				
macro phase	tips	7 460	63 743	8.545
	nodes	46 226	338 841	7.330
	ratio (nodes/tips)	6.197	5.316	
	mean skeleton branches length	4.223	5.281	1.251
macro+micro phases	tips	2 161 144	2 458 828	1.138
	nodes	28 005 823	37 888 233	1.353
	ratio (nodes/tips)	12.959	15.409	
<i>Port2</i>				
macro phase	tips	4 128	32 892	7.968
	nodes	15 621	142 155	9.100
	ratio (nodes/tips)	3.784	4.322	
	mean skeleton branches length	3.811	6.379	1.674
macro+micro phases	tips	2 417 275	2 399 663	0.993
	nodes	36 449 005	61 307 156	1.682
	ratio (nodes/tips)	15.079	25.548	
<i>Port3</i>				
macro phase	tips	5 083	24 289	4.778
	nodes	19 552	163 024	8.338
	ratio (nodes/tips)	3.847	6.712	
macro+micro phases	tips	2 389 380	2 994 938	1.253
	nodes	32 260 532	42 857 646	1.328
	ratio (nodes/tips)	13.502	14.310	
<i>Port4</i>				
macro phase	tips	13 540	19 734	1.457
	nodes	115 432	167 425	1.450
	ratio (nodes/tips)	8.525	8.484	
macro+micro phases	tips	2 679 186	3 037 922	1.134
	nodes	30 822 431	43 147 879	1.400
	ratio (nodes/tips)	11.504	14.203	

Table 10.3. Comparison of tip and node voxels in skeletons of macro- and micro- porous phases, before and after experiment.

10.4.2.2. Experiment Port2

During experiment Port2, similar results than during experiment Port1 are observed. Indeed, we observed the formation of a preferential flow path along the sample. As during Port1, the localization is higher at the sample inlet and more ramified skeleton branches can be observed along the sample in z direction (Figure 10.9). Nevertheless, we can also observe here that at the sample inlet two preferential flow paths were initiated instead of one during Port1. We can imagine that due to the lower acidity, two wormholes were initiated but only one developed along the sample. We can also observe that even if the dissolution experiment of Port2 was longer than Port1 (22h and 3.5h respectively), no breakthrough of the main wormhole is observed. After experiment Port2, the chord length function displays higher pore size diameters along z after experiment than along x and y , but lower than during experiment Port1. The total porosity changes ϕ_T are important and more or less homogeneous along the first 13 mm (see Figure 10.8). This porosity increase is linked to the macro-porosity increase ϕ_M . We can observe that for $16 < z < 18$ mm the macro-porosity remains more or less the same as the initial one; indicating that the development of main dissolution feature stopped at $z = 16$ mm. The total porosity increase in this region is due to the micro-porosity increase.

10.4.2.3. Experiment Port3

During experiment Port3, the total porosity ϕ_T increase homogeneously along the sample. Nonetheless, the porosity increase strongly depends on the local pore diameter and fluid acidity. Indeed, a large increase of the macro-porosity ϕ_M is observed at the sample inlet ($z < 2.5$ mm) whereas the micro-porosity ϕ_m remains quite constant. On the opposite, for $8 < z < 18$ mm, the macroporosity remains quite similar at the initial one and the micro-porosity increases (see Figure 10.8). In Figure 10.9, we can observe that during experiment Port3 different preferential flow paths developed at the sample inlet, suggesting an evolution toward a homogeneous dissolution regime. Indeed, the ratio (nodes/tips) after the dissolution experiment in the macro-porous phase increases, showing that there are fewer skeleton branches after the dissolution and thus a more homogeneous connectivity.

As previously observed at Port2 sample outlet, the micro-porosity seems to develop before the macro-porosity where the fluid acidity is lower. This microporosity increase is due to the rock structure and to the dissolution process. As observed in Figure 10.11, the dissolution process created small grains and thus increase the micro-porosity. As explained by [38], the so-called sugar model dissolution mechanism induces the formation of small calcite particles with a higher reactive surface area. As explained previously, the high total porosity increase at the sample outlet where the reactivity should be lower can be explained by the higher reactive surface area developed by the sugar model dissolution (see Equation (10.6)). Furthermore, due to the local low acidity, these small calcite particles at the sample outlet should not be dissolved and could have been transported through the porous sample down to the outlet. A release of fine particles may also explain the high calcium concentration in the outlet fluid. After the dissolution experiment Port3, the chord length function indicates an increase of pore size diameters quite similar in the three directions x , y and z .

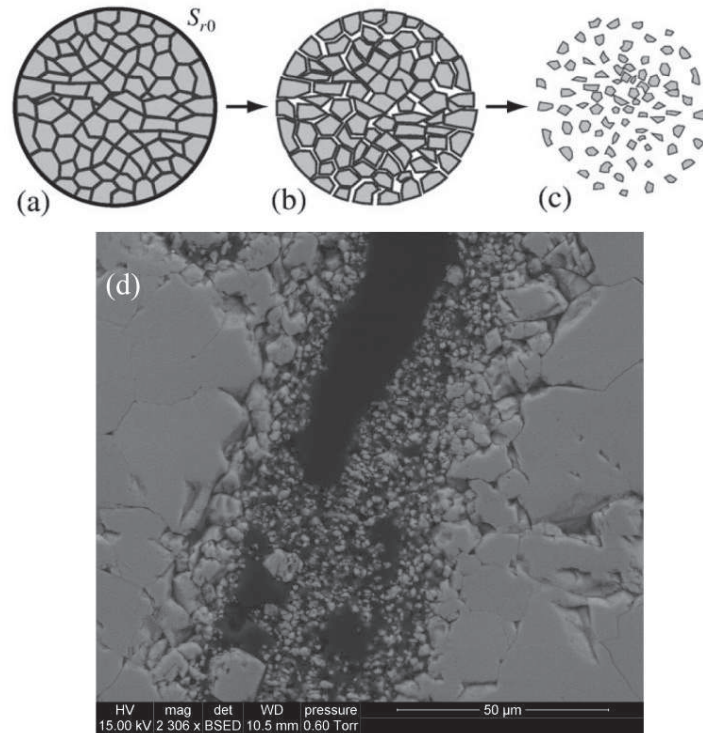


Figure 10.11: Top: dissolution process according to the sugar-lump model (modified from [38]). The matrix is composed of (a) spherical grains of surface area S_{r0} (b) which dissociate into smaller grains, thus increasing the water-exposed surface area. (c) Subsequently, the individual particles dissolve which reduces the surface area. Bottom: ESEM image of sample Port 3 after experiment in the outlet region of the sample.

10.4.2.4. Experiment Port4

During experiment Port4, realized with the lowest acidity, the main dissolution mechanism seems to be the dissolution of the cement calcite as described by the sugar model increasing the quantity of small particles and the microporosity. Indeed, as observed in Figure 10.8, the total porosity increase after experiment Port4 is more or less homogeneous along the sample and correlated with the micro-porosity increase. As observed during experiment Port3, the macro-porosity increases locally at the sample inlet where the fluid acidity is higher. Here again, as during experiment Port3, the development of a micro-porous phase can induce the formation of small particles (see Figure 10.11) which may have been transported through the sample down to the outlet for some of them and explain the high calcium concentration in the outlet fluid.

Nevertheless, the dissolution reaction is lower than during experiment Port3 and consequently the throats should be smaller than in sample Port3 and locally block the small particles. This mechanism can explain the outlet calcium curve by a localized release of some particles accumulated in the pore throats. This hypothesis is confirmed by the local decrease of the macro-porosity at the sample outlet and observed by XMT (Figure 10.12). The number of skeleton tips and nodes after experiment in the macro-porous phase increases a little bit (ratios (after/before) for nodes and tips are approximately 1.45, see Table 10.3) indicating that the macro-porosity is little affected by the dissolution. However, the ratio (nodes/tips) for the total porous phase increases after the dissolution experiment, showing that the micro-porous phase grew and became more connected.

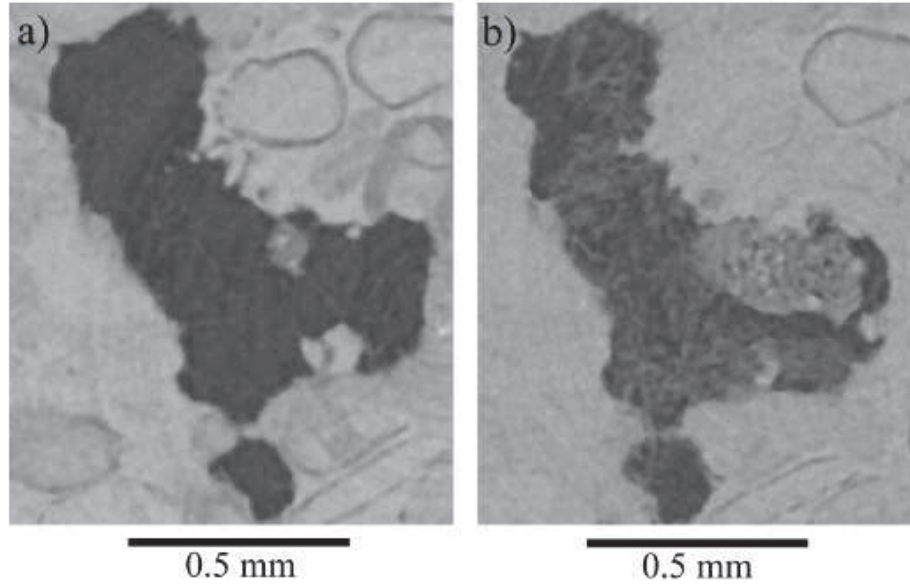


Figure 10.12: 2D slice through 3D XRMT image of the rock sample Port4 at $z = 16.7$ mm (a) before and (b) after the dissolution experiment displaying macro-pores filled with micro-porous material.

10.4.3. Role of the structure on transport parameters changes

The distribution and shape of the dissolution features are controlled by the (initial) heterogeneity of the pore structure and the correlation length of the (initial) permeability field. Permeability is an intrinsic macroscopic property of the rock that results from a combination of several parameters including the pores and throats geometry, as well as, more importantly, the sample-scale connectivity of the voids ([39]; [40]).

Despite of this complexity, the essential behavior can often be evaluated from the porosity ϕ using power-law relationships following the Kozeny-Carman model ([41]; [42]; [43]; [40]). For low-porosity media, but far from the percolation threshold, it is often observed from measurements on samples that changes in permeability scale more or less with porosity, i.e. $k \cong \bar{\phi}^n$ ([44]). Nevertheless, the permeability is a macroscopic parameter that measures the energy loss of the viscous fluid along the connected pore cluster in the sample. Consequently, permeability is controlled by the effective hydraulic diameter of the throats θ in the sample and the average length λ of flow paths within the connected pore cluster ([22] and [17]). Both θ and λ are viewed here as macroscopic parameters. The tortuosity τ can be defined as ([45], [34], [43] and [27]):

$$\tau = \left(\frac{\lambda}{L} \right)^2 = \frac{D_{aq}\phi}{D_{eff}} = \phi^{(1-m)} \quad (10.7)$$

m the cementation factor.

Figure 10.13 displays the variation of permeability k as a function of porosity $\phi_{(chem)}$ during the dissolution experiments.

The $k - \phi$ relationship shows high n value for experiment Port1 which displays dominant wormhole formation. This high permeability increase can be related with the large pore diameter increase (see Figures 10.9 and 10.10). Tortuosity did not change so much as expected during wormhole formation and described by [17] (see Table 2). Indeed, the

effective diffusion coefficient increases with the porosity and the cementation factor remains quite constant.

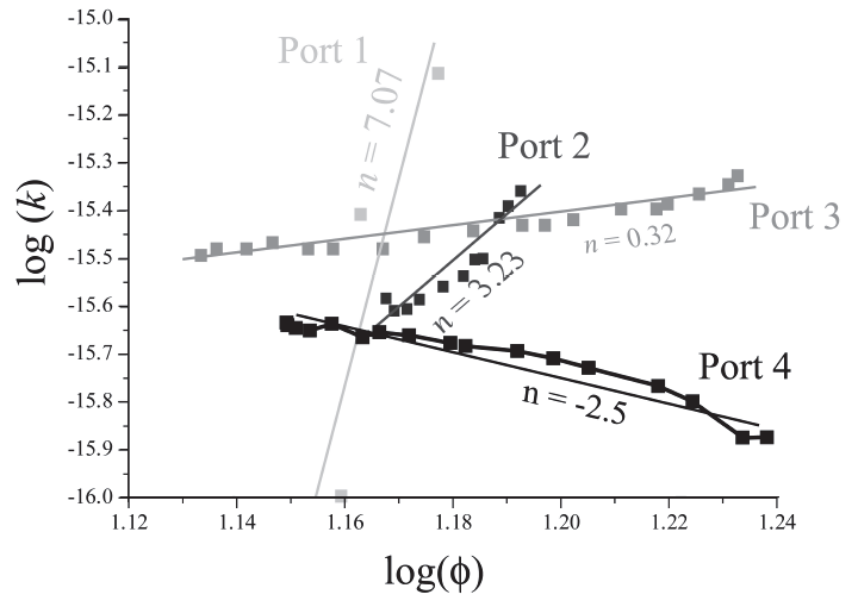


Figure 10.13: Permeability-positivity relationships for experiments Port1, Port2, Port3 and Port4.

Similar observations can be made during experiment Port2. The hydraulic pore diameter clearly increases after the dissolution experiment (see Figures 10.9 and 10.10). The tortuosity decrease is very low after the dissolution experiment (Table 2). The cementation factor, here again, seems to be constant even if the sample structure was modified by the development of the preferential flow paths. Moreover, during both experiments Port1 and Port2, the ratios (after/before) of the tips of the macro-porous phase are quite high denoting that new ramifications at macro scale had been created during the dissolution experiments favoring the permeability increase.

During experiment Port3, tortuosity changes are higher than during experiments Port1 and Port2. As described by [17], during homogeneous dissolution, the n factor relating the permeability and the porosity is quite low ($n = 0.29$ during experiment D3 in [17] and $n = 0.32$ for experiment Port3 (Figure 10.13)) and controlled by the tortuosity changes.

During experiment Port4, permeability decreases during all the dissolution experiment. This can be explained by the pore clogging mechanism described in section 4.2 and highlighted in [36]. Indeed, even if the total porosity increases after the dissolution experiment, locally (for $z > 15$ mm) the macro-porosity decreases. This is explained by the transport of small particles and the pore clogging due to the low fluid acidity and described by the sugar model dissolution (see Figure 10.12). This macro-porosity decrease is offset by the microporosity increase. An increase of micro-porosity induces an increase of the quantity of small pore diameters which controlled the permeability decrease (decrease of the hydraulic diameter of the throats θ). As during experiment Port3, the decrease of tortuosity and the cementation factors are significant.

The cementation factor m seems to decrease when the micro-porosity increases. Indeed, during experiments Port1 and Port2 where the macro-porosity is the phase controlling the total porosity change, the cementation factor remains constant whereas during experiments Port3 and Port4 the cementation factor decreases after the dissolution. A decrease of the cementation factor indicates a modification of the rock structure and more specifically, indicates that the inter-particle porosity is more important as described by [35] and [46].

10.5. Conclusions

A set of four flow-through experiments has been performed to characterize transport and structural parameters changes during CO₂ rich-brine injection. This set of experiments has allowed us to describe mass transfer processes (1) near the injection well (experiments Port1 and Port2), and (2) at increasing distance from the injection well (experiments Port3 and Port4). These conditions were selected to reproduce the in situ acidity conditions in a limestone reservoir during CO₂ injection.

Succinctly, injection of CO₂ rich-brine through carbonate rock samples induces different dissolution feature depending of the CO₂ concentration. Dissolution localisation is observed during the highest CO₂ concentration injection, whereas homogeneous dissolution is characterized for low acidity. The dissolution mechanism seems to follow the sugar-lump model increasing first the micro-porous phase and the reactive surface area. The higher the CO₂ concentration is (experiment Port1), the more ramifications at macro scale have developed into the sample. Indeed, the ratio (after/before) of the number of skeleton branch tips is higher during highest CO₂ concentration injections.

These experiments show that during high CO₂ rich brine injection, preferential flow-path should develop allowing an increase of the permeability and promoting a better connectivity by expanding of ramifications. These structural and hydrodynamical modifications may favor the CO₂ injectivity and the spread of the CO₂ storage. Nevertheless, we also characterized that during low CO₂ concentration injections, the dissolution processes may include transport of fine particles, which locally clog the porous space. This process seems to be controlled by the increase of the micro-porous phase. This mechanism leads damaging the carbonate reservoir both in term of connectivity of the porous space and CO₂ injectivity.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by TOTAL S.A. and by the MUSTANG project (European Community FP7/2007-2013 under grant agreement no. 227286).

REFERENCES

1. S. Bachu, J. Adams, *Energy Conversion and Management* 44, 3157 (2003)
2. S. Holloway, *Energy Conversion and Management* 38, 193 (1997)
3. B. Jamtveit, B. Yardley, *Fluid Flow and Transport in Rocks: Mechanisms and Effects* (Chapman and Hall, 1997).
4. P.C. Lichtner, C. Steefel, E. Oelkers, *Reactive Transport in Porous Media* (Mineralogical Society of America, 1997)
5. C. Steefel, A. Lasaga, *Evolution of dissolution patterns: permeability change due to coupled flow and reaction* (Chemical Modeling of Aqueous Systems II American Chemical Society, 1990).
6. S.D. Rege, H.S. Fogler, *Chemical Engineering Science* 42(7), 1553 (1987)
7. M.L. Hoefner, H.S. Fogler, *AIChE Journal* 34(1), po 45 (1988)
8. C. Noiriél, P. Gouze, D. Bernard, *Geophysical Research Letters* 31(24), 1 (2004)
9. R. Schechter, J. Gidley, *AIChE Journal* 15, 339 (1969)
10. G. Daccord, R. Lenormand, O. Litard, *Chemical Engineering Science* 48(1), 169 (1993)
11. F. Golfier, C. Zarcone, B. Bazin, R. Lenormand, D. Lasseux, M. Quintard, *Journal of Fluid Mechanics* 457, 213 (2002)

12. F. Renard, J.P. Gratier, P. Ortoleva, E. Brosse, B. Bazin, *Geophysical Research Letters* 25(3), 385 (1998)
13. W.E. Glassley, A.M. Simmons, J.R. Kercher, *Applied Geochemistry* 17(6), 699 (2002)
14. C. Meile, K. Tuncay, *Advances in Water Resources* 29(1), 62 (2006)
15. I. Battiato, D. Tartakovsky, *Journal of Contaminant Hydrology* 120-121, 18 (2011). DOI 10.1016/j.jconhyd.2010.05.005
16. L. Luquot, P. Gouze, *Chemical Geology* 265(1-2), 148 (2009)
17. P. Gouze, L. Luquot, *Journal of contaminant hydrology* 120-121(C), 44 (2011)
18. L. Luquot, M. Andreani, P. Gouze, P. Camps, *Chemical Geology* 294-295, 75 (2012). Cited By (since 1996):3
19. C. Palain, Une srie dtritique terrigne. les grs de silves: Trias et lias infrieur du portugal. Tech. rep., Servicio Geologico Portugal (1979)
20. D. Mougnot, J. Monteiro, P. Dupeuble, J. Malod, *Ciencias da Terra* 5, 223 (1979)
21. C. Montenato, F. Guery, P. Berthou, *Proceeding of the Ocean Drilling Program* 103 (1988)
22. G. de Marsily, *Hydrogeologie Quantitative* (Masson, 1981)
23. B. Flannery, H. Deckman, W. Roberge, D. K.L., *Science* 237, 1439 (1987)
24. L. Spirkovska, A summary of image segmentation techniques: Nasa technical memorandum. Tech. rep., NASA, California USA (1993). URL http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19940006802_1994006802.pdf
25. J. Hoshen, R. Kopelman, *Phys. Rev. B* 14, 3438 (1976). DOI 10.1103/PhysRevB.14.3438
26. S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* (Springer-Verlag, 2002)
27. M. Ben Clennell, *Developments in Petrophysics*, Geological Society of London Special Publication 122, 299 (1997)
28. R. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes* (Butterworths, 1959)
29. H. Blum, in *Models for the Perception of Speech and Visual Form*, ed. by W. Wathen-Dunn (MIT Press, Cambridge, 1967), pp. 362–380
30. W.B. Lindquist, A. Venkatarangan, *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy* 24(7), 593 (1999). DOI 10.1016/S1464-1895(99)00085-X
31. T.C. Lee, R.L. Kashyap, C.N. Chu, *CVGIP: Graphical Models and Image Processing* 56(6), 462 (1994). DOI 10.1006/cgip.1994.1042
32. A. Meijster, J.B. Roerdink, W.H. Hesselink, *Mathematical Morphology and its applications to image and signal processing* pp. 331–340 (2002)
33. D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, *User guide to phreeqc (version2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport* (1999). 99-4259
34. G. Archie, *AAPG* 36-2 (1952)
35. J. Focke, D. Munn, *Society of Petroleum Engineers Formation Evaluation* 2, 155 (1987)
36. J. Qajar, N. Francois, C.H. Arns, *Society of Petroleum Engineers - SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia 2012, OGWA - EOR: Building Towards Sustainable Growth* 1, 117 (2012)
37. C.N. Fredd, H.S. Fogler, *AIChE Journal* 44(9), 1933 (1998)
38. C. Noiriel, L. Luquot, B.Mad, L. Raimbault, P. Gouze, J. van der Lee, *Chemical Geology* 265(1-2), 160 (2009)
39. G. Mavko, A. Nur, *Geophysics* 62, 1480 (1997)
40. H. Pape, C. Clauser, J. Iffland, *Geophysics* 64(5), 1447 (1999)
41. J. Kozeny, *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat.* 136a, 271 (1927)
42. P. Carman, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 15, 150 (1937)

43. F. Dullien, Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure (Academic Press, San Diego, 1992)
44. Y. Bernabe, W. Brace, B. Evans, Mechanics of Materials 1, 173 (1982). DOI 10.1016/0167-6636(82)90010-2
45. N. Epstein, Chemical Engineering Science 44, 777 (1989)
46. K. Verwer, G. Eberli, R. Weger, AAPG Bulletin 95-2, 175 (2011)

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

Le stockage géologique du CO₂ est une solution pour diminuer les émissions de CO₂ de processus industriels (i.e. combustion de l'énergie fossile) dans l'atmosphère, en injectant le CO₂ dans les formations rocheuses profondes. En particulier, les aquifères salins profonds détiennent, de loin, le plus large potentiel pour la séquestration du CO₂ dans les formations géologiques en termes de volume. Cependant, la dissolution d'une partie (plus de 29%, Bachu 2000) du CO₂ injecté dans l'eau de formation tend à déséquilibrer le système chimique du réservoir cible conduisant à l'établissement de processus géochimiques (dissolution/précipitation) qui peuvent modifier de façon irréversible la structure des pores et par conséquent les propriétés du réservoir (pétrophysiques, hydrodynamique et mécaniques). Les changements induits des propriétés pétrophysiques (i.e. perméabilité k) peuvent largement contrôler l'injectivité et ainsi le champ de pression dans le réservoir, et aussi la propagation du CO₂. Les propriétés mécaniques contrôlant de très près la sensibilité du champ de contraintes du réservoir, leur modification peut être dommageable au puit ou à l'intégrité du réservoir (activation ou réactivation de fractures).

Ainsi, afin de mieux comprendre le comportement dynamique du réservoir cible durant une injection et d'évaluer les risques, la prise en compte des changements dans les propriétés des réservoirs induits par une modification de la structure des pores durant une injection de CO₂ demeure décisive. Cependant, l'application des modèles des processus de transport et de réaction échoue le plus souvent dans le cas des carbonates, car contrainte par l'hétérogénéité dans la distribution des pores et des minéraux carbonatés, ainsi que par l'incertitude sur la cinétique de réaction des minéraux carbonatés dans des eaux chargées en CO₂.

C'est dans cette problématique que s'inscrit cette thèse, dont l'objectif est de réaliser des expériences de percolation de saumures enrichies en CO₂ à travers des échantillons de roche carbonatée et dans des conditions thermodynamiques (Température et Pression) et de pression partielle de CO₂ attendues dans le cadre du stockage en profondeur (section 5). L'objectif de l'étude est de caractériser les changements dans les propriétés pétrophysiques et explicitement les relations existantes entre ces changements (e.g. perméabilité k versus porosité ϕ ; surface réactive S_r versus porosité ϕ , k versus *hétérogénéité initiale de la roche*), dans le but de paramétrer et de valider les modèles prédictifs des processus de transport et réactions se produisant durant une injection de CO₂. Pour se faire, des protocoles expérimentaux et analytiques ont été établis. L'évolution de la perméabilité $k(t)$ est suivie tout au long des expériences à partir de la mesure en continu de la différence de pression $\Delta P(t)$ entre l'amont et l'aval de l'échantillon de roche. La variation de la porosité $\phi(t)$ quant à elle est déduite à partir d'analyses à l'ICP-AES de la spéciation des fluides de sortie continuellement échantillonnés. Le dispositif expérimental, construit pour simuler de massives injections de CO₂ in-situ, à l'échelle du laboratoire, dans les conditions thermodynamiques de stockage de CO₂, permet ainsi le contrôle de deux paramètres macroscopiques : k et ϕ .

La micro tomographie haute résolution à rayon X (MTRX) des échantillons de roche est réalisée avant et après injection afin d'explorer les modifications dans la structure de la roche (section 6): quantification de la variation des volume ratio des phases constitutives de la roche, identification et caractérisation (en termes de géométrie et de topologie) de conduits d'écoulement à travers l'échantillon de roche. Cette investigation structurale est faite à partir d'outils numériques spécifiquement développés pour cette étude.

Nos expériences de percolation à travers les roches carbonatées ont indiqué qu'une modification de la structure des pores par dissolution peut soit améliorer (section 10, Annexe A) soit détériorer (section 8 et 9) la valeur de la perméabilité k de la roche. Elles ont aussi montré qu'au fur et à mesure que l'agressivité du fluide diminue (diminution du P_{CO_2}), le régime de dissolution passe d'un régime hétérogène à un régime uniforme; ce qui est escompté durant une injection en profondeur.

Dissolution et formation de conduit d'écoulement : amélioration de k

Avec des eaux fortement sous saturées (condition proche du puit d'injection), ce qui est le cas de Port1 et Port2 (section 10), la perméabilité k de la roche augmente à travers un conduit d'écoulement hautement conductible créé par dissolution (e.g. *wormhole*) : augmentation de k avec la porosité ϕ . Cependant la structure des ces conduits ainsi que l'augmentation de k résultante peuvent être variables, en fonction du régime de dissolution impliquée qui dépend entre autre de la composition de la saumure (P_{CO_2}) : un régime de type wormhole dominant percolant (Port1 - $P_{CO_2} = 3.4$ MPa) conduit à une augmentation critique de la perméabilité, alors qu'un régime de type wormhole ramifié (Port2 - $P_{CO_2} = 0.34$ MPa) a montré une augmentation moins importante.

Précédemment cette augmentation de k avec ϕ ($k \approx \phi^n$) à travers des *wormholes* a été largement observée lors d'expériences de percolation de fluide très réactif en présence de CO_2 à travers des échantillons de roche carbonatée (Egermann et al., 2005; Gouze et Luquot 2009 ; Luquot et Gouze 2011). Attendu proche du puit d'injection, la formation de wormholes demeure escomptée, car tend à améliorer l'injectivité et aussi à favoriser le déplacement spatial du CO_2 . D'ailleurs elle est artificiellement provoquée lors de stimulations de réservoirs carbonatés par les pétroliers afin de connecter ou reconnecter (après endommagement du réservoir) le puit de production et le réservoir. Cependant, un régime optimal de wormhole est souhaité, c'est-à-dire pour lequel la perméabilité augmente tout en minimisant la variation de la porosité (pour minimiser l'impact sur les propriétés mécaniques de la roche et sur le champ de pression du réservoir, ainsi éviter les risques de fracturation donc de fuite potentielle). Ceci s'apparente au régime de wormhole ramifié Port2 formé à P_{CO_2} modérée.

Dissolution et migrations de particules : détérioration de k

Avec des eaux à faible pression partielle de CO_2 , le régime de dissolution est plus uniforme engendrant des modifications structurales quasi homogènes (Port3, Port4 et section 8 et 9). Dans ces conditions, Port4 et les résultats présentés dans les chapitres 8 et 9 ont indiqué que les processus de dissolution peuvent être complexes comprenant des phénomènes de transport de particules, ce qui résulte en une atypique relation $k - \phi$ due à des phénomènes d'obstruction de pore throat (*pore clogging*): diminution de k pendant que l'espace poral est élargi par dissolution.

Comparé au phénomène de *wormholling*, cette relation atypique $k - \phi$ en contexte de dissolution demeure un résultat innovant et cette thèse fait parti des récentes études l'ayant exploré et mentionné. Pour l'instant, Qajar et al., 2012, en plus de nos études, ont vraiment étudié ces phénomènes et les mécanismes les contrôlant, en utilisant un protocole d'analyse similaire que le notre à savoir l'investigation de la modification de la structure par le biais de la micro tomographie haute résolution à rayon X. Cependant, leur expérience a été réalisée à 23°C de température et à des pressions de fluide de pore qui variaient entre 1 à 2.6 atm, ceci

n'apparentant pas aux conditions thermodynamiques d'injection de CO₂ en profondeur, comparé à nos conditions d'expériences.

Contrôlé par la résistance à l'écoulement du réservoir cible, l'injectivité peut être altérée par la diminution de la perméabilité due à es processus de *pore clogging*.

Pour une injection à pression constante, le taux de CO₂ injecté sera substantiellement diminué diminuant ainsi la productivité du puit d'injection. Ce phénomène de déclin de l'injectivité est largement observé dans le cadre de l'exploitation des réservoirs pétroliers (Civan 2000) due à l'injection d'eau de mer à fort débit (Sharma et al 2000, Boisdet et al 1989) : endommagement du réservoir et ainsi déclin de la productivité du puit résultant de la réduction de k au environ du puit d'injection due à l'obstruction de l'espace poral par des particules arrachées mécaniquement. Dans certains cas, le puit est abandonné.

Dans le cas d'une injection à débit constant, la pression de pore peut aussi augmenter due au *pore clogging*, ce qui peut induire des gradients de contraintes possiblement préjudiciables à l'intégrité du réservoir : activation ou réactivation de fractures (structures potentielles pour la fuite du gaz).

Cependant en se référant au chapitre 9, le pore clogging demeure un phénomène irréversible dans le contexte d'un écoulement continu de fluide réactif (i.e. piégeage par solubilité du CO₂, section 1.3.4). De plus, le temps pour qu'il soit renversé peut être relativement court comparé aux périodes d'équilibration pour la séquestration du CO₂ (plusieurs dizaines d'années).

Perspectives

L'analyse des images MTRX, acquises avant et après injection, a rendu possible une bonne exploration des mécanismes contrôlant la relation atypique $k - \phi$. Cependant, l'investigation de ces mécanismes par le biais la tomographie peut être affinée dans l'avenir en améliorant la résolution des images. Comme décrit dans le chapitre 8, l'agrégat de particules (zone à faible perméabilité) obstruant les pores apparaît sur les images MTRX comme une phase (e.g. la phase microporeuse), donc les fines particules ni les petits pores inclus dans cet agrégat sont identifiables. Ainsi une résolution en dessous de la taille des composants de cette phase microporeuse permettra de quantifier la taille des particules transportées et ainsi d'explorer l'évolution de la taille des pores throat en fonction de la taille des particules transportées. Pour cela, la microscopie électronique à balayage peut être une alternative (Annexe B) mais c'est une méthode destructive. L'amélioration de la résolution peut permettre aussi de calculer la tortuosité de diffusion (par simulation numérique section, 2.1.4) à travers la zone à faible perméabilité (zone dont les vides ne sont pas décrits avec la résolution des images) contrôlant la diminution de la perméabilité en augmentant la tortuosité du chemin.

Une caractérisation structurale des pores (*pore throat*) et interfaces les plus petits n'est aussi pas permise par la résolution de 5.06 μm des images MTRX. Elle ne permet pas de capturer les frontières nettes entre les différentes phases constitutives de la roche (e.g. les frontières sont représentées par une gamme de niveau de gris) et surtout ne permet pas de capturer les vides inclus dans la phase microporeuse (vides ayant une taille inférieure à 5.06 μm) qui demeure une phase pouvant contrôler la perméabilité k de la roche. Ainsi, une mauvaise interprétation des voxels (i.e. interpréter un voxel de la phase vide comme étant un de la phase solide) peut survenir durant la segmentation des images sur laquelle est basée toute l'analyse structurale. Donc, l'amélioration de la taille des voxel est un point clé à envisager dans les travaux futur, en particulier dans l'exploration des processus migratoires de fines particules associés à la dissolution. Dans le cas des carbonates, la précision de images est d'autant plus importante du fait de leur forte hétérogénéité dans la distribution des pores pouvant contrôler

de très près l'évolution de la perméabilité k . Notons que les segmentations d'images (section 6.3.2) sont calibrées avec des données expérimentales, ce qui minimise les artéfacts issus de la résolution du voxel. Dans cette thématique de recherche, un suivi dans le temps de la modification de la structure (acquisition faite juste avant et après injection) peut prochainement être envisagé afin de bien cerner le comportement dynamique de la roche durant l'évolution spatiale et temporelle du CO₂.

Les outils informatiques préexistants, ceux développés et utilisés pour le traitement et l'analyse des images MTRX se sont révélés performants et se sont avérés très utiles pour la réalisation de certains travaux. *Tous* les échantillons étant composés de plusieurs phases (phase vide, solide et microporeuse), le développement d'un programme de segmentation « 3 phases » basé sur la croissance de phase (box 6.1) était incontournable ; les résultats obtenus ont été satisfaisants. L'implantation de notre méthode de computation de la porosité incluse dans la phase microporeuse ϕ_μ (section 6.3.2) s'est aussi révélée déterminante et concluante sur bon nombre de nos travaux. Cependant, l'optimisation, la complète automatisation et la parallélisation futures de ces programmes informatiques pourrait fortement réduire les temps de calcul, mais aussi alléger le travail manuel lors du traitement des images MTRX (i.e. la calibration de la segmentation des images, en réalisant plusieurs séries avec différentes valeurs aux limites pour minimiser la différence entre la valeur de porosité calculée sur les images et celle obtenues expérimentalement).

Application à la modélisation

L'objectif principal de ce travail est de fournir une base de donnée expérimentale pour développer des outils pour la modélisation à grande échelle, à propos des changements de propriétés hydrodynamique de réservoir induits par une modification de la structure (e.g. perméabilité k versus porosité ϕ ; surface réactive S_r versus porosité ϕ , k versus *hétérogénéité initiale de la roche*), afin de capturer le comportement dynamique du réservoir cible durant une injection de CO₂.

L'ensemble des apports de la MTRX (structure) et de par l'expérimental (k - ϕ) lors de cette étude peuvent significativement être améliorés si les données expérimentales sont modélisées. Cependant, cette utilisation de nos données expérimentales à cette fin requière des modélisations spécifiques et complexes à l'échelle du pore, ainsi demande des stratégies de changements d'échelle (*upscaling*) pour obtenir des modèles à l'échelle de Darcy. Cet *upscaling* reste à ce jour un enjeu, en particulier dans le cas des réservoirs carbonatés où subsiste une forte hétérogénéité de la distribution des pores et des minéraux carbonatés (calcite, dolomite). Il suffit de changer d'échelle pour que les caractéristiques de la roche (hétérogénéité) varient fortement ; ainsi ce n'est pas certain que le comportement dynamique obtenu suite à une injection de CO₂ soit le même que celui à une échelle beaucoup plus grande. L'annexe A montre que l'hétérogénéité initiale de la roche, même sur une carotte centimétrique contrôle l'évolution de la perméabilité. De plus, nos expériences en laboratoire durent sont courtes (une semaine), alors que les périodes d'équilibration pour la séquestration du CO₂ sont de plusieurs dizaines d'années. Ainsi, la problématique demeure : « comment extrapoler le comportement dynamique d'une semaine d'un échantillon de roche centimétrique suite à une injection de CO₂ aux échelles temporelle et spatiale du stockage géologique ».

Dans le contexte de la dissolution associée à de la migration de particules, la modélisation des données expérimentales, en évaluant à partir de lois macroscopiques le déplacement et l'accumulation de particules, tout en tenant compte les mécanismes de détachement des particules, est un challenge mais reste une nécessité.

REFERENCES

- ADEME, IFP, et al. (2005). "La capture et le stockage géologique du CO₂." BRGM Collection.
- Algive, L., S. Bekri, et al. (2007). Reactive Transport: Experiments and Pore Network Modelling. Paper SCA2007-10 presented at the International Symposium of the Society of Core Analysts, Calgary, Canada.
- Bachu, S. (2000). "Sequestration of CO₂ 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. Gunter, et al. (1994). "Aquifer disposal of CO₂: Hydrodynamic and mineral trapping." Energy conversion and management **35**(4): 269-279.
- Bazin, B. (2001). "From matrix acidizing to acid fracturing: A laboratory evaluation of acid/rock interactions." Old Production & Facilities **16**(1): 22-29.
- Bear, J. (1972). Dynamics of fluids in porous media, Courier Dover Publications.
- Bekri, S., J.-F. Thovert, et al. (1997). "Dissolution and deposition in fractures." Engineering geology **48**(3): 283-308.
- Bekri, S., J. Thovert, et al. (1995). "Dissolution of porous media." Chemical engineering science **50**(17): 2765-2791.
- Bennion, D. B., F. B. Thomas, et al. (1995). "Mechanisms of Formation Damage and Permeability Impairment Associated With the Drilling, Completion and Production of Low API Gravity Oil Reservoirs." Paper SPE 30320, presented International Heavy Oil Symposium, Calgary, Alberta, Canada: 698-707.
- Benson, S., P. Cook, et al. (2005). "Underground geological storage." IPCC special report on carbon dioxide capture and storage: 195-276.
- Benson, S. M., E. Gasperikova, et al. (2005). Monitoring protocols and life-cycle costs for geologic storage of carbon dioxide. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7).
- Berner, R. A. and J. W. Morse (1974). "Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water; IV, Theory of calcite dissolution." American Journal of Science **274**(2): 108-134.
- Blunt, M. (2010). "Carbon dioxide storage." Grantham Institute Briefing Paper 4.
- Blunt, M., F. J. Fayers, et al. (1993). "Carbon dioxide in enhanced oil recovery." Energy conversion and management **34**(9): 1197-1204.
- Boisdet, A., J. Cautru, et al. (1989). Experiments on reinjection of geothermal brines in deep Triassic sandstones. International Seminar European Geothermal Update, European Union Commission.

- Boulvain, F. (2011). "Identification microscopique des principaux constituants des roches sédimentaires." <http://www2.ulg.ac.be/geolsed/TP/TP.htm>.
- Bryant, E. (1997). Climate process and change, Cambridge University Press.
- Carman, P. (1937). "Fluid flow through granular beds." Transactions-Institution of Chemical Engineeres **15**: 150-166.
- Carroll, S., Y. Hao, et al. (2013). "Development of scaling parameters to describe CO₂-rock interactions within Weyburn-Midale carbonate flow units." International Journal of Greenhouse Gas Control.
- Chandez, F. and G. Montarou (2010). "Analyse avec le logiciel ImageJ d'un lot d'images en microscopie par immunofluorescence de cellules de fibroblastes irradiées en X à l'ESRF."
- Choquette, P. W. and L. C. Pray (1970). "Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates." AAPG Bulletin **54**(2): 207-250.
- Chou, L., R. M. Garrels, et al. (1989). "Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals." Chemical Geology **78**(3): 269-282.
- Civan, F. (2000). "Reservoir Formation Damage-Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation, Gulf Pub." Co., Houston, TX, and Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, 742p.
SI Metric Conversion Factors
ft **3**: 10-12.
- Civan, F. and V. Nguyen (2005). "Modeling particle migration and deposition in porous media by parallel pathways with exchange." Chapter 11: 457-484.
- Clennell, M. B. (1997). "Tortuosity: a guide through the maze." Geological Society, London, Special Publications **122**(1): 299-344.
- Cohen, C. E., D. Ding, et al. (2008). "From pore scale to wellbore scale: impact of geometry on wormhole growth in carbonate acidization." Chemical engineering science **63**(12): 3088-3099.
- Coker, D. A. and S. Torquato (1995). "Extraction of morphological quantities from a digitized medium." Journal of Applied Physics **77**(12): 6087-6099.
- Daccord, G., R. Lenormand, et al. (1993a). "Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—I. Model for the "wormholing" phenomenon." Chemical engineering science **48**(1): 169-178.
- Daccord, G., O. Lietard, et al. (1993b). "Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—II. Convection vs reaction, behavior diagram." Chemical engineering science **48**(1): 179-186.
- Darcy, H. P. G. (1856). Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable.

De Marsily, G. (1986). Quantitative hydrogeology: groundwater hydrology for engineers, Academic Press San Diego, California.

Dunham, R. J. (1962). "Classification of carbonate rocks according to depositional texture."

Egermann, P., B. Bazin, et al. (2005). "An experimental investigation of reaction-transport phenomena during CO₂ injection, SPE 93674." Paper SPE 93674, presented in the 14th SPE Middle East Oil Show, Bahrain.

Embry III, A. F. and J. E. Klovan (1972). "Absolute water depth limits of Late Devonian paleoecological zones." Geologische Rundschau **61**(2): 672-686.

Fredd, C. and M. Miller (2000). Validation of carbonate matrix stimulation models. SPE International Symposium on Formation Damage Control.

Fredd, C. N. and H. S. Fogler (1998). "Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media." AIChE journal **44**(9): 1933-1949.

Gale, J. (2003). "Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done?" Energy **29**(9): 1329-1338.

Golfier, F., F. Golfier, et al. (2001). Acidizing carbonate reservoirs: numerical modelling of wormhole propagation and comparison to experiments. SPE European Formation Damage Conference.

Golfier, F., C. Zarcone, et al. (2002). "On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium." Journal of fluid Mechanics **457**(213): C254.

Gouze, P. and L. Luquot (2011). "X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution." J Contam Hydrol **120-121**: 45-55.

Grigg, R. and R. Svec (2003). Co-Injected CO₂-Brine Interactions with Indiana Limestone. the 2003 Symposium of The Society of Core Analysts.

Grigg, R. B. and R. K. Svec (2003). Co-Injected CO₂-Brine Interactions with Indiana Limestone. the 2003 Symposium of The Society of Core Analysts.

Gruesbeck, C. and R. Collins (1982). "Entrainment and deposition of fine particles in porous media." Old SPE Journal **22**(6): 847-856.

Gunter, W., E. Perkins, et al. (2000). "Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes." Applied Geochemistry **15**(8): 1085-1095.

Gunter, W., E. Perkins, et al. (1993). "Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity." Energy conversion and management **34**(9-11): 941-948.

Gunter, W., B. Wiwehar, et al. (1997). "Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling." Mineralogy and Petrology **59**(1-2): 121-140.

Gunter, W., S. Wong, et al. (1998). "Large CO₂ Sinks: Their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canadian) and provincial (Alberta) perspective." Applied Energy **61**(4): 209-227.

Gunter, W. D., M. J. Mavor, et al. (2005). CO₂ storage and enhanced methane production: field testing at Fenn-Big Valley, Alberta, Canada, with application. Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7).

Hellevang, H., V. T. Pham, et al. (2013). "Kinetic modelling of CO₂-water-rock interactions." International Journal of Greenhouse Gas Control **15**: 3-15.

Herzog, H. J., E. M. Drake, et al. (1997). CO₂ Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change: A White Paper, Final Report, Energy Laboratory, Massachusetts Institute of Technology.

Hitchon, B., W. Gunter, et al. (1999). "Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association." Energy conversion and management **40**(8): 825-843.

Hoefner, M. and H. S. Fogler (1988). "Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media." AIChE Journal **34**(1): 45-54.

Holloway, S. and D. Savage (1993). "The potential for aquifer disposal of carbon dioxide in the UK." Energy conversion and management **34**(9): 925-932.

Hoshen, J. and R. Kopelman (1976). "Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm." Physical Review B **14**(8): 3438-3445.

IPCC (1991). "The Seven Steps to the Vulnerability Assessment of Coastal Areas to Sea-Level Rise-A Common Methodology." Intergovernmental Panel on Climate Change, Response Strategies Working Group Revision No. 1: 27p+23 appendice.

Jepma, C. J. and M. Munasinghe (1997). Climate change policy: facts, issues and analyses, Cambridge University Press.

Kane, A. (1979). "Performance Review of a Large-Scale CO₂-WAG Enhanced Recovery Project, SACROC Unit Kelly-Snyder Field." Journal of Petroleum Technology **31**(2): 217-231.

Koide, H., M. Takahashi, et al. (1995). "Self-trapping mechanisms of carbon dioxide in the aquifer disposal." Energy conversion and management **36**(6): 505-508.

Kozeny, J. (1927). "Ueber kapillare leitung des wassers im boden." Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **136**: 271-306.

Lasaga, A. C. (1998). Kinetic theory in the earth sciences, Princeton University Press.

Lasaga, A. C. and R. J. Kirkpatrick (1981). Kinetics of geochemical processes, Mineralogical Society of America Washington DC.

Luquot, L. and P. Gouze (2009). "Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks." Chemical Geology **265**(1-2): 148-159.

Madé, B., A. Clément, et al. (1990). "Modélisation cinétique et thermodynamique de l'altération: le modèle géochimique KINDIS." Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre **310**(1): 31-36.

Mathis, R. and S. Sears (1984). Effect of CO₂ flooding on dolomite reservoir rock, Denver Unit, Wason (San Andres) field, TX. SPE Annual Technical Conference and Exhibition.

Mays, D. C. and J. R. Hunt (2005). "Hydrodynamic aspects of particle clogging in porous media." Environmental science & technology **39**(2): 577-584.

McDowell-Boyer, L. M., J. R. Hunt, et al. (1986). "Particle transport through porous media." Water Resources Research **22**(13): 1901-1921.

Michielsen, K. and H. De Raedt (2001). "Integral-geometry morphological image analysis." Physics Reports **347**(6): 461-538.

Moberg, R., D. B. Stewart, et al. (2003). "The IEA Weyburn CO₂ Monitoring and Storage Project." Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 1–4 October 2002, Kyoto, Japan, 219–224.

Montenato, C., F. Guery, et al. (1988). "Mesozoïque evolution of the lusitanian basin : comparison with the adjacent margin." Proceeding of the Ocean Drilling Program, 103.

Morse, J. W. and R. S. Arvidson (2002). "The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals." Earth-Science Reviews **58**(1): 51-84.

Morse, J. W. and R. A. Berner (1972). "Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: II. A kinetic origin for the lysocline."

Morse, J. W. and F. T. Mackenzie (1990). Geochemistry of sedimentary carbonates, Elsevier Science.

Mougenot, D., J. Monteiro, et al. (1979). "La marge continentale sud-portugaise: évolution structurale et sédimentaire."

Noiriél, C., D. Bernard, et al. (2005). "Hydraulic properties and microgeometry evolution accompanying limestone dissolution by acidic water." Oil & gas science and technology **60**(1): 177-192.

- Noiriel, C., P. Gouze, et al. (2004). "Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution." Geophysical research letters **31**(24): L24603.
- Noiriel, C., L. Luquot, et al. (2009). "Changes in reactive surface area during limestone dissolution: An experimental and modelling study." Chemical Geology **265**(1): 160-170.
- Noiriel, C., B. Madé, et al. (2007). "Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture." Water Resources Research **43**(9).
- Parkhurst, D. L. and C. Appelo (1999). "User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations."
- Plumber, L. and E. Busenberg (1982). "The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O." Geochim. et Cosmochim. Acta **46**: 1011-1040.
- Plummer, L., T. Wigley, et al. (1978). "The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂." American Journal of Science **278**(2): 179-216.
- Pokrovsky, O. S., S. V. Golubev, et al. (2009). "Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150° C and 1 to 55 atm CO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins." Chemical geology **265**(1): 20-32.
- Qajar, J., N. Francois, et al. (2012). "Micro-tomographic Characterization of Dissolution-induced Local Porosity Changes including Fines Migration in Carbonate Rock." SPE paper 153216, presented at the SPE EOR Conference at Oil and gas West Asia held in Muscat, Oman.
- Richards, T. (2010). Particle clogging in porous media, SKB TR-10-22, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden.
- Riddiford, F. A., A. Tourqui, et al. (2003). "A cleaner development: The In Salah Gas Project, Algeria." Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya, (eds.), 1-4 October 2002, Kyoto, Japan, v.I, 601-606.
- Roques, H. and C. Ek (1973). "Etude expérimentale de la dissolution des calcaires par une eau chargée de CO₂." Ann. Speleol **28**(4): 549-563.
- Ruget-Perrot, C. (1961). Études stratigraphiques sur le Dogger et le Malm Inférieur de Portugal au Nord du Tage: Bajocien, Bathonien, Callonien, Lusitanien, Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos.
- Salvi, S., F. Quattrocchi, et al. (1999). "A multidisciplinary approach to earthquake research: implementation of a Geochemical Geographic Information System for the Gargano site, Southern Italy." Natural Hazards **20**(2-3): 255-278.

- Schechter, R. and J. Gidley (1969). "The change in pore size distribution from surface reactions in porous media." AICHE Journal **15**(3): 339-350.
- Sen, P. N. (2004). "Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry." Concepts in Magnetic Resonance Part A **23**(1): 1-21.
- Sharma, M. M. and Y. C. Yortsos (1987). "Fines migration in Porous Media." AICHE Journal **33**(10): 1654-1662.
- Shiraki, R. and S. L. Brantley (1995). "Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100 C: An evaluation of elementary reaction-based and affinity-based rate laws." Geochimica et cosmochimica acta **59**(8): 1457-1471.
- Sjöberg, E. L. and D. T. Rickard (1984). "Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions." Geochimica et cosmochimica acta **48**(3): 485-493.
- Spirkovska, L. (1993). "A summary of image segmentation Techniques." NASA Technical Memorandum **104022**, California, USA.
- Steefel, C. I. and A. Lasaga (1990). "Evolution of dissolution patterns." Chemical Modeling in Aqueous Systems II **416**: 212-225.
- Svec, R. and R. Grigg (2001). Physical effects of WAG fluids on carbonate core plugs. SPE Annual Technical Conference and Exhibition.
- Tsien, H. (1981). Ancient reefs and reef carbonates. Proceedings of 4th International Coral Symposium, Manila.
- Van Bergen, F., H. Pagnier, et al. (2003). Development of a field experiment of CO₂ storage in coal seams in the Upper Silesian Basin of Poland (RECOPOL). Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), 1–4 October 2002, Kyoto, Japan, Pergamon.
- Vogel, H.-J., U. Weller, et al. (2010). "Quantification of soil structure based on Minkowski functions." Computers & Geosciences **36**(10): 1236-1245.
- Xu, T., E. Sonnenthal, et al. (2006). "TOUGHREACT—A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration." Computers & Geosciences **32**(2): 145-165.
- Zinsmeister, L., J. Dautriat, et al. "Mechanical behavior of an altered reservoir limestone: multi-scale and core analysis approaches."

ANNEXE

A. Abstract allongé présenté lors des « Rencontres scientifiques de l'IFP Energies nouvelles »

*Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale.
Pore2Filed 16-18 Novembre 2011, IFP Energies*

http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_Mangane.pdf

Characterization of the changes of reservoirs hydrodynamical properties using X-ray microtomography: Application to CO₂ underground storage.

Papa Ousmane Mangane^{*}, Linda Luquot, Philippe Guoze

Géosciences Montpellier, Université Montpellier2,34095/5, Montpellier, e-mail : mangane@gm.univ-montp2.fr

Abstract — Characterization of the changes of reservoirs hydrodynamical properties using X-ray microtomography: Application to CO₂ underground storage— *Geological storage of CO₂ in reservoir pore fluid (ex: deep saline aquifers), is one of the diverse technologies being explored for decreasing atmospheric concentration of CO₂. After injecting the CO₂ as a supercritical fluid at depth, it will slowly dissolve into the pore water producing low pH fluids having a high capacity for dissolving carbonates and consequently changing irreversibly the hydrodynamical properties of the reservoir. Characterizing these changes is essential for modelling flow and CO₂ transport during and after the CO₂ injection. Here we report experimental results from the injection of the CO₂-saturated brine in limestone cores of 9 mm diameter, 18 mm length for which 3D high-resolution X-ray micro-tomography (XRMT) have been performed before and after the experiment. The objective of this work is to determine changes from pore-to Darcy-scale and specifically the time-resolved permeability-porosity relationship. The experiments are set up for reproducing CO₂ injection conditions at depth (P=120 bars, T=100°C) with a fixed value of CO₂ partial pressure. Permeability is calculated from pressure drop across the sample and porosity is deduced from the chemical concentration of the outlet fluid, while the change of the pore structure is analysed in terms of connectivity, tortuosity and fluid-rock interface from processing the XRMT images.*

Abstract — Caractérisation des changements dans les propriétés hydrodynamiques de réservoirs par le biais de la Micro Tomographie à rayon X : Application au stockage géologique du CO₂ — *Le stockage géologique du CO₂ dans la porosité de réservoir (ex: aquifères salins profonds), est l'une des diverses technologies étant explorées pour réduire la concentration de CO₂ atmosphérique. Après l'injection du CO₂ en tant que fluide supercritique, il se dissoudra dans l'eau de formation produisant des fluides à faible pH ayant une forte capacité pour dissoudre les carbonates et par conséquent changeant de façon irréversible les propriétés du réservoir. La caractérisation de ces changements est essentielle pour la modélisation d'écoulement et du transport du CO₂ durant et après l'injection de CO₂. Dans cette étude, on reporte les résultats expérimentaux d'une injection de saumure saturée en CO₂ dans une carotte de limestone de 9 mm de diamètre et 18 mm de long, dont la micro-tomographie haute résolution à rayon X (MTRX) a été réalisée avant et après l'expérience. L'objectif de cette étude est de déterminer les changements de l'échelle du pore à celle de Darcy et explicitement les relations perméabilité-porosité. L'expérience a été établie pour reproduire les conditions d'injection du CO₂ en profondeur (P=120 bars, T=100°C), avec une valeur de pression partielle de CO₂ fixée. La perméabilité est calculée à partir de la différence de pression à travers l'échantillon et la porosité est déduite à partir des concentrations chimiques des fluides de sortie, pendant que les modifications dans la structure des pores sont analysées en terme de connectivité, de tortuosité et d'interface fluide-roche en traitant les images MTRX.*

INTRODUCTION

CO₂ underground sequestration can be performed in deep saline aquifer and depleted oil and gas reservoir (Koide et al., 1992). After being injected, CO₂ is progressively dissolved into the formation brine, producing a decrease of its pH. Dissolution is expected due to pH decrease in the case of limestone reservoirs. Some studies have shown that when under-saturated fluid is injected with an intermediate to low flow rate, heterogeneous dissolution patterns may develop according to the initial heterogeneities of the hydrodynamic properties of the rock sample (Daccord et al., 1993; Luquot and Gouze, 2009). These heterogeneous patterns correspond to localized conductive channels (wormhole-like structure), which lead to the increase of permeability, whereas high flow rates will trigger more homogeneous dissolution (Golfier et al., 2002; Gouze and Luquot, 2011). These dissolution regimes will promote distinctly different changes in porosity (ϕ), permeability (k), and mineral-fluid interface area (S_r). The later will control strongly the effective dissolution rate (Luquot and Gouze, 2009) according to the following relation (Lasaga., 1998; Plummer et al., 1978):

$$v = rS_r(1 - \Omega) \quad (1)$$

where, v is the carbonate dissolution velocity (s^{-1}), r the intrinsic kinetic rate coefficient ($m^{-2}.s^{-1}$), S_r the reactive surface area of the mineral phase (m^2), Ω the dimensionless saturation index that quantifies the disequilibrium state of the water-mineral system

Reservoirs properties changes and specifically the relationships between them (e.g k or S_r versus ϕ) must be accurately characterized for modeling the macroscale transport and reaction processes occurring during CO₂ injection. Yet, the reactive surface area is assumed constant (Xu et al., 2004) or deduced from empirical models

based on the ratio of surface-to-volume of spheres (Noiriel et al., 2009) for most of the published applications. Conversely, X-ray microtomography (XRMT) can be used to quantify the fluid-rock interface changes at different elapsed times during dissolution (Noiriel et al., 2004). For instance, Luquot and Gouze (2009) evaluated $S_r(t)$ during dissolution experiments by the inversion of the time-resolved porosity data, using a fitted non-linear model relating the S_r to the porosity at Darcy scale. The characterization of the associated permeability changes is also critical for model calibration. However, standard model relating permeability changes to porosity usually fails for applications to limestone and it is necessary to explore the dependence of k to others parameters (i.e. tortuosity, pore size distribution) in addition to porosity.

Here, we report the experimental results from the injection of CO₂-enriched brine into a limestone sample. The experiment is carried out for reproducing CO₂ injection conditions at depth. Permeability change $k(t)$ is calculated from pressure drop across the rock sample. Porosity changes are deduced from chemical analyses of the outlet fluid. The evolution of pore structure, in term of connectivity, tortuosity and fluid-rock interface area, is investigated from 3D X-ray micro-tomography (XRMT).

1 MATERIALS AND METHODS

1.1 Experimental approach

The experiment, D4, involved the injection of CO₂-enriched fluid through a cylindrical rock sample of 9 mm diameter (D) and 18 mm length (L). The reservoir rock, used here, is an oolitic Mg-rich calcite from the Mondeville formation of Middle Jurassic age (Paris Basin, France). The experiment was performed using an experimental device, which was engineered to mimic in situ massive CO₂ injection in reservoir samples at the laboratory scale. A complete description of the apparatus is given in Luquot and Gouze (2009). The experiment presented here was realized under in situ

sequestration conditions ($T = 100^\circ\text{C}$ and $P = 12 \text{ MPa}$). CO_2 partial pressure was fixed to 2.95 MPa. The inlet fluid composition is $C_{\text{Na}} = C_{\text{Cl}} = 1000 \text{ mmol.l}^{-1}$, $C_{\text{Ca}} = 9.85 \text{ mmol.l}^{-1}$, $C_{\text{M}} = 0.2 \text{ mmol.l}^{-1}$, corresponding to equilibrium with the reservoir prior to the CO_2 enrichment. The fluid was injected at a constant flow rate of $Q = 1 \text{ ml.min}^{-1}$.

1.2 Monitoring changes in porosity and permeability

The permeability of the limestone during the CO_2 brine injection $k(t)$ is calculated from pressure drop $\Delta P(t)$. According to Darcy law, the ratio of the volumetric flow rate to the pressure difference is proportional to the sample permeability $k(t) [\text{m}^2]$:

$$k(t) = \mu L Q / S \Delta P(t) \quad (2)$$

where L is the length of the sample [m], S is the cross-sectional area [m^2], μ is the dynamic viscosity of the fluid [Pa.s]. The porosity change with time $\phi(t)$ is deduced from chemical species mass transfer occurred during the fluid rock interactions. The outlet fluid is regularly sampled and analyzed for Ca and Mg concentrations using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer (ICP-AES). From these analyses, we estimated the volume of dissolved calcite $V_{\text{cal}}(t)$, which is used to calculate the sample-scale porosity $\phi(t)$:

$$\frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \frac{1}{V} \frac{\partial V_{\text{cal}}}{\partial t} \quad (3)$$

where V is the volume of the sample (i.e. $V = \pi L D^2 / 4$). To integrate Eq.(3), the porosity at a given time needs to be known (see, Luquot and Gouze, 2009). The porosity of the sample, at the initial time, was estimated using 3D XRMT coupled with standard triple-weight method.

1.3 X-ray micro-tomography

XRMT images of the limestone samples were acquired before and after the experiment at the European Synchrotron

Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (France), using ID19 beam line. Here, the voxel size of the X-ray images is $5.06^3 \mu\text{m}^3$. For a characteristic energy of the incident X-ray beam, the attenuation depends on the density of the rock-sample components. As the sample contains only Mg-rich calcite (1% of Mg), the X-ray absorption map gives the porosity of the sample. A 2-phases image segmentation algorithm, based on the growing phase method (Spirkovska, 1993), was used to determine the porosity phase, the remaining being the massive limestone. The resulting 2-phases images are used to calculate the volume ratio of each of the identified phases and their properties. First, a cluster labeling algorithm (Hoshen and Kopelman, 1976), was used to identify the connected components (clusters) of the phases. Then the macroporosity percolating clusters, i.e. connected pore network from the inlet to the outlet of the cylindrical sample in flow direction, was identified. Here, only one spanning cluster exists both before and after the experiment. In addition, calculation of the Minkovski functionals was carried out on the percolating cluster for estimating its surface to volume ratio and average geometrical characteristics (Micheilsen and Raedt, 2001), as well as statistic measurements such as pore-size distribution and chord-length function (Torquato, 2002) and the diffusional tortuosity (Ben Clennell, 1997; Gouze and Luquot, 2011). These parameters were calculated before and after the experiment on three sub-volume of $800 \mu\text{m}^3$ extracted at the inlet, outlet and in the middle of the sample.

2 RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 reports the variation in time of the normalized concentration ΔC_i (i.e. $\Delta C_i(t) = C_i(t)$ in the outlet fluid minus C_i in the inlet fluid, where i corresponds to Ca and Mg). $\Delta C_i(t)$ is positive, denoting dissolution. According to equation 1, the decrease of the dissolution rate denotes a reduction of the reactive surface area, because Ω_{cal} stay almost constant. Fig.2 presents the sample-

averaged change in porosity, deduced from mass balance equation (Eq.3). We observed that the porosity increases, reflecting dissolution processes. This increase is also confirmed by the estimation of average porosity from XRMT (Fig.3). We noted important changes in the porosity at the inlet of the rock-sample (16.05% of difference in porosity during the experiment). This is due to the high under-saturation of the injected CO₂-enriched brine. This difference decreases with z as reaction acts to decrease the value of $1 - \Omega_{cal}$ (pH and Ca concentration increase) and S_r .

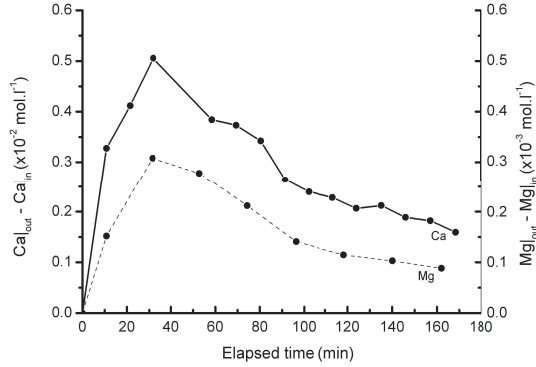


Fig.1. Normalized time-resolved concentrations of ΔC_{Ca} and ΔC_{Mg}

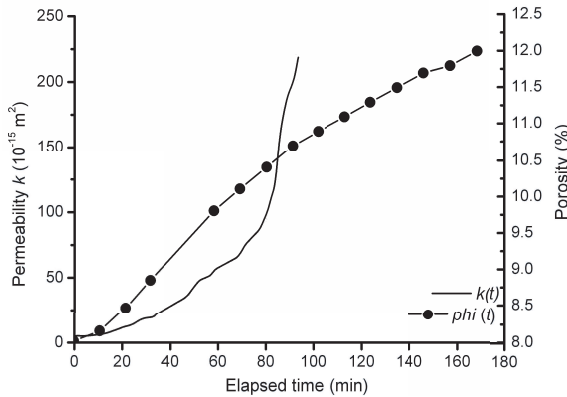


Fig.2. Variation of porosity and permeability with time.

For a given under-saturated fluid, the dissolution mechanism is related to the flow rate Q . Here, we are in the case where the injection flux is low inducing a low hydrodynamical renewal of the CO₂-enriched brine into the porous network; the overall reaction rate is controlled by the rate

of reactants renewing at the reaction sites (transport-limited reaction; Lasaga, 1998). At Darcy scale, transport-limited dissolution promote localized dissolutions, those distribution depends on the initial heterogeneity of the rock-sample. Here, the rock-sample displays a single highly conductive flow channel after the CO₂-rich brine percolation (Fig.3). Note that, initially this rock presented a well-marked connected cluster that has been remodeled by the dissolution. The heterogeneity of the sample along the flow direction, before the experiment, is evidenced by the tortuosity that displays low value in the middle of the sample (~ 4) whereas it is characterized by high values (~ 7) at both edges (Fig.3). The permeability change with time $k(t)$, for the experiment is reported in Fig.2. The permeability increases all along the experiment. This increase is not linear ($\partial k/\partial t$ not constant).

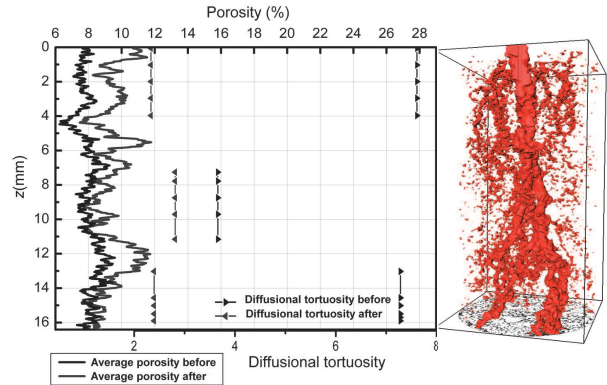


Fig.3. Left : x-y averaged porosity profile and diffusional tortuosity along the sample in the flow direction (z) before and after the experiment. Right : Connected cluster after experiment (note that although it is not easy to visualize because of the small size of the pixels, all the cluster components are connected).

The rapid increase of k at the end of the experiment denotes the breakthrough of the wormholes at $t = 76$ min. For low-porosity media, but far from the percolation threshold, it is often observed that changes in permeability scale with porosity, i.e. $k \sim \phi^m$ (Bernabé et al., 1982). The functional relationship, introducing the porosity threshold value ϕ_c below which

porosity is unconnected at the scale of the sample, is (Luquot and Gouze, 2009):

$$k = \theta(\phi - \phi_c)^n \quad (4)$$

where θ is the unit scaling. Constant parameters characterizing the rock and the mass transfer processes are lumped into the exponent coefficient n . For this experiment we obtain a high value of $n \cong 3.8$ (Fig.4). However, this experiment was realized in the same conditions than the experiment D3 (see Luquot and Gouze, 2009) during which, homogeneous dissolution was characterized and consequently a smaller n value determined ($n = 0.29$). This difference can be explained by the development of a dominant wormhole during this experiment D4, which is related to the existence of a preferential flow path before the experiment. The enlargement of the initial connected cluster and the reduction of the tortuosity by the dissolution lead to a rapid increase of permeability while porosity increase (i.e. mass transfers) is relatively low.

During the experiment, the surface-to-pore volume ratio decrease of 39.7% and drive the decrease with time of the dissolution rate.

As complementary characterization of the dissolution we note that, while the diffusional tortuosity decreases noticeably (67.57% at the top and bottom of the sample and 17.65% at the middle), the statistical analysis of macroporosity using chord-length density and pore size distribution functions (Torquato, 2002) show a large increase of the average pore size, while the variability around the mean and structure correlation seems to be less affected by the dissolution.

SUMMARY AND CONCLUSION:

We presented a CO₂-rich brine percolation experiment through a limestone sample realized at in situ reservoir conditions. We characterized the formation of a dominant wormhole during the dissolution process. This non-uniform dissolution is generally

observed near the injection well, where the pH is lower. We demonstrated that the highly conductive channel results from the enlargement and structural modification of a preexistent preferential flow path into the rock-sample. We also established that the permeability change is not only linked to the porosity change but also to initial structural and geometrical parameters. Structural characterization of the porous network, using XRMT, is then decisive to predict the permeability changes during CO₂ injection.

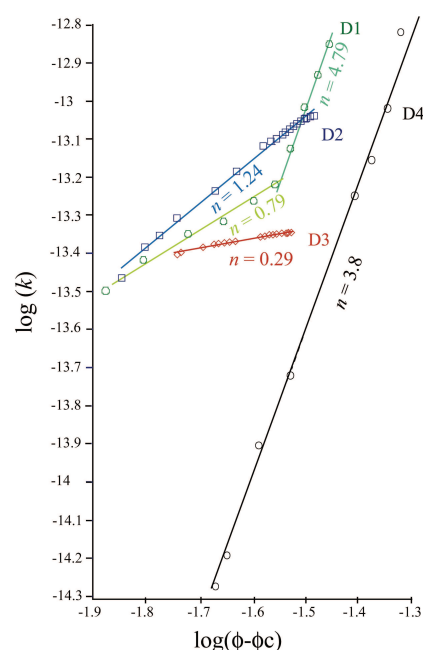


Fig.4. Log-permeability versus log-porosity for the experiments D1, D2, D3 and D4 (modified from Luquot and Gouze, 2009).

REFERENCES

1. Bernabé, Y., Brace, W.F., Evans, B. Permeability, porosity and pore geometry of hotpressed calcite. *Mech. Mater.*, 1, 173-183.
2. Clennell, M. Ben., 1997. Tortuosity: a guide through the maze, Geological Society, London, Special Publications 122, 1, pp.300-344.
3. Daccord, G., Lietard, O., Lenormand, R., 1993. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid: 1.model for the wormholing phenomenon. *Chem. Eng. Sci.*, 48(1): 169-178.
4. Golfier, F., Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., Quintard, M., 2002. On the ability of a Darcy-scale model to capture wormhole formation during the dissolution of a porous medium. *J. Fluid Mech.* 457.213-254.

5. Gouze, Ph., Luquot, L., 2011. X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution. *J. Cont Hydro* 120-121, 45-55.
6. Hoshen, J., Kopelman, R., 1976. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Phys. Rev. B* vol. 14 p. 3438.
7. Koide, H., Tazaki, Y., Noguchi, S., Nakayama, S., Iijims, M., Ito, K., Shindo, Y., 1992. Subterranean Containment and Long-Term Storage of Carbon Dioxide in Unused Aquifers and in depleted Natural Gas Reservoirs, *Energy Conversion and Management*, 33, 619-626.
8. Lasaga, A., 1998. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*. Princeton University Press, New Jersey.
9. Luquot, L., Gouze, Ph., 2009. Experimental determination of the porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chem. Geol.* 265, 148-159.
10. Michielsen, K., De Raedt, H., 2001. Integral-Geometry Morphological Images Analysis. *Phys. Rep.* 347 461-538.
11. Noiriél, C., Gouze, Ph., Bernard, D., 2004. Investigation of porosity and permeability effects from microstructure changes during limestone dissolution. *Geophys. Res. Lett.* 31, L24603. Doi:10.1029/2004GL01572.
12. Noiriél, C., Luquot, L., Madé, B., Raimbault, L., Gouze, Ph., van der lee, J., 2009. Changes in reactive surface area during limestone dissolution: An experimental and modeling study. *Chem. Geol.* 265 (1-2), 160-170.
13. Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *Am. J. Sci.* 278, 179-216.
14. Spirkovska. L., 1993. A summary of image segmentation Techniques, NASA Technical Memorandum 104022.
15. Torquato, S., *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*, (Springer-Verlag, New York, 2002).
16. Xu, T., E. Sonnenthal, N. Spycher, K. Pruess, 2004. TOUGHREACT user's guide: A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variable saturated geologic media.

B. Visualisation du *pore clogging*

Cette annexe présente une planche d'images (MEB, images optiques) mettant en exergue l'accumulation de particules dans la macroporosité du carbonate de Mondeville, Bassin de Paris (section 8). La résolution des images MTRX ne permettant pas de capturer la structure de ces agrégats, des lames minces ont été échantillonnées en base d'échantillon là où la porosité totale et le volume ratio des macropores diminuent par *pore clogging* (section 8) :

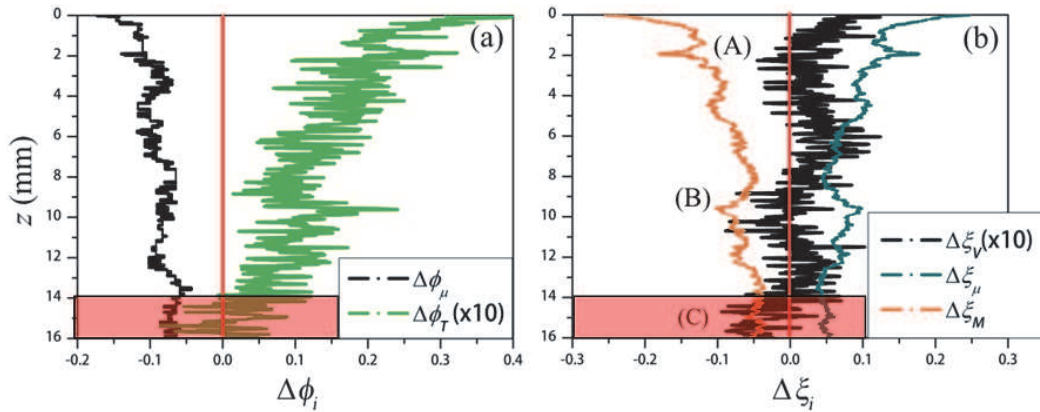
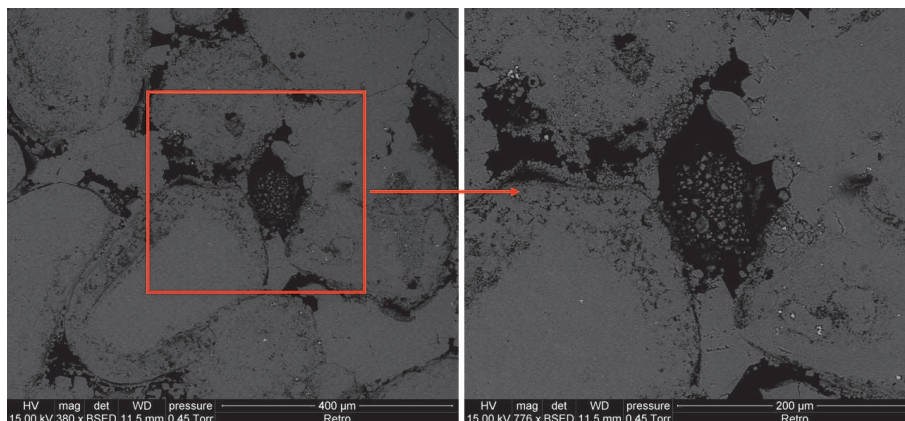
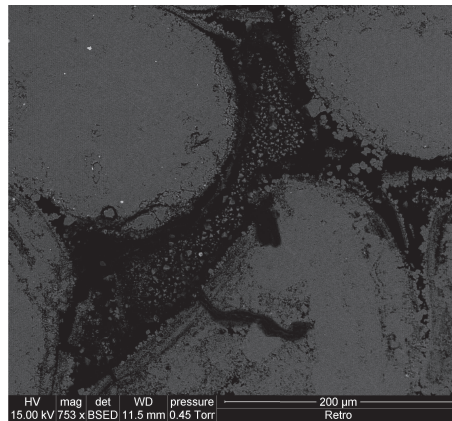


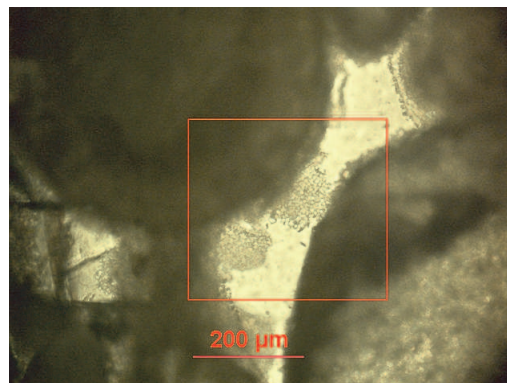
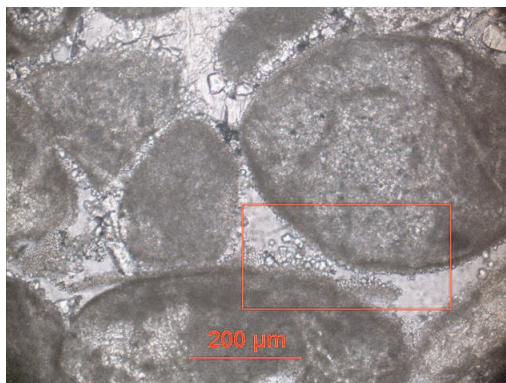
Fig.1. Figure 8.5 modifiée. La zone rouge correspond à la zone où les lames minces sont échantillonnées.

Images MEB

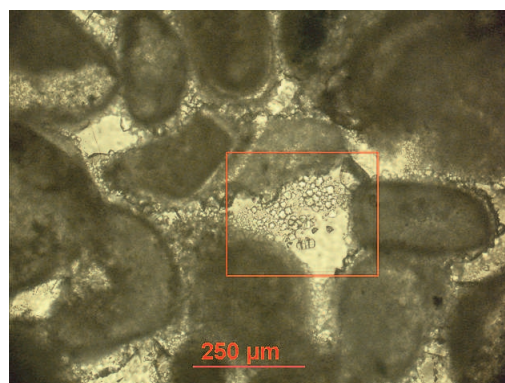
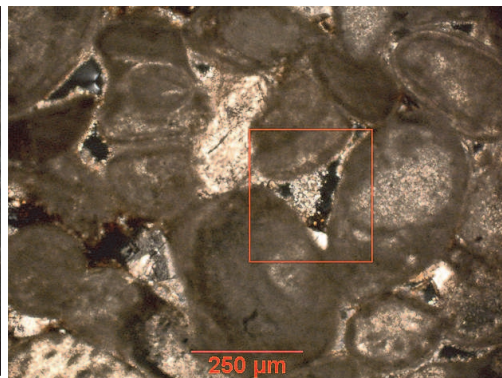
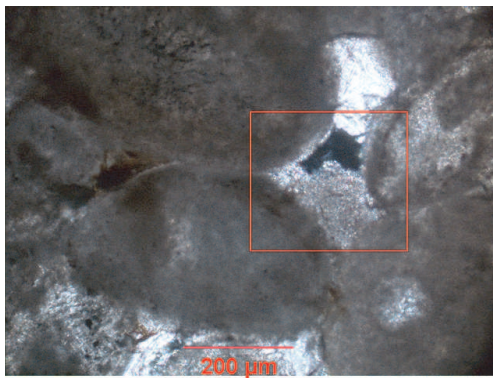
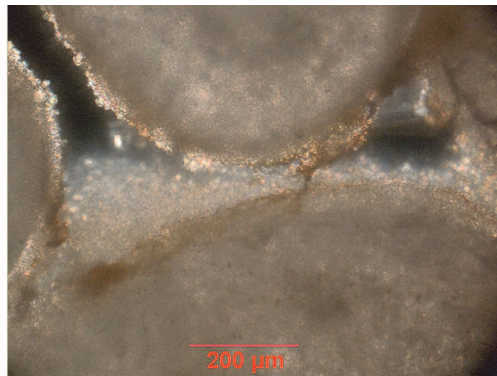
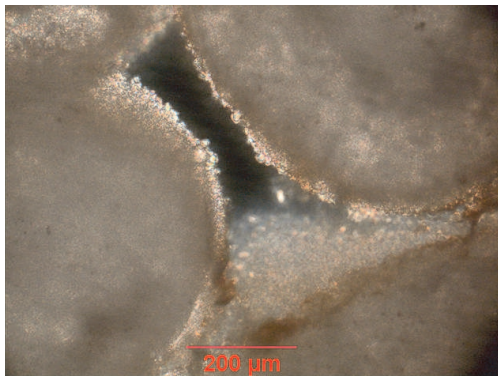


Images montrant de l'accumulation de particules aussi bien au niveau des restrictions de pores (*pore throat*) que dans les espaces poreux plus larges.

Images optiques



Accumulation de particules au niveau d'une restriction de pore (pore throat), diminuant ainsi la connectivité.



Dépôt massif de particules dans la macroporosité, conduisant à la diminution de son volume ratio.

C. Expérience de percolation de CO₂ échouée

Cette annexe présente une (nommée D5) des expériences de percolation réalisées lors de cette thèse et qui malheureusement ont échoué en cours de route, à cause de problèmes techniques au niveau du dispositif expérimental *ICARE 1*. D5 est présenté sur cette annexe car elle a été déterminante lors de cette thèse. Bien qu'elle ait échoué, elle nous a permis d'une d'apporter des modifications au dispositif pour une meilleure réalisation de longues expériences dans le futur ; et deux de réorienter notre étude en fonction du résultat partiel obtenu.

D5 : Elle a duré 3H et deux arrêts à cause de problèmes techniques ont été marqués (blocage de pompes).

Condition de l'expérience (D5)	
Q (ml/mn)	1
T °C	100
P (bar)	200
PCO ₂ (bar)	6.45
[CO ₂] (mol/l)	0.05
VCO ₂ (l)	0.0023

Composition du fluide synthétique (D5)	
[Ca] mol/l	0.543E-02
[Mg] mol/l	1.33-04
[Na] mol/l	1.07
[Cl] mol/l	1.00
pH	7.35

Fluide après enrichissement en CO ₂ (D5)	
SI	-4.03
pH	3.72

L'indice de saturation vis-à-vis de la calcite, estimée à partir de PHREEQC, est négatif et le pH faible. Ainsi de la dissolution était attendue.

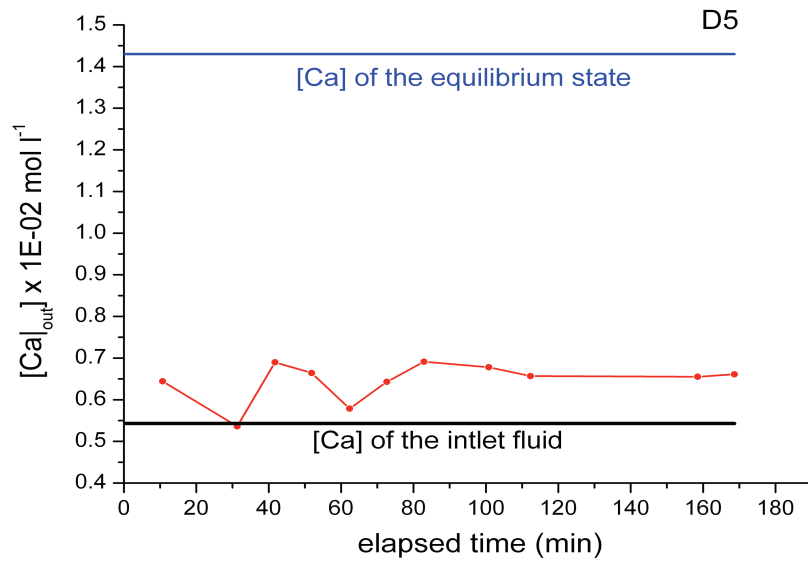


Figure : Concentration de calcium des fluides de sortie avec le temps

On observe que la concentration de calcium des fluides de sortie est supérieure à celle initiale. Donc des processus de dissolution attendus sont survenus durant cette expérience.

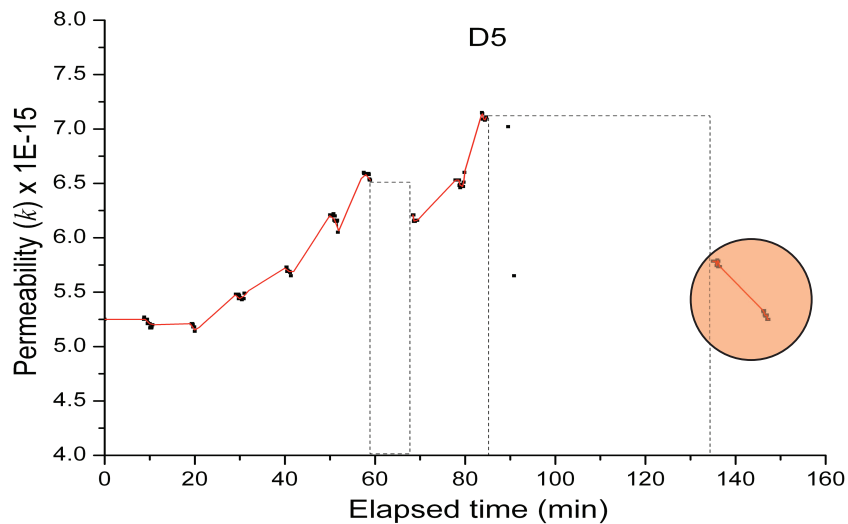


Figure: Evolution de la perméabilité en fonction du temps.

Cette expérience est la première réalisée lors de laquelle on a observé une diminution de la perméabilité en contexte de dissolution. En effet, c'est à partir d'elle (bien qu'elle ait échoué) qu'on a réorienté notre étude en terme de composition de fluide et de P_{CO_2} impliquées afin d'explorer ces phénomènes de chute de perméabilité le plus longtemps possible. Ainsi, on a décidé de la refaire dans les mêmes conditions mais plus longue (les expériences présentées dans les chapitres 8 et 9 sont basées sur cette dernière).

RESUME

Le stockage géologique du CO₂ est l'une des diverses technologies étant explorées afin de réduire les émissions de carbone atmosphérique des processus industriels (i.e. combustion de l'énergie fossile). L'une des spécifiques caractéristiques de l'injection du CO₂ en profondeur reste la possibilité de réactions géochimiques (dissolution-précipitation) entre la saumure réactive mobile (e.g. eau de formation enrichie en CO₂) et la roche encaissante durant l'évolution spatiale et temporelle du CO₂, conduisant à des modifications dans la structure des pores et par conséquent dans les propriétés d'écoulement du réservoir (e.g. la perméabilité k). Donc, ces changements structuraux peuvent largement contrôler l'injectivité, ainsi que le champ de pression dans le réservoir et aussi la propagation du CO₂. Il demeure ainsi crucial d'explorer les changements dans les propriétés de réservoirs (e.g. structurales et hydrodynamiques) induits durant une injection de CO₂ et explicitement les relations existantes entre eux (e.g. k ou surface réactive- S_r versus porosité- ϕ , k versus *hétérogénéité* de la roche), afin de développer des outils de modélisation prédictive des processus de transport et réactionnels se produisant durant une injection de CO₂ et d'évaluer de façon fiable les risques. Dans le cas des réservoirs carbonatés, l'application des modèles prédictifs de transport réactif demeure toujours un enjeu, car contrainte par la forte hétérogénéité en leur sein ainsi que par l'incertitude dans la cinétique de réactions des minéraux carbonatés dans ce contexte. Dans cette optique, nous avons réalisé des expériences de percolation à travers des échantillons de roches carbonatées dans les conditions thermodynamiques de stockage en profondeur ($T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 12 \text{ MPa}$). L'évolution de la perméabilité $k(t)$ est suivie au cours des expériences ; et la variation de la porosité $\phi(t)$ est calculée à partir des résultats d'analyses chimiques au ICP-AES des fluides de sortie échantillonnés. L'investigation des modifications apportées à la structure des pores est réalisée par le biais de la Micro-Tomographie haute résolution à rayon X, acquise au synchrotron de Grenoble (e.g. ESRF).

Dépendant du régime de dissolution, contrôlé par la fabrique de la roche réservoir et la composition chimique de la saumure chargée en CO₂ (e.g. P_{CO_2} engagée), on a observé qu'une modification de la structure de la roche peut soit améliorer soit détériorer (résultat atypique en contexte de dissolution) la valeur de la perméabilité k .

Mots clés : Stockage géologique du CO₂, transport, réactions géochimiques, structure des pores, propriétés hydrodynamiques, expériences de percolation de CO₂, micro-tomographie à rayon X

ABSTRACT

Geological storage of CO₂ is one of diverse technologies being explored to reduce atmospheric carbon from industrial processes (i.e. fossil fuel combustion). One of the specific features of CO₂ injection is the possibility of geochemical reactions (dissolution – precipitation) between mobile reactive brine (e.g. formation water enriched in CO₂) and the host rock during the spatial and temporal evolution of CO₂. That leads to modifications in the pore structure which in turn change the flow dynamics of the reservoir (e.g. the permeability k). Then, these structural modifications can largely control the injectivity, so that the pressure field in the reservoir and also the CO₂ propagation. Accordingly, it is crucial to explore the changes in the reservoir properties (e.g. structural and hydrodynamic) induced during a CO₂ injection and specially the relationships between them (e.g. k or reactive surface- S_r versus porosity- ϕ , k versus *rock heterogeneity*), for developing predictive modelling tools of the transport and reaction processes occurring during a CO₂ injection and reliable risk assessment. In the case of carbonate rocks, the application of the predictive models of transport and reaction is still challenging, because of their high heterogeneity so that the uncertainty in the reaction kinetics of carbonate minerals.

From this perspective, we realized brine-enriched in CO₂ percolation experiments through carbonate rock samples in thermodynamic conditions expected during CO₂ injection in deep reservoirs ($T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 12 \text{ MPa}$). The permeability changes $k(t)$ is monitored during the experiments and the porosity variation $\phi(t)$ is calculated from chemical analyses of the sampled outlet fluids, using ICP-EAS. The pore structure modifications are investigated from high resolution X ray micro tomography images acquired from the synchrotron of Grenoble (ESRF). Depending to the dissolution regime, controlled by the reservoir rock fabric and the chemical composition of the brine (e.g. P_{CO_2}), we observed that a modification of pore structure can either improve (atypical result in dissolution context) or impair the value of the permeability k .

Keywords: CO₂ geological storage, transport, geochemical reactions, pore structure, hydrodynamic properties, CO₂-enriched brine percolation experiments, X ray microtomography.

RESUME

Le stockage géologique du CO₂ est l'une des diverses technologies étant explorées afin de réduire les émissions de carbone atmosphérique des processus industriels (i.e. combustion de l'énergie fossile). L'une des spécificités caractéristiques de l'injection du CO₂ en profondeur reste la possibilité de réactions géochimiques (dissolution-précipitation) entre la saumure réactive mobile (e.g. eau de formation enrichie en CO₂) et la roche encaissante durant l'évolution spatiale et temporelle du CO₂, conduisant à des modifications dans la structure des pores et par conséquent dans les propriétés d'écoulement du réservoir (e.g. la perméabilité k). Donc, ces changements structuraux peuvent largement contrôler l'injectivité, ainsi que le champ de pression dans le réservoir et aussi la propagation du CO₂. Il demeure ainsi crucial d'explorer les changements dans les propriétés de réservoirs (e.g. structurales et hydrodynamiques) induits durant une injection de CO₂ et explicitement les relations existantes entre eux (e.g. k ou surface réactive- S_r versus porosité- ϕ , k versus *hétérogénéité* de la roche), afin de développer des outils de modélisation prédictive des processus de transport et réactionnels se produisant durant une injection de CO₂ et d'évaluer de façon fiable les risques. Dans le cas des réservoirs carbonatés, l'application des modèles prédictifs de transport réactif demeure toujours un enjeu, car contrainte par la forte hétérogénéité en leur sein ainsi que par l'incertitude dans la cinétique de réactions des minéraux carbonatés dans ce contexte. Dans cette optique, nous avons réalisé des expériences de percolation à travers des échantillons de roches carbonatées dans les conditions thermodynamiques de stockage en profondeur ($T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 12$ MPa). L'évolution de la perméabilité $k(t)$ est suivie au cours des expériences ; et la variation de la porosité $\phi(t)$ est calculée à partir des résultats d'analyses chimiques au ICP-AES des fluides de sortie échantillonnés. L'investigation des modifications apportées à la structure des pores est réalisée par le biais de la Micro-Tomographie haute résolution à rayon X, acquise au synchrotron de Grenoble (e.g. ESRF). Dépendant du régime de dissolution, contrôlé par la fabrique de la roche réservoir et la composition chimique de la saumure chargée en CO₂ (e.g. P_{CO_2} engagée), on a observé qu'une modification de la structure de la roche peut soit améliorer soit détériorer (résultat atypique en contexte de dissolution) la valeur de la perméabilité k .

Mots clés : Stockage géologique du CO₂, transport, réactions géochimiques, structure des pores, propriétés hydrodynamiques, expériences de percolation de CO₂, micro-tomographie à rayon X.

ABSTRACT

Geological storage of CO₂ is one of diverse technologies being explored to reduce atmospheric carbon from industrial processes (i.e. fossil fuel combustion). One of the specific features of CO₂ injection is the possibility of geochemical reactions (dissolution – precipitation) between mobile reactive brine (e.g. formation water enriched in CO₂) and the host rock during the spatial and temporal evolution of CO₂. That leads to modifications in the pore structure, which in turn change the flow dynamics of the reservoir (e.g. the permeability k). Then, these structural modifications can largely control the injectivity, so that the pressure field in the reservoir and also the CO₂ propagation. Accordingly, it is crucial to explore the changes in the reservoir properties (e.g. structural and hydrodynamic) induced during a CO₂ injection and specially the relationships between them (e.g. k or reactive surface- S_r versus porosity- ϕ , k versus *rock heterogeneity*), for developing predictive modelling tools of the transport and reaction processes occurring during a CO₂ injection and reliable risk assessment. In the case of carbonate rocks, the application of the predictive models of transport and reaction is still challenging, because of their high heterogeneity so that the uncertainty in the reaction kinetics of carbonate minerals. From this perspective, we realized brine-enriched in CO₂ percolation experiments through carbonate rock samples in thermodynamic conditions expected during CO₂ injection in deep reservoirs ($T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 12$ MPa). The permeability changes $k(t)$ is monitored during the experiments and the porosity variation $\phi(t)$ is calculated from chemical analyses of the sampled outlet fluids, using ICP-EAS. The pore structure modifications are investigated from high resolution X ray micro tomography images acquired from the synchrotron of Grenoble (ESRF). Depending to the dissolution regime, controlled by the reservoir rock fabric and the chemical composition of the brine (e.g. P_{CO_2}), we observed that a modification of pore structure can either improve (atypical result in dissolution context) or impair the value of the permeability k .

Keywords: CO₂ geological storage, transport, geochemical reactions, pore structure, hydrodynamic properties, CO₂-enriched brine percolation experiments, X ray microtomography.