

SIMULATIONS D'INJECTIONS DE CO₂ DANS DES ROCHES SÉDIMENTAIRES EN LABORATOIRE : OUTILS ET INTERPRÉTATIONS DES INTERACTIONS GÉOCHIMIQUES POUR LA SÉQUESTRATION DE CO₂

Par
Arnault Baldassari

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.)
en sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Geneviève Bordeleau Centre Eau-Terre-Environnement INRS - ETE
Examineur externe	Benoît Deffontaines Université Paris-Est Marne-La-vallée (UMLV)
Directeur de recherche	Louis-César Pasquier Centre Eau-Terre-Environnement INRS - ETE
Codirecteur de recherche	Josué Jautzy Commission géologique du Canada (CGC)

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, Louis-César, pour le temps passé à étudier dans le domaine de la séquestration du CO₂ sous sa tutelle. Je le remercie de m'avoir accueilli chaleureusement dans son équipe, suivi et conseillé durant ces années. Il m'aura permis de réaliser cette merveilleuse aventure au Québec et pour cela je le remercie également.

Je remercie également Josué, comme co-directeur, pour m'avoir ouvert les portes de la géochimie des isotopes agglomérés, d'avoir été présent, à l'écoute et patient durant nos réunions.

Merci à Stéphanie Larmagnat de m'avoir confié ce projet passionnant. Elle a été d'une grande aide, d'une grande gentillesse et bienveillance à mon égard et pour cela je la remercie.

Je les remercie tous les trois pour le temps investi à m'encadrer et leur disponibilité.

Je remercie également les membres du jury, Geneviève Bordeleau et Benoît Deffontaines, pour l'évaluation, les corrections et les conseils apportés à ce manuscrit.

Je remercie Lan, Iliès, Nader et Mathieu pour leur support et leur gentillesse. Ils m'ont aidé lors des différents aspects techniques de mon projet.

Mes camarades étudiants de l'équipe carbonatation, je les remercie pour la bonne ambiance, les moments inoubliables et les repas passés à discuter ensemble.

Merci à mes amis Antoine, Julie, Loïc, Sam, Alex, Gui sans qui cette nouvelle aventure n'aurait pas été si exceptionnelle. Mes remerciements se tournent également vers tous les amis que j'ai rencontré au cours de cette incroyable épopée.

Pour finir, je remercie ma famille pour leur soutien inconditionnel depuis l'autre côté de l'océan.

Je dédie ce mémoire à mes parents et mes grands-parents.

Je vous remercie tous sincèrement.

RÉSUMÉ

Certains des plus importants producteurs de gaz à effet de serre (GES) d'Amérique du Nord, comme les cimenteries, sont situés sur des réservoirs géologiques permettant la séquestration du CO₂. Limiter l'impact environnemental de ces producteurs reste un enjeu majeur dans plusieurs provinces canadiennes, dont le Québec, où l'industrie du ciment représente jusqu'à 7 % des émissions provinciales de CO₂.

Le développement de nouvelles méthodes à l'échelle d'un laboratoire est nécessaire pour mieux caractériser le potentiel de séquestration en fonction des lithologies, des réservoirs, des unités sédimentaires, et particulièrement des unités carbonatées. Les résultats présentés sont issus de différentes mesures (ex. propriétés pétrophysiques, compositions chimiques, pétrographie) effectuées avant et après expérimentation sur les échantillons rocheux et leur saumures saturantes respectives.

Les résultats présentent des modifications des échantillons de roches avec des variations subtiles de porosité/perméabilité et de morphologie minéralogique, surtout pour les roches carbonatées, et la formation de précipités au sein de la roche et dans les saumures pour chaque lithologie à la suite de l'expérience. Les concentrations ioniques et les mesures conventionnelles (pH, conductivité) des saumures indiquent la mobilisation de certains éléments au cours de processus de dissolution/précipitation.

Mots-clés : CO₂ supercritique, Séquestration géologique, système CO₂-roche-saumure

ABSTRACT

Some of North America's most significant producers of greenhouse gases (GHGs), including cement plants, are situated in geological reservoirs with the potential for CO₂ sequestration. The limitation of the environmental impact of these producers represents a significant challenge in several Canadian provinces, including Quebec, where the cement industry is responsible for up to 7% of provincial CO₂ emissions.

The development of new laboratory-scale methods is required in order to more accurately characterise the sequestration potential of sedimentary reservoir lithologies, particularly carbonate units, which remain unpredictable due to their inherent complexity. The results presented are derived from a variety of measurements, including petrophysical properties, chemical compositions, and petrography, which were conducted on rock samples and their respective saturating brines both before and after experimentation.

The results demonstrate alterations in the rock samples, exhibiting subtle variations in porosity/permeability and mineralogical morphology, particularly in carbonate rocks. Additionally, the formation of precipitates within the rock and brines for each lithology was observed following the experiment. Ionic concentrations and conventional measurements (pH, conductivity) of brines indicate the mobilization of certain elements during dissolution/precipitation processes.

Keywords : Supercritical CO₂, Geological storage, CO₂-rock-brine system

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES ÉQUATIONS	XVII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XIX
1 INTRODUCTION	1
1.1 L'EFFET DE SERRE ET LES ENJEUX CLIMATIQUES	1
1.2 STRATEGIE ET TECHNOLOGIES DE REDUCTION DU CO ₂	3
1.3 LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE DU CO ₂	3
1.3.1 Concept.....	3
1.3.2 Mécanismes physiques et chimiques	4
1.3.3 Projets CCS et capacités de stockage au Canada.....	6
2 REVUE DE LITTÉRATURE	10
2.1 ÉTUDE DES PROPRIETES DU CO ₂	10
2.1.1 Comportement du CO ₂ supercritique et compressibilité	10
2.1.2 Solubilité du CO ₂ en fonction de la pression.....	13
2.1.3 Dissolution des carbonates en fonction de la pCO ₂	14
2.2 ÉTUDES SUR LES SYSTEME TRIPHASIQUE CO ₂ -ROCHE-SAUMURE	17
2.2.1 Étude en système ouvert	17
2.2.2 Étude en système fermé	19
2.2.3 Études en laboratoire sur le système CO ₂ -Saumure-Roche	21
2.3 EFFET DE LA LITHOLOGIE SUR LA CHIMIE DU SYSTEME.....	24
2.3.1 Les calcaires dans un système CO ₂ -roche-saumure fermé.....	24
2.3.2 Les dolomies dans un système CO ₂ -roche-saumure fermé	25
2.3.3 Les grès dans un système CO ₂ -roche-saumure fermé	27
2.3.4 Conclusions sur l'impact de la lithologie dans un système triphasique	28
3 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	29
3.1 PROBLEMATIQUE	29
3.2 OBJECTIFS	29
4 MATÉRIEL ET MÉTHODES	31
4.1 MATÉRIEL	31

4.2	METHODE	33
4.2.1	Conception des saumures	36
4.2.2	Dispositif expérimental	37
4.2.3	Protocole et conditions expérimentales	38
4.2.4	Paramètres de surveillance	41
4.2.5	Analyse des carottes de roche.....	42
4.3	TECHNIQUES D'ANALYSES	43
4.3.1	Conductivité et pH.....	43
4.3.2	Porosité et perméabilité	45
4.3.3	Éléments majeurs	46
4.3.4	Carbone inorganique dissous et carbone organique total	46
4.3.5	Diffraction des rayons X.....	47
4.3.6	Microscope optique	47
4.3.7	Microscope électronique à balayage (MEB)	48
4.3.8	Micro-Fluorescence des rayons X (Micro-FRX).....	50
4.3.9	Isotopes agglomérés des carbonates	52
5	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	59
5.1	ÉVOLUTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION EN SYSTEME FERME	59
5.2	EFFETS DU CO ₂ SUR LA CHIMIE DE LA SAUMURE	63
5.2.1	Mesures conventionnelles	63
5.2.2	Mesures de la concentration de carbone dans la saumure	65
5.2.3	Mobilisation d'ions majeurs dans les saumures	66
5.2.4	Synthèse sur la chimie de la saumure dans le système CO ₂ -Saumure-Roche	71
5.3	CARACTERISATION SOLIDE ET EVOLUTIONS PETROPHYSIQUES	74
5.3.1	Observation macroscopique des carottes de roches et précipités	74
5.3.2	Évolution de la porosité et de la perméabilité	76
5.3.3	Propriétés chimiques et minéralogiques des roches	77
5.3.4	Caractéristiques pétrographiques et structurales	83
5.3.5	Synthèse sur l'évolution des roches dans système CO ₂ -Saumure-Roche.....	99
5.4	ANALYSES ISOTOPIQUES ET LEUR APPORT METHODOLOGIQUE	103
5.4.1	Cartes élémentaires et choix des lithologies	103
5.4.2	Isotopes agglomérés des carbonates	113
6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	121
7	BIBLIOGRAPHIE	125
8	ANNEXES	139

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	SCHEMA DU PRINCIPE DE L'EFFET DE SERRE	1
FIGURE 1.2	RELATION ENTRE LES EMISSIONS CUMULEES DE CO ₂ ET L'AUGMENTATION DE LA TEMPERATURE A LA SURFACE DU GLOBE.....	2
FIGURE 1.3	REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES OPTIONS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO ₂ D'ORIGINE INDUSTRIELLE	4
FIGURE 1.4	MECANISMES DE CAPTURE GEOLOGIQUES DU CO ₂ ET LEUR ECHELLE DE TEMPS.....	5
FIGURE 1.5	SCHEMA DU MECANISME DE PIEGEAGE RESIDUEL (OU CAPILLAIRE) DU CO ₂ A L'ECHELLE D'UN PORE	6
FIGURE 1.6	CARTE DE REPARTITION DES TYPES DE RESERVOIRS GEOLOGIQUES POUR LA SEQUESTRATION GEOLOGIQUE AU CANADA.....	7
FIGURE 2.1	DIAGRAMME DE PHASE DU CO ₂ ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	10
FIGURE 2.2	VARIATION DE LA DENSITE DU CO ₂ LIQUIDE EN FONCTION DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE	11
FIGURE 2.3	MELANGE MEDIAN DE GAZ SEC ET DE CO ₂ A 38°C ET MELANGE MEDIAN DE GAZ HUMIDE ET DE CO ₂ A 104°C	12
FIGURE 2.4	COMPARAISON DES DONNEES EXPERIMENTALES ISSUES DE LA LITTERATURE SUR LA SOLUBILITE DU CO ₂ DANS L'EAU A 323K ET 423K A DIFFERENTES PRESSIONS.....	13
FIGURE 2.5	DIAGRAMME DES PARAMETRES DE PRESSION ET TEMPERATURE D'ETUDES SUR LES INTERACTIONS DU SYSTEME CO ₂ -SAUMURE- ROCHE	24
FIGURE 4.1	SCHEMA ILLUSTRANT LA METHODOLOGIE, LE MATERIEL UTILISE ET LES DIFFERENTES ANALYSES EFFECTUEES AVANT ET APRES L'EXPERIENCE SUR DIFFERENTES PHASES	33
FIGURE 4.2	PREPARATION DES SAUMURES ARTIFICIELLES.....	37
FIGURE 4.3	SCHEMA ET PHOTOGRAPHIE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	38
FIGURE 4.4	DIAGRAMME DES PARAMETRES DE PRESSION ET TEMPERATURE D'ETUDES SUR LES INTERACTIONS DU SYSTEME CO ₂ -SAUMURE-ROCHE	39
FIGURE 4.5	DIAGRAMME DE PHASE DU CO ₂ ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	40
FIGURE 4.6	SCHEMA DE LA STRATEGIE DE SOUS-ECHANTILLONNAGE APPLIQUEE A TOUTES LES CAROTTES REAGIES.	43

FIGURE 4.7	DIAGRAMME MONTRANT LA DISTRIBUTION DES ESPECES CHIMIQUES CARBONATEES EN FONCTION DU PH A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE POUR DE L'EAU A 25°C.....	45
FIGURE 4.8	IMAGES DES MONTAGES MEB POUR LES TESTS DE 7 JOURS, LES CAROTTES NON-REAGIES ET ATTAQUE A L'ACIDE AINSI QUE LE TABLEAU RECAPITULATIF DES PREPARATIONS.....	49
FIGURE 4.9	IMAGES DES MONTAGES MEB POUR LES TESTS BLANCS ET DE DUREE PLUS COURTE AINSI QUE LE TABLEAU RECAPITULATIF DES PREPARATIONS.....	50
FIGURE 4.10	PHOTOGRAPHIES HAUTE DEFINITION DES LAMES EPAISSES POST EXPERIENCES ANALYSEES... 	51
FIGURE 4.11	LE SYSTEME MicroMILL D'ELEMENTAL SCIENTIFIC LASERS AVEC SA PERCEUSE A GRANDE VITESSE MONTÉE SUR UN ASSEMBLAGE DE MICROSCOPE VIDEO ET UN ENSEMBLE DE PLATINES MOTORISEES ET L'INTERFACE DU LOGICIEL MicroMILL.	57
FIGURE 5.1	MESURES DE PRESSION AU COURS DES DIFFERENTS TEMPS DE REACTION POUR CHAQUE LITHOLOGIE TESTEE.....	61
FIGURE 5.2	MESURES DE PRESSION AU COURS DES DIFFERENTS TEMPS DE REACTION POUR CHAQUE SAUMURE	62
FIGURE 5.3	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DANS LA SAUMURE ANALYSEE AVANT ET APRES LE TREMPAGE DE LA CAROTTE INDIANA ET POUR LES DIFFERENTS TESTS	67
FIGURE 5.4	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DANS LA SAUMURE ANALYSEE AVANT ET APRES LE TREMPAGE DE LA CAROTTE CARTHAGE ET POUR LES DIFFERENTS TESTS.....	68
FIGURE 5.5	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DANS LA SAUMURE ANALYSEE AVANT ET APRES LE TREMPAGE DE LA CAROTTE SILURIAN ET POUR LES DIFFERENTS TESTS	69
FIGURE 5.6	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DANS LA SAUMURE ANALYSEE AVANT ET APRES LE TREMPAGE DE LA CAROTTE WISCONSIN ET POUR LES DIFFERENTS TESTS	70
FIGURE 5.7	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DANS LA SAUMURE ANALYSEE AVANT ET APRES LE TREMPAGE DE LA CAROTTE BERE A ET POUR LES DIFFERENTS TESTS.....	71
FIGURE 5.8	PHOTOGRAPHIES DE LA SURFACE DES CAROTTES AVEC DES CAROTTES REPLIQUEES ET DES CAROTTES REAGIES.....	75
FIGURE 5.9	POROSITE EN FONCTION DES MESURES DE PERMEABILITE SUR LES CAROTTES, AVANT ET APRES LES EXPERIENCES.	77
FIGURE 5.10	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS D'UNE REPLIQUE DE CAROTTE INDIANA ET LA CAROTTE TEST DE 7 JOURS	79
FIGURE 5.11	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS D'UNE REPLIQUE DE CAROTTE CARTHAGE ET LA CAROTTE TEST DE 7 JOURS	79

FIGURE 5.12	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS D'UNE REPLIQUE DE CAROTTE SILURIAN ET LA CAROTTE TEST DE 7 JOURS.....	80
FIGURE 5.13	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS D'UNE REPLIQUE DE CAROTTE WISCONSIN ET LA CAROTTE TEST DE 7 JOURS	81
FIGURE 5.14	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS D'UNE REPLIQUE DE CAROTTE BEREA ET LA CAROTTE TEST DE 7 JOURS	81
FIGURE 5.15	CONCENTRATIONS EN IONS MAJEURS DES PRECIPITES DES TESTS INDIANA ET CARTHAGE.....	82
FIGURE 5.16	MICROPHOTOGRAPHIE OPTIQUE D'UNE LAME MINCE DE CALCAIRE INDIANA.	84
FIGURE 5.17	IMAGES MEB DE L'IN-1	85
FIGURE 5.18	IMAGES MEB DE L'IN-0.....	85
FIGURE 5.19	IMAGES MEB DE IN-2	86
FIGURE 5.20	IMAGES MEB DES PRECIPITES IN.....	87
FIGURE 5.21	MICROPHOTOGRAPHIE OPTIQUE D'UNE SECTION MINCE DE CALCAIRE CARTHAGE.....	88
FIGURE 5.22	IMAGES MEB DE CA-1	88
FIGURE 5.23	IMAGES MEB DE CA-0.....	89
FIGURE 5.24	IMAGES MEB DE CA-2.....	89
FIGURE 5.25	IMAGES MEB DES PRECIPITES DE CA	90
FIGURE 5.26	MICROPHOTOGRAPHIE OPTIQUE D'UNE COUPE FINE DE LA DOLOMIE SILURIAN	91
FIGURE 5.27	IMAGES MEB DE SI-1	91
FIGURE 5.28	IMAGES MEB DE SI-0.....	92
FIGURE 5.29	IMAGES MEB DE SI-2.....	92
FIGURE 5.30	IMAGES MEB DES PRECIPITES SI	93
FIGURE 5.31	MICROPHOTOGRAPHIE OPTIQUE D'UNE SECTION MINCE DE LA DOLOMITE WISCONSIN	94
FIGURE 5.32	IMAGES MEB DE WI-1.....	94
FIGURE 5.33	IMAGES MEB DE WI-0.....	95
FIGURE 5.34	IMAGES MEB DE WI-2.....	95
FIGURE 5.35	IMAGES MEB DES PRECIPITES WI SUR LE FILTRE	96
FIGURE 5.36	MICROPHOTOGRAPHIE OPTIQUE D'UNE COUPE FINE DU GRES BEREA.....	97
FIGURE 5.37	IMAGES MEB DE BE-1	97

FIGURE 5.38	IMAGES MEB DE BE-0	98
FIGURE 5.39	IMAGES MEB DE BE-2	98
FIGURE 5.40	IMAGES MEB DES PRECIPITES BE	99
FIGURE 5.41	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS CA, FE, SI ET S	105
FIGURE 5.42	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS TRACES AL, CL, CU, K, MG, MN, NA ET TI.....	105
FIGURE 5.43	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS CA, FE, SI ET S.	106
FIGURE 5.44	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS TRACES AL, CL, NA, MG, MN ET K.....	107
FIGURE 5.45	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS CA, MG, FE, SI ET S	108
FIGURE 5.46	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS TRACES AL, CL, CU, NA, MN ET K.....	109
FIGURE 5.47	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS CA, MG, FE, SI ET S	110
FIGURE 5.48	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS TRACES AL, CL, K, NA ET TI	110
FIGURE 5.49	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS CA, SI, FE, AL ET S	111
FIGURE 5.50	CARTES μ-FRX DES ELEMENTS TRACES	112
FIGURE 5.51	JEU DE DONNEES ISOTOPIQUES POUR LE CALCAIRE INDIANA	116
FIGURE 5.52	JEU DE DONNEES ISOTOPIQUES POUR LA DOLOMIE SILURIAN	119

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	REVUE DES PROJETS DE SEQUESTRATION DE CO ₂ AU CANADA	8
TABLEAU 1.2	REVUE DES PROJETS CSC DE RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE ET INJECTIONS DANS DES AQUIFERES SALINS EN PHASE DE DEVELOPPEMENT PRIMAIRE ET AVANCE AU CANADA	9
TABLEAU 4.1	LITHOLOGIES UTILISEES DANS L'ETUDES ET LEURS PRINCIPALES CARACTERISTIQUES	32
TABLEAU 4.2	CONDITIONS EXPERIMENTALES UTILISEES POUR LES CINQ EXPERIENCES REALISEES PENDANT SEPT JOURS A 140 °C	40
TABLEAU 4.3	TABEAU DE PESEE D'ECHANTILLONS POUR LES ANALYSES DES ISOTOPES AGGLOMERES PROVENANT D'UNE LAME EPAISSE DU CALCAIRE INDIANA ET DE LA DOLOMIE SILURIAN.....	58
TABLEAU 5.1	MESURES DE CONDUCTIVITE ET DE PH EFFECTUEES AVANT ET APRES LES EXPERIENCES SUR LES SAUMURES	64
TABLEAU 5.2	VALEURS DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL ET DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS ET LEUR LIMITE DE DETECTION RESPECTIVE POUR LES TESTS DE 7 JOURS	66
TABLEAU 5.3	TABEAU DES POIDS DE PRECIPITES.....	76
TABLEAU 5.4	MINERALOGIE QUANTITATIVE DES ECHANTILLONS DE REPLICAS UTILISES DANS CETTE ETUDE.....	78
TABLEAU 5.5	ÉLÉMENTS QUANTITATIFS DE LA CARTOGRAPHIE FRX NORMALISES EN %WT POUR CHAQUE CARTE DE CAROTTE APRES LES ESSAIS	104
TABLEAU 5.6	VALEURS DE Δ_{47} , $\Delta^{18}\text{O}$ ET $\Delta^{13}\text{C}$ POUR LE CALCAIRE INDIANA AVEC LEUR ECART TYPES AINSI QUE LES TEMPERATURES DE FORMATION DES ECHANTILLONS ASSOCIES ETABLIS SELON LA RELATION $T-\Delta_{47}$ DE LA CALCITE	115
TABLEAU 5.7	VALEURS DE Δ_{47} , $\Delta^{18}\text{O}$ ET $\Delta^{13}\text{C}$ POUR LA DOLOMIE SILURIAN AVEC LEUR ECART TYPES AINSI QUE LES TEMPERATURES DE FORMATION DES ECHANTILLONS ASSOCIES ETABLIS SELON LA RELATION $T-\Delta_{47}$	118

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 2.1	ÉQUATION DE PENG-ROBINSON	12
ÉQUATION 2.2	LOI DE HENRY	13
ÉQUATION 2.3	RELATION ENTRE LA CONSTANTE DE SOLUBILITE A ET LA TEMPERATURE	13
ÉQUATION 2.4	ÉQUATION DU TAUX DE DISSOLUTION DE LA CALCITE.....	14
ÉQUATION 4.1	LOI DE KOLRAUSCH	43
ÉQUATION 4.2	DISSOLUTION DU CO ₂ ET DISSOCIATION SUCCESSIVE EN IONS BICARBONATE ET CARBONATE.....	44
ÉQUATION 4.3	DISSOLUTION DE MINERAUX RICHES EN Ca/Mg.....	44
ÉQUATION 4.4	PRECIPITATION DES CARBONATES	44
ÉQUATION 4.5	CONSTANTES DE DISSOCIATION	44
ÉQUATION 4.6	NOTATION DU Δ	52
ÉQUATION 4.7	ÉQUATION DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE.....	53
ÉQUATION 4.8	ÉQUATION DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DE LA CALCITE	53
ÉQUATION 4.9	ÉQUATION DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DE LA DOLOMITE.....	53
ÉQUATION 4.10	APPROXIMATION LOGARITHMIQUE LINEARISEE DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE	53
ÉQUATION 4.11	CONVERSION DU $\Delta^{18}\text{O}_{(\text{VSMOW})}$ DU CARBONATE EN $\Delta^{18}\text{O}_{(\text{VPDB})}$	53
ÉQUATION 4.12	NOTATION DU Δ_{47}	54
ÉQUATION 4.13	ÉQUATION DE RELATION T- Δ_{47}	55

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BE : Berea

CA : Carthage

CCUS : Carbon capture utilization and storage (Captage, Stockage et Valorisation du carbone)

CID : Carbone inorganique dissous

COT : Carbone organique total

CSC : Captage et stockage du carbone

DRX : Diffraction des rayons-X

ER : Électrons rétrodiffusés

ES : Électrons secondaires

FRX : Fluorescence des rayons-X

GES : Gaz à effet de serre

ICP-OES : Inductively coupled plasma – Optical emission spectrometry (spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif)

IN : Indiana

IRMS : Isotope Ratio Mass Spectrometer (spectromètre de masse à rapport isotopique)

MEB : Microscope électronique à balayage

pCO₂ : Pression partielle de CO₂

pH : Potentiel hydrogène

SDE : Spectroscopie à dispersion d'énergie

SI : Silurian

WI : Wisconsin

1 INTRODUCTION

1.1 L'effet de serre et les enjeux climatiques

De manière générale, le soleil émet des rayonnements dont une partie est réfléchi sous forme de rayonnements infrarouges par la surface de la terre, tandis que l'autre est retenue par le biais de composés capables de stocker la chaleur appelés gaz à effet de serre (GES) qui participent au réchauffement de notre environnement (Figure 1.1). En augmentant la quantité de GES dans l'atmosphère, les activités anthropiques contribuent au réchauffement climatique (transports, industries, production d'énergies, etc).

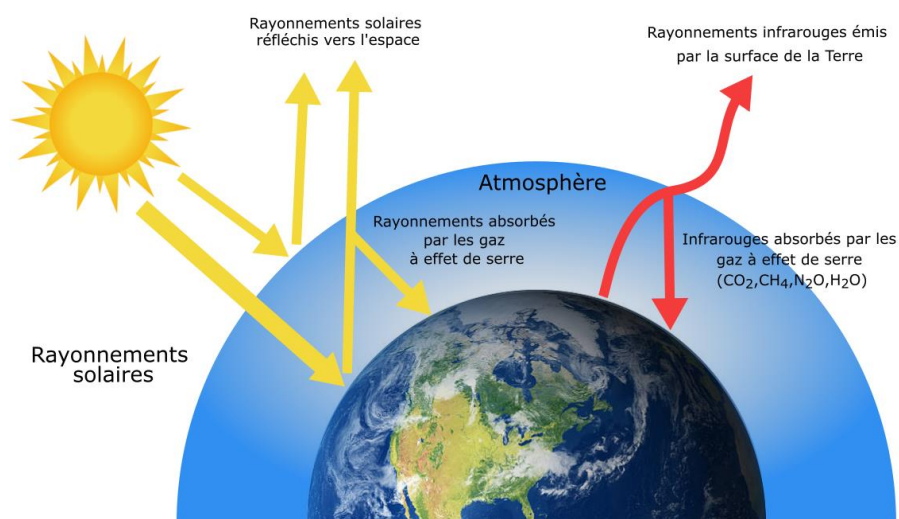


Figure 1.1 Schéma du principe de l'effet de serre (inspiré de Dufresne and Treiner (2011))

Devant l'augmentation de la concentration en GES dans l'atmosphère depuis l'ère industrielle (Al-Ghussain, 2019; Ghosh & Brand, 2003; Solomon et al., 2007; Yoro & Daramola, 2020), les gouvernements du monde entier tentent de limiter les émissions de GES d'origine anthropique, et en particulier les émissions de CO_2 . Au cours des dernières décennies, divers scénarios de changements climatiques (Figure 1.2) ont été extrapolés sur le moyen et le long terme pour une contribution continue des émissions de CO_2 dans l'atmosphère (Hadley et al., 2006; Höök & Tang, 2013; IPCC, 2018; Johns et al., 2003; Lee et al., 2023; Luo et al., 2008; Matthews et al., 2009; Norby & Luo, 2004). Ces derniers démontrent une augmentation de la température globale de plusieurs degrés pour un apport continu en raison des activités anthropiques. De plus, les GES ont également un impact au niveau de la santé, direct (maladie respiratoires) et indirect (maladies liées à l'augmentation de la chaleur) (Edger et al., 2020).

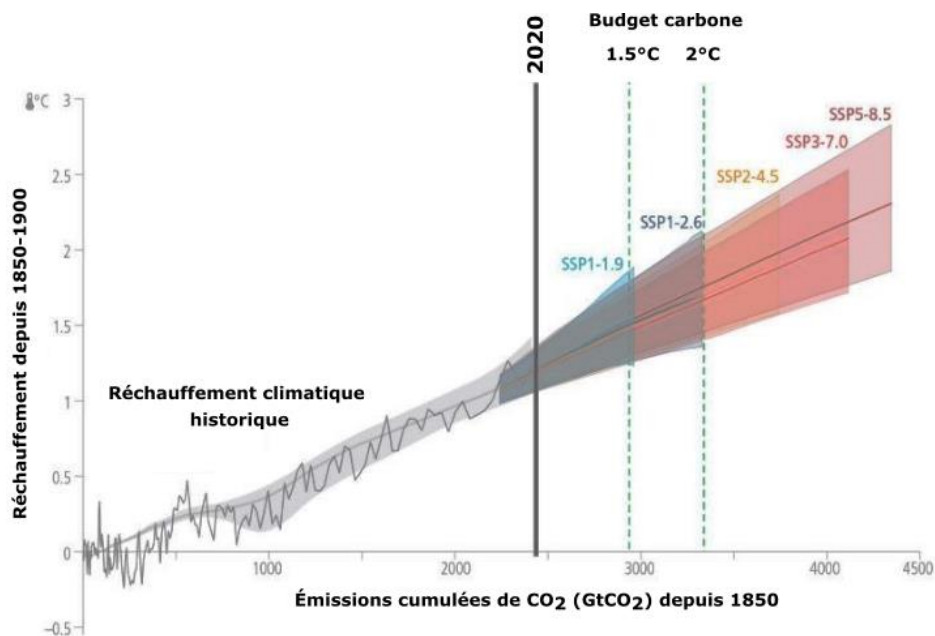


Figure 1.2 Relation entre les émissions cumulées de CO₂ et l'augmentation de la température à la surface du globe (inspiré du rapport de Lee et al. (2023)).

Les données historiques (ligne noire fine) montrent les émissions historiques de CO₂ par rapport à l'augmentation observée de la température à la surface du globe pour les années 1850-1900. La zone grise montre une estimation correspondante de la part du réchauffement historique imputable à l'homme. Les zones colorées indiquent la gamme probable évaluée des projections de la température à la surface du globe, et les lignes centrales de couleur épaisse indiquent l'estimation médiane en fonction des émissions cumulées de CO₂ pour divers scénarios (SSP1-1.9, SSP1-2.6, SSP2-4.5, SSP3-7.0, et SSP5-8.5).

Comme solution contre le changement climatique, certains accords visant à limiter l'augmentation de la température moyenne mondiale en dessous de 2°C ont été ratifiés (Maljean-Dubois, 2020; Thubé, 2016), tels que le protocole de Kyoto en 1997 ou l'accord de Paris en 2015. En 2021, 137 pays se sont engagés à réduire à zéro leurs émissions de GES, et 90% d'entre eux ont fixé l'échéance à 2050 (Hares et al., 2022). Cependant, le développement d'un mode de vie durable sans CO₂, basé uniquement sur les énergies renouvelables à l'échelle mondiale, est rendu difficile par l'augmentation de la consommation mondiale d'énergie. Les technologies existantes et nouvellement développées de capture, de stockage et d'utilisation du carbone (CCUS) sont souvent présentées comme faisant partie de la compensation de cette augmentation du CO₂ atmosphérique (Metz et al., 2005).

La majeure partie du budget mondial de CO₂ provient de la combustion des combustibles fossiles et de la production de ciment en 2022, avec $36,1 \pm 0,3$ GtCO₂ générées, les émissions de ces secteurs doivent être limitées et soumises à l'utilisation de technologies de CCUS pour compléter la réduction des émissions de CO₂ (Liu et al., 2023). L'Amérique du Nord regroupe la plupart des grands émetteurs de GES tels que les industries pétrolières et minières, ainsi que des émetteurs plus petits mais non négligeables, les cimenteries ou les fabricants de produits chimiques

(pétrochimie, oxydes ou production de gaz) (Lamb et al., 2021). Ceux-ci sont implantés dans des bassins sédimentaires juste au-dessus de réservoirs géologiques potentiels pour la séquestration du CO₂. Ces producteurs de GES sont présents dans plusieurs provinces canadiennes comme le Québec, et le secteur des procédés industriels et de l'utilisation des produits (IPPU), y compris l'industrie du ciment, contribue à environ 7,7 % des émissions canadiennes de CO₂ (Canada, 2023). Contrairement à des secteurs comme le pétrole et le gaz, le CSUC reste peu développé dans le secteur de l'électricité et de l'industrie manufacturière, bien que leur impact soit tout aussi important (IPCC, 2022).

1.2 Stratégie et technologies de réduction du CO₂

Plusieurs approches ont été étudiées afin de réduire le CO₂ et ainsi limiter son impact environnemental (Ajayi et al., 2019; Reichle, 1999). Parmi ces approches, nous distinguons la séquestration du CO₂ via les écosystèmes terrestres avec les processus organiques (respiration, décomposition, photosynthèse). La technique de revégétalisation des écosystèmes détruits fait aussi partie de cet axe de recherche. La séquestration dans les océans via les échanges entre l'atmosphère et l'océan reste une technique de séquestration bien qu'elle ait été estimée comme étant à l'origine de l'acidification des océans. En plus du développement d'approches chimiques et biologiques avancées, les autres méthodes dont la séquestration géologique et la carbonatation minérale du CO₂, sont considérés comme les procédés les plus prometteurs. D'après le GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), 20-40% des émissions de CO₂ issues des énergies fossiles à l'échelle mondiale seront susceptibles d'être sujettes aux techniques de séquestration géologique d'ici 2050 (Metz et al., 2005).

1.3 La séquestration géologique du CO₂

Face aux enjeux du changement climatique, la séquestration géologique du CO₂ est une solution prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cette section présente les principes fondamentaux de cette technologie, ses mécanismes physico-chimiques ainsi que les projets existants, avec une vue d'ensemble sur les capacités de stockage au Canada.

1.3.1 Concept

Le concept de séquestration géologique du CO₂ est apparu avec Marchetti en 1977 (Marchetti, 1977). Le stockage du CO₂ consiste à injecter le CO₂ préalablement capturé, directement au sein de réservoirs géologiques tels que les aquifères salins profonds, les couches

de charbons inexploitable ou encore les réservoirs de gaz et d'huile (Figure 1.3) (Bachu, 2003; Bachu, 2008; Maroto-Valer, 2011). L'objectif étant de piéger le CO₂ au sein d'une structure dont il ne peut s'échapper.

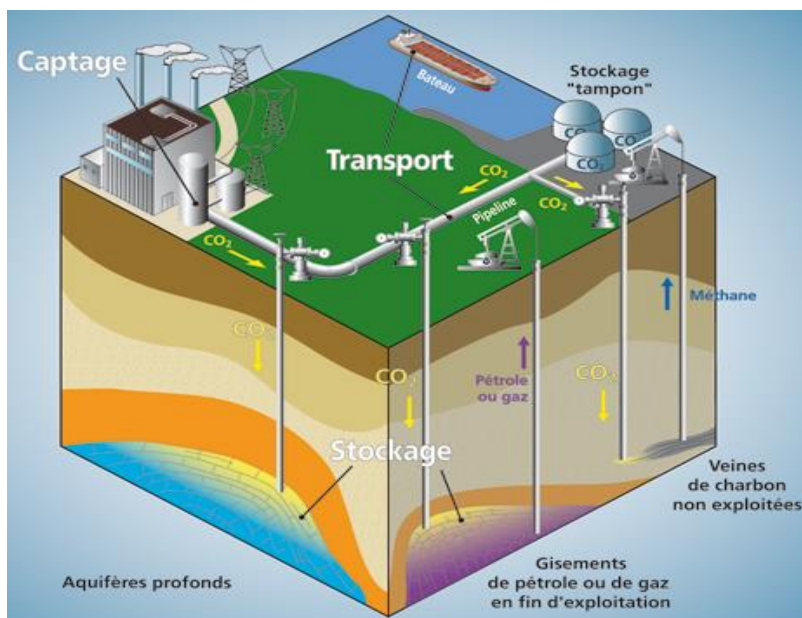


Figure 1.3 Représentation schématique des options de stockage géologique du CO₂ d'origine industrielle (www.brgm.fr).

À la suite de l'injection, le CO₂ se retrouve au sein des pores de la roche et différents mécanismes de séquestration géologiques vont intervenir (voir chapitre 1.3.2).

Parmi les choix de réservoirs géologiques possible, la capacité de stockage globale des aquifères salins repartie entre l'Amérique du Nord, l'Europe, la Russie, l'Asie Centrale et Pacifique, se situerait entre 2.3 et 21.6 mille milliards de tonnes contre 182 à 232 milliards de tonnes pour les gisements de pétrole et gaz au sein des bassins sédimentaires (Latif et al., 2024).

1.3.2 Mécanismes physiques et chimiques

Lors du stockage du CO₂ au sein d'un réservoir, l'efficacité et la pérennité du piégeage du CO₂ dépendent des différents mécanismes physiques et chimiques qui entrent en action. Ces mécanismes ont été étudiés et catégorisés entre les méthodes de piégeage physiques et chimiques. Nous distinguons le piégeage structural ou stratigraphique, le piégeage résiduel ou capillaire, la solubilisation du CO₂ et la carbonatation minérale (Kalam et al., 2020; Khandoozi et al., 2023; Metz et al., 2005) (Figure 1.4).

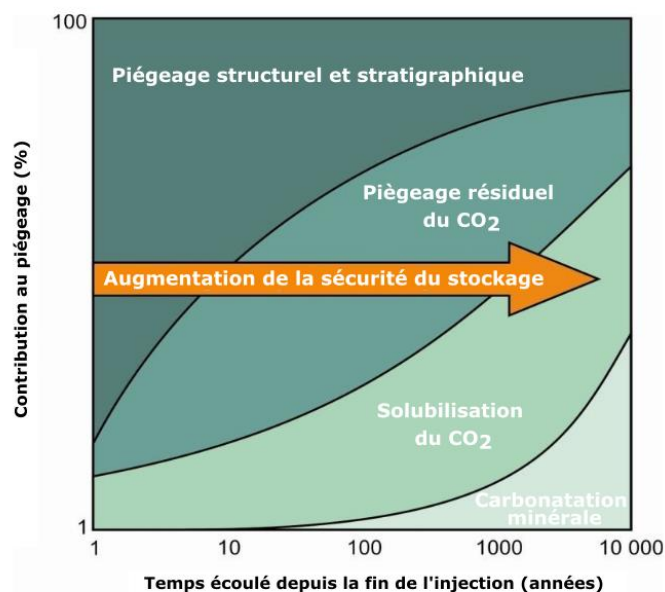


Figure 1.4 Mécanismes de capture géologiques du CO₂ et leur échelle de temps (inspiré du rapport de Metz et al. (2005)).

Les mécanismes physiques entrent généralement en scène en premier et ont un rôle critique dans le succès d'un projet de stockage géologique (Bashir et al., 2024). Le piégeage structurel consiste au blocage du CO₂ au sein d'un réservoir géologique poreux surmonté d'une couche imperméable prévenant les migrations dues à la flottabilité du CO₂ (Bachu, 2008; Hepple & Benson, 2004).

Le second mécanisme physique est le piégeage résiduel. Celui-ci désigne le processus par lequel le CO₂ est stocké au sein des capillaires (pores et micropores) de la roche réservoir. Ce phénomène se produit lorsque la flottabilité du CO₂ le pousse à se déplacer au travers des roches réservoirs dont la perméabilité et la pression d'entrée capillaire varient (Ren, 2018). Les forces capillaires dans les milieux poreux entraînent la décomposition du CO₂ en gouttelettes. Celles-ci restent immobiles même en cas d'écoulements quelconques dans le réservoir, ce qui augmente la sécurité et l'efficacité du stockage (Saadatpoor et al., 2010) (Figure 1.5). Ces deux mécanismes sont prédominants durant la première décennie après l'injection du CO₂.

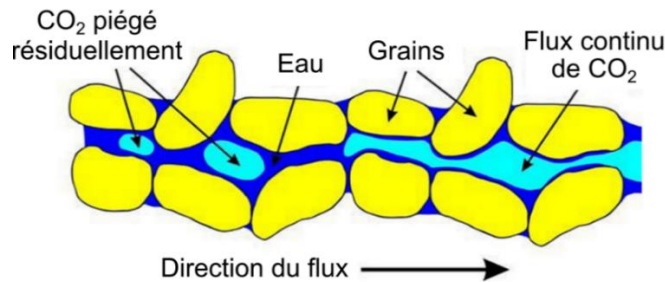


Figure 1.5 Schéma du mécanisme de piégeage résiduel (ou capillaire) du CO₂ à l'échelle d'un pore (Bashir et al., 2024).

Le premier mécanisme chimique est la solubilisation du CO₂. À la suite de l'injection, une partie du CO₂ se dissout dans la saumure présente au sein du réservoir. Il en résulte la formation d'une saumure saturée en CO₂ plus dense. Ce processus annule la flottabilité du CO₂ ce qui le rend plus stable (Benson & Cole, 2008). Cependant la solubilisation dépend de plusieurs facteurs tels que la pression, la salinité, la température, du pH et de la composition ionique de la saumure (Jacob & Saylor, 2016; Messabeb et al., 2016).

Le second mécanisme chimique s'effectue après la solubilisation du CO₂, lorsque ce dernier va potentiellement précipiter sous forme de roche sur le long terme. Ce dernier processus correspond au concept de séquestration du CO₂ par réaction de carbonatation introduit dans l'article de Oelkers et al. (2008). Il consiste en une réaction entre le CO₂ dissout et les cations métalliques (Ca²⁺/Mg²⁺/Fe²⁺) pour former des carbonates stables résistant aux altérations environnementales (à l'inverse des carbonates métastables ou la calcite amorphe). Lors de la solubilisation du CO₂, le pH diminue et peut entraîner une dissolution des roches ainsi qu'une modification du réseau poreux. En plus de redistribuer les espèces dissoutes, les transferts de masse issus de cette réaction engendrent des modifications de perméabilité et de porosité qui peuvent impacter l'intégrité du réservoir (Siqueira et al., 2017).

1.3.3 Projets CSC et capacités de stockage au Canada

Avec son potentiel de stockage géologique du CO₂ (Figure 1.6), en particulier dans le bassin de l'Ouest Canadien, le Canada possède un avantage pour le stockage du CO₂ et contribue aux démonstrations de la technologie CSC (Capture et Séquestration du Carbone), se plaçant ainsi parmi les leaders de la réduction des émissions de gaz à effet de serre (Latif et al., 2024). Les ressources de stockage du CO₂ dans l'ouest du Canada ont été estimées à 776 Gt CO₂ avec les aquifères salins comme seul réservoir en 2023 contre 91Gt CO₂ et 8Gt CO₂ pour les gisements de gaz et de pétrole (Zhang et al., 2023).

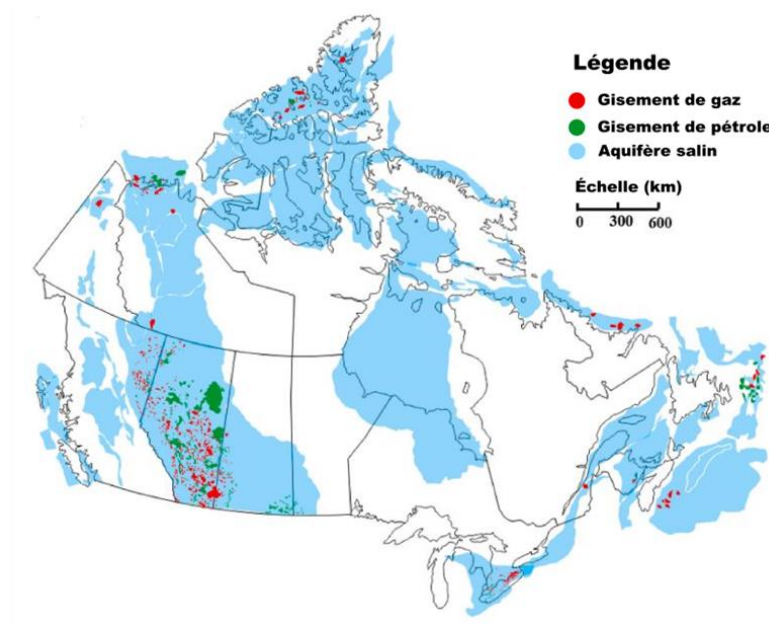


Figure 1.6 Carte de répartition des types de réservoirs géologiques pour la séquestration géologique au Canada (d'après Zhang et al. (2023)).

Bien que de nombreux réservoirs potentiels aient été étudiés au Canada (Gunter et al., 2013; Hares et al., 2022; Institute, 2024), seuls quelques projets de stockage de CO₂ à grande échelle sont en activité en 2024. Parmi eux, on compte : Weyburn-Midale, Aquistore et Boundary Dam en Saskatchewan, ainsi que Alberta Trunk Carbon Line, Entropy Glacier Gaz Plant, Quest, NWR Sturgeon Refinery, Clive et Joffre en Alberta. Parmi les derniers projets en activités, on distingue les projets associés à la récupération assistée du pétrole (Weyburn-Midale, Boundary Dam, Clive et Joffre) qui affichent un potentiel de stockage estimé à 12,4 Mt de CO₂ en plus des projets Alberta Trunk Carbon Line et NWR Sturgeon Refinery. Les autres sites de stockage de l'ouest du Canada sont des aquifères salins profonds. Au Canada, trois projets d'aquifères salins profonds sont en cours d'exploitation. Le premier, Quest en Alberta, lancé en 2015, capture les émissions de CO₂ provenant de la fabrication d'hydrogène. Le second, Aquistore en Saskatchewan, lancé en 2009, étudie les impacts et la faisabilité du stockage de CO₂. Et le troisième, la première phase d'Entropy Glacier Gaz Plant, lancé en 2022 en Alberta, procède à la décarbonisation des procédés liés à la production d'électricité pour le traitement du gaz naturel (Hares et al., 2022). Les deux premiers projets ont une capacité cumulée de stockage de CO₂ de 55,8 Millions de tonnes et le projet Entropy Glacier permettrait la séquestration de 2 400 Mt sur 15 ans. La liste des projets CSC au Canada ne se limite pas uniquement à ces projet. Toutefois, plusieurs installations déjà construites ont été mises en pause ou arrêtées. D'autres informations sont compilées dans une revue des projets de stockage de CO₂ au Canada (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Revue des projets de séquestration de CO₂ au Canada.

Projets CSC-EOR					
Projets	Références	Localisation	Statuts	Capacité de stockage (kt)	CO ₂ Total injecté (kt)
Weybrun-Midale	Gunter et al. (2013); Hares et al. (2022)	Saskatchewan	Actif	32 000	14 000
Boundary Dam	Stéphenne (2014); Schlissel (2021)	Saskatchewan	Actif	-	4 000
Clive	Markwart (2023)	Alberta	Actif	18 800	4 721
Joffre	Gunter et al. (2013)	Alberta	Actif	-	2 153
Chigwell	Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	-	-
Judy Creek	Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	-	66
Redwater	Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	-	121
Zama Keg River(F,G2G,...)	Smith et al. (2009) ; Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	42	145
Pembina-Cardium	Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	-	94
Swan Hills	Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	-	69
Enchant	Gunter et al. (2013)	Alberta	Inactif	-	56
Wolf Alberta Carbon Trunk Line	Global CCS Institute, 2024	Alberta	Actif	-	-
NWR Sturgeon Refinery	Global CCS Institute, 2024	Alberta	Actif	-	-
Projets CSC-Aquifères salins					
Projets	Références	Localisation	Statuts	Capacité de stockage estimée (kt)	CO ₂ Total injecté (kt)
Alberta Saline Aquifer Project (ASAP)	Hares et al. (2022)	Alberta	Inactif	10 991 000	-
Heartland Redwater	Bachu et al. (2011)	Alberta	Inactif	550 000	-
Wabamun Sequestration (WASP)	Hares et al. (2022)	Alberta	Inactif	325 000	-
Project Pioneer	Hares et al. (2022)	Alberta	Inactif	10 000	-
Fort Nelson CCS project	Sorensen et al. (2013)	Alberta	Inactif	190 000	-
Athabasca Saline Aquifer Project	Bachu et al. (2014)	Alberta	Inactif	3 732 000	-
Aquistore Storage Project	Hau et al. (2024); Sacuta and Movahedzadeh (2024); Peck et al. (2014) Shell (2023);	Saskatchewan	Actif	34 000	600
Shell Quest	Duong et al. (2019); Rock et al. (2017)	Alberta	Actif	27 000	8 780
Entropy Glacier Gas Plant P1	Global CCS Institute, 2024	Alberta	Actif	-	-

D'autres projets CSC de récupération assistées du pétrole et d'injection en aquifères salins sont également en construction, tel que le projet Shell Atlas Carbon Storage Hub, ou en attente d'évaluation concernant les quantités potentielles de CO₂ pouvant être stockées, tels que les projets Air Products Blue But Better ainsi que Dow Fort Saskatchewan ethylene CCS. Il existe également un certain nombre de projets en phase de développement au Canada (Tableau 1.2).

Seuls les projets sous le code de stockage 'Formation saline profonde' et 'Récupération assistée du pétrole' sont listés avec leurs capacité de stockage en kilotonnes par année (ktpa).

Tableau 1.2 Revue des projets CSC de récupération assistée du pétrole et injections dans des aquifères salins en phase de développement primaire et avancé au Canada (Global CCS Institute, 2024).

Projets CSC-EOR				
Projets	Localisation	Mise en opération	Industrie	Capacité de stockage estimée (ktpa)
Air Products Blue But Better	Alberta	2024	Hydrogène / Ammoniac / Engrais	3 000
Dow Fort Saskatchewan ethylene CCS	Alberta	2027	Chimique	-
FCL Belle Plaine Ethanol Complex	Saskatchewan	2027	Bio-énergie / Éthanol	3 000
Projets CSC-Aquifères salins				
Projets	Localisation	Mise en opération	Industrie	Capacité de stockage estimée (ktpa)
Whitecap Resources Southeast Saskatchewan Hub	Saskatchewan	2024	Transport/Stockage de CO2	-
Wolf Central Storage Hub Edmonton	Alberta	2024	Transport/Stockage de CO2	-
Shell Atlas Carbon Storage Hub	Alberta	2025	Transport/Stockage de CO2	-
Wolf Lamont Carbon Hub	Alberta	2025	Transport/Stockage de CO2	-
8 Rivers Capital Saskatchewan NET Power Plant	Saskatchewan	2025	Production d'énergie et chaleur	950
Alberta Carbon Grid	Alberta	2025	Transport/Stockage de CO2	-
Bison Meadowbrook Storage Hub	Alberta	2025	Transport/Stockage de CO2	-
Enbridge Wabamun Carbon Hub	Alberta	2025	Transport/Stockage de CO2	-
St. Lawrence River Valley DAC hub	Québec	2025	Transport/Stockage de CO2	-
Enhance Energy Origins Carbon Storage Hub	Alberta	2026	Transport/Stockage de CO2	-
RETI East Calgary Region Carbon Sequestration Hub	Alberta	2026	Transport/Stockage de CO2	-
Whitecap Resources Rolling Hills Hub	Alberta	2026	Transport/Stockage de CO2	-
Heartland Generation Battle River Carbon Hub	Alberta	2027	Transport/Stockage de CO2	-
Vault 44.01 Rocky Mountain Carbon Vault	Alberta	2027	Transport/Stockage de CO2	-
Holcim Exshaw Cement	Alberta	2030	Ciment et béton	1 000
Pathways Alliance Oil Sands Pathways to Net Zero	Alberta	2030	Transport/Stockage de CO2	-
ARC Resources Greenview Region	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Bison North Drumheller Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Enhance Grande Prairie Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Entropy Bow Valley Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Kiwetinohk Maskwa Swan Hills Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Kiwetinohk Opal Carbon Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
NorthRiver Grand Prairie Net Zero Gateway Storage Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Tidewater Brazeau Carbon Sequestration Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Tidewater Ram River Carbon Sequestration Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Vault 44.01 Athabasca Banks Carbon Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
West Lake Pincher Creek Carbon Sequestration Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Wolf East Calgary Region Carbon Sequestration Hub	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-
Moraine Power Generation Capture	Alberta	Programmation	Transport/Stockage de CO2	-

2 REVUE DE LITTÉRATURE

La simulation d'injection de CO_2 au sein de roches réservoirs pour la séquestration géologique nécessite une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques du CO_2 , de son comportement en fonction du milieu géologique et des interactions qui en résultent. La section qui suit vise à présenter un état de l'art de ces différents points. Dans un premier temps, les propriétés du CO_2 , notamment à l'état supercritique, ainsi que sa solubilité et son influence sur la dissolution des carbonates seront abordées au travers des études expérimentales et des modélisations existantes. Ensuite, les travaux menés sur les systèmes triphasiques CO_2 -saumure-roche seront examinés avec une distinction entre les systèmes ouverts et fermés ainsi qu'une revue des études faites en laboratoire et des techniques d'analyses associées. Pour finir, l'impact de la lithologie sur la chimie du système sera analysé, en mettant en évidence les différences de réactivité entre les calcaires, les dolomies et les grès. Cette revue de littérature permettra ainsi de placer cette étude dans le contexte scientifique actuel et de justifier les choix expérimentaux adoptés.

2.1 Étude des propriétés du CO_2

2.1.1 Comportement du CO_2 supercritique et compressibilité

Le CO_2 , dit « supercritique », est injecté et maintenu dans des réservoirs géologiques profonds en raison des pressions et des températures supérieures au point critique du CO_2 (31,1 °C et 73,8 bars)(Figure 2.1).

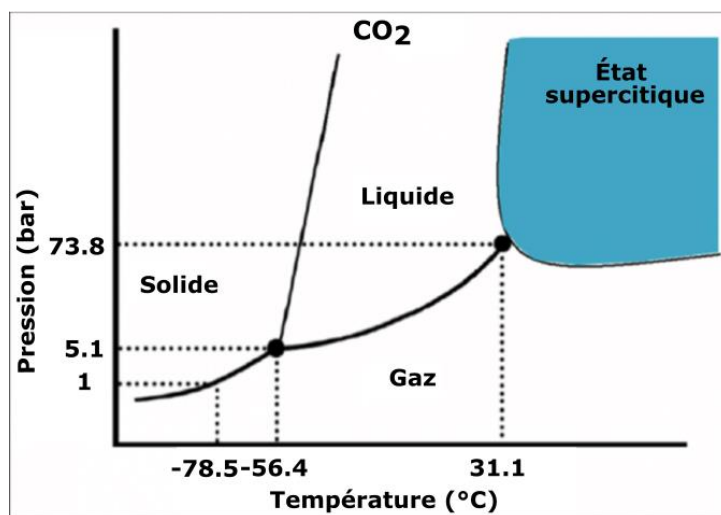


Figure 2.1 Diagramme de phase du CO_2 et conditions expérimentales (d'après Chahal (2015)).

Dans cet état, le CO₂ présente à la fois des propriétés de gaz (faible viscosité, capacité à remplir les pores) et de liquide (densité élevée). Le CO₂ supercritique possède la capacité de migrer au sein des pores de la roche tout en ayant une forte capacité à dissoudre d'autres composés. Cette phase supercritique facilite et augmente les quantités stockées à long terme, car le CO₂ occupe moins d'espace que dans sa forme gazeuse.

Bien que Bachu (2000) indique que les phases CO₂ supercritique et H₂O sont immiscibles, une certaine solubilité réciproque subsiste. Du CO₂ peut se dissoudre dans l'eau sous forme de gaz dissous, et une faible quantité d'eau peut se dissoudre dans le CO₂ supercritique (Tabasinejad et al., 2011; Wang et al., 2018). Cela conduit néanmoins à un système biphasique. Spycher et al. (2002) ont modélisé ces solubilités sur une large gamme de conditions (12–100 °C ; 1–600 bars) : la solubilité du CO₂ dans l'eau augmente avec la pression mais diminue légèrement avec la température, tandis que celle de l'eau dans le CO₂ reste très faible, même au-delà de 100 bar.

De plus, la pression et la température jouent également un rôle sur la densité du CO₂ (Bachu, 2000) (Figure 2.2). La densité du CO₂ augmente avec la pression et diminue légèrement avec la température, ce qui influe sur la compressibilité de ce dernier en système fermé.

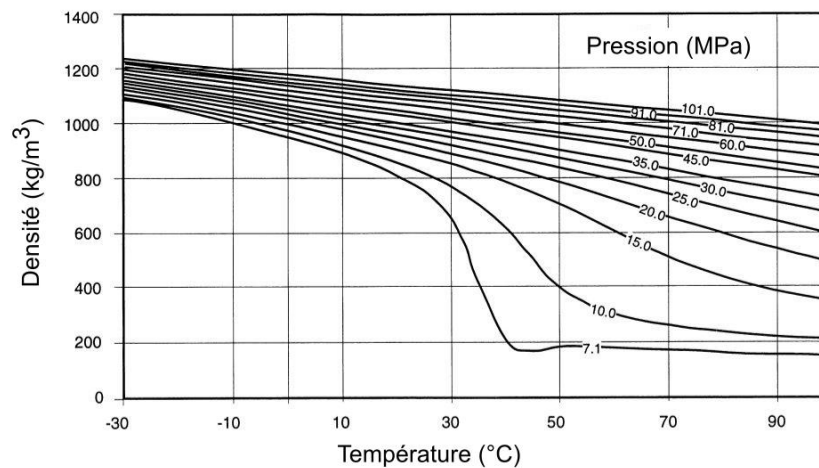


Figure 2.2 Variation de la densité du CO₂ liquide en fonction de la pression et de la température (Bachu, 2000).

La compressibilité du CO₂ est l'un des paramètres à prendre en compte dans l'étude menée. Un défi de la méthode expérimentale consiste à atteindre les conditions fixées pour l'étude en réacteur (140°C ,103 bar). Dans un premier temps, pour anticiper partiellement le comportement du CO₂ supercritique lors de la pressurisation dans un réacteur, il faut considérer le mélange de

CO₂ et de H₂O comme un gaz idéal et observer son facteur de compressibilité en fonction de la température dans un volume constant.

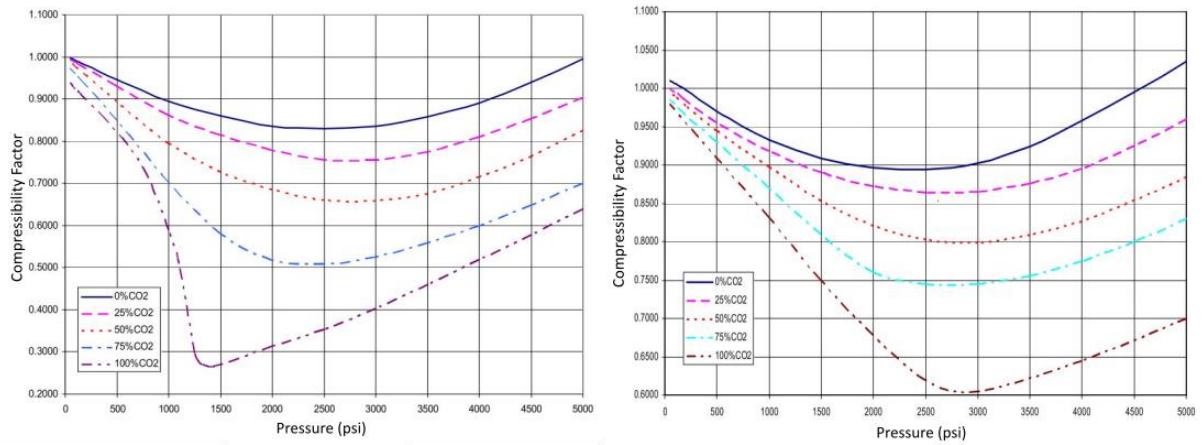


Figure 2.3 Mélange médian de gaz sec et de CO₂ à 38°C (gauche) ; Mélange médian de gaz humide et de CO₂ à 104°C (droite) (d'après Adisoemarta et al, 2004). Le gaz sec correspond au gaz exempt de vapeur d'eau à l'inverse d'un gaz humide dans lequel la vapeur d'eau est incorporée.

Les études montrent que du CO₂ pur possède un facteur de compressibilité plus faible, de 0,2 à 0,3, entre 1000 et 1500 PSI (~ 69-103 bar) à environ 38°C. Ce facteur tend à augmenter pour des températures plus élevées (Figure 2.3) (Adisoemarta et al., 2004; Sage & Lacey, 1955). En outre, le facteur de compressibilité est plus élevé pour le CO₂ humide, ce qui modifie la compressibilité du CO₂ pendant l'expérience en raison des interactions entre la saumure et le CO₂. La variation de la composition de l'eau dans la phase gazeuse est également l'un des facteurs qui rend difficile l'estimation des conditions de pressions finales.

Le comportement du CO₂, dans le cas de mélanges non-idéaux où des équilibres liquide-vapeur sont impliqués, est modélisé à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson :

Équation 2.1 Équation de Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

Où P est la pression (Pa), T est la température (K), V_m correspond au volume molaire (m³/mol), R=8,314 J/(mol·K) est la constante des gaz parfaits, et a et b sont des paramètres dépendant des température et pression critiques du CO₂. Les effets de la salinité et de la pression partielle de vapeur d'eau sont également à prendre en compte en raison de leur influence sur la réduction de la solubilité du CO₂ dans la saumure.

2.1.2 Solubilité du CO₂ en fonction de la pression

La solubilité du CO₂ dépend de la pression et de la température, comme l'indique la loi suivante :

Équation 2.2 Loi de Henry

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{pCO_2}$$

Où K_H est la constante de solubilité du CO₂. Cette constante est liée à la température comme le montre l'équation :

Équation 2.3 Relation entre la constante de solubilité α et la température

$$\log K_H = 1,46 + 0,0127(t - 25)$$

Où t est la température (en Kelvin). La solubilité du CO₂ augmente avec la pCO_2 (pression partielle de CO₂) et modifie l'équilibre chimique du système carbonaté ainsi que la distribution des espèces en solution par modification des constantes de dissociation. L'étude de Messabeb (2017) rassemble des données sur la solubilité du CO₂ dans l'eau pure, les solutions aqueuses de NaCl et de CaCl à 323 et 423 K (50 à 150°C) et de 5 à 20 MPa (725 à 2900 psi).

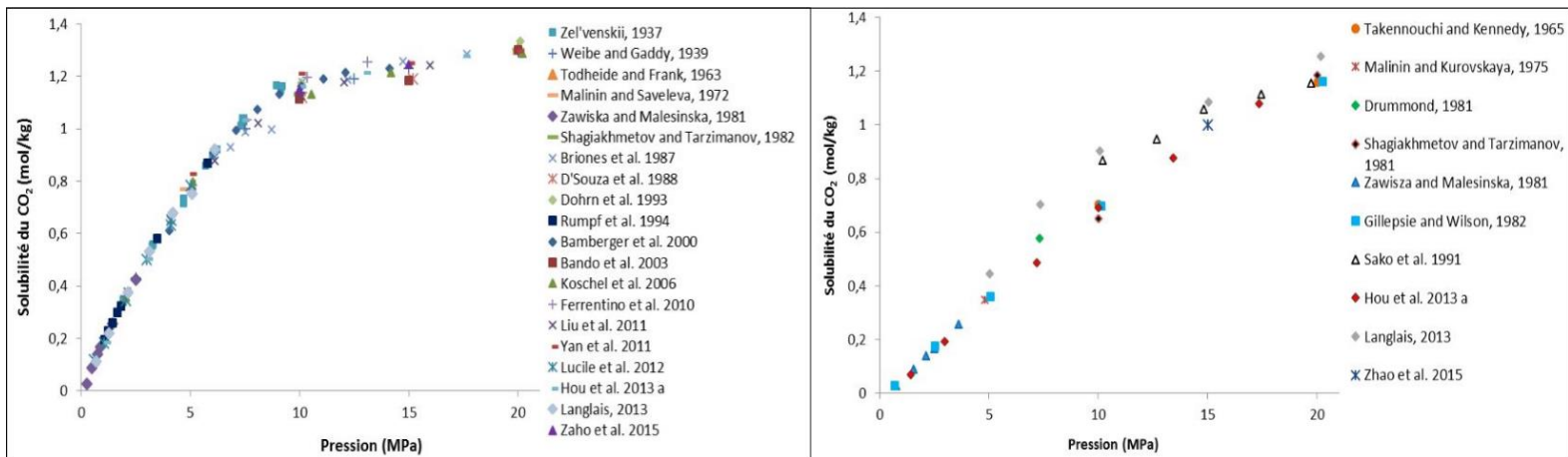


Figure 2.4 Comparaison des données expérimentales issues de la littérature sur la solubilité du CO₂ dans l'eau à 323K (gauche) et 423K (droite) à différentes pressions (voir les références dans Messabeb, 2017)

En observant l'impact de la pression sur la solubilité du CO₂ à 323K, nous distinguons que la pression affecte principalement la solubilité du CO₂ entre 0 et 10 MPa, puis son impact diminue au-delà de 10 MPa jusqu'à 20 MPa (Figure 2.4). À 423K, les études montrent que la pression affecte la solubilité du CO₂ de façon quasi-linéaire. Les variations de solubilité provoquées par la modification de la pression jouent également un rôle dans la saturation de la saumure.

L'état de saturation Ω est lié au taux de dissolution R du minéral carbonaté par l'équation (Morse & Arvidson, 2002; Morse & Berner, 1972) :

Équation 2.4 Équation du taux de dissolution de la calcite

$$R = \left(\frac{A}{V} k \right) (1 - \Omega)^n = - \frac{dm_{calcite}}{dt}$$

Où R est le taux de dissolution ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), A est la surface totale du solide (m^2), V est le volume de la solution (m^3), k est la constante de vitesse ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), Ω est l'indice de saturation, n correspond à l'ordre de la réaction, m est le nombre de moles de calcite et t est le temps (secondes).

Les variations de pression influencent donc le taux de dissolution de la calcite, notamment en augmentant la solubilité du CO_2 dans la saumure.

2.1.3 Dissolution des carbonates en fonction de la $p\text{CO}_2$

L'influence de la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) sur la dissolution des minéraux carbonatés, tels que la calcite et la dolomie, est un facteur clé pour comprendre les processus géochimiques impliqués dans le stockage de CO_2 et l'altération des roches carbonatées dans des environnements naturels et industriels. Diverses études ont été menées dans des réacteurs discontinus et à flux mélangés pour évaluer l'effet de la pression sur la vitesse de dissolution des carbonates.

Les travaux de Pokrovsky et al. (2005, 2009) fournissent une compréhension approfondie des cinétiques de dissolution de la calcite, de la dolomie et de la magnésite à diverses pressions de CO_2 . Ils montrent que l'augmentation de la $p\text{CO}_2$ accélère considérablement la dissolution de ces minéraux en modifiant les réactions chimiques à l'interface solide-liquide. À 25°C et pour des pressions allant jusqu'à 50 atm (~50 bar) de $p\text{CO}_2$, les auteurs observent que les taux de dissolution de la dolomie et de la calcite augmentent proportionnellement à la pression de CO_2 en raison de la plus grande disponibilité des ions H^+ dans les solutions aqueuses riches en CO_2 , qui favorisent la dissolution des carbonates (Pokrovsky et al., 2005). Ce mécanisme est particulièrement pertinent dans le contexte de la séquestration du CO_2 en aquifères salins ou réservoirs géologiques, où le CO_2 injecté peut dissoudre des minéraux carbonatés, affectant ainsi la porosité et la perméabilité des roches hôtes (Pokrovsky et al., 2009).

D'autres études, comme celle de Morse and Arvidson (2002), soulignent la complexité de la dissolution de la calcite, en démontrant que les taux de dissolution peuvent varier de manière

significative en fonction des conditions environnementales, notamment la $p\text{CO}_2$, mais aussi d'autres facteurs comme la saturation en ions et la température. Les travaux de Morse et Arvidson montrent que les taux de dissolution de la calcite ne sont pas constants, et que l'augmentation de la $p\text{CO}_2$, en modifiant l'acidité de la solution, peut induire des variations importantes, allant de l'accélération à l'inhibition dans certains cas.

Dans des études plus récentes, les impacts de la pression et de la température sur la dissolution de la calcite ont été approfondis. Peng et al. (2015) ont étudié la dissolution de la calcite dans des solutions saturées en CO_2 à des températures élevées de 323 à 373 K (50-100°C) et des pressions allant jusqu'à 13,8 MPa (138 bar). Leur étude montre que l'augmentation conjointe de la température et de la $p\text{CO}_2$ conduit à une accélération des taux de dissolution de la calcite, ce qui est particulièrement pertinent dans le cadre du stockage géologique de CO_2 dans des réservoirs profonds où de telles conditions sont courantes. Une autre étude récente de Dong et al. (2018) a révélé un "effet de pression cinétique" sur la dissolution de la calcite, indiquant que les taux de dissolution augmentent sous des pressions accrues, ce qui est cohérent avec les modèles prédits par les études antérieures (Peng et al., 2015; Pokrovsky et al., 2005; Pokrovsky et al., 2009; Pokrovsky & Schott, 1999).

Par ailleurs, Pokrovsky and Schott (1999) ont étudié les mécanismes de dissolution des carbonates magnésiens, tels que la magnésite, et ont montré que la dissolution est également fortement influencée par la $p\text{CO}_2$. Ces résultats ont des implications importantes pour les environnements riches en magnésium, car ils soulignent que, comme pour la calcite et la dolomie, les taux de dissolution des minéraux magnésiens augmentent avec l'augmentation de la $p\text{CO}_2$, bien que les mécanismes de dissolution puissent différer en raison des propriétés spécifiques des minéraux contenant du magnésium.

La calcite et la dolomite présentent des comportements distincts en fonction de la $p\text{CO}_2$, en raison de leurs structures cristallines et compositions chimiques différentes. De manière générale, la calcite réagit plus rapidement à l'augmentation de la $p\text{CO}_2$, car sa dissolution est fortement favorisée par l'acidification du milieu due à la formation d'acide carbonique. En milieu riche en CO_2 , les protons (H^+) issus de la dissociation du H_2CO_3 attaquent la calcite en rompant les liaisons $\text{Ca}-\text{CO}_3$, entraînant une augmentation significative du taux de dissolution, particulièrement à basse température. À l'inverse, la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), plus stable thermodynamiquement, présente des cinétiques de dissolution plus lentes et une sensibilité moindre à la $p\text{CO}_2$. Cela s'explique en partie par des liaisons plus fortes entre les ions Mg^{2+} et le réseau carbonaté, ainsi que par des processus de dissolution plus complexes, impliquant potentiellement un contrôle par

l'étape de désorption du magnésium. Toutefois, à haute $p\text{CO}_2$ et sur de longues durées, la dolomite peut également être altérée de manière significative, notamment dans les systèmes où l'équilibre chimique est perturbé par l'injection de CO_2 supercritique. Ces différences influencent directement la porosité, la réactivité géochimique, et la stabilité à long terme des réservoirs carbonatés dans le cadre du stockage géologique de CO_2 (Ehrenberg et al., 2006; Morse & Arvidson, 2002; Pokrovsky et al., 2009).

En résumé, la pression partielle de CO_2 a un impact crucial sur la dissolution des minéraux carbonatés, influençant directement les mécanismes de réaction chimique à l'interface minéral-solution. À des pressions plus élevées, la cinétique dissolution est accélérée, en particulier dans les systèmes aqueux riches en CO_2 où la production d'acide carbonique (H_2CO_3) favorise la déstabilisation des structures cristallines des minéraux carbonatés, comme observé dans les travaux de Pokrovsky et al. (2005, 2009), Morse and Arvidson (2002), et Peng et al. (2015). Ces processus sont fondamentaux pour les études liées à la séquestration géologique du CO_2 , mais aussi pour mieux comprendre les dynamiques d'altération des carbonates dans les environnements naturels sous haute pression de CO_2 .

Les études sur l'influence de la $p\text{CO}_2$ sur la dissolution des carbonates, bien qu'ayant des conclusions similaires sur l'accélération de la dissolution sous haute $p\text{CO}_2$, présentent des différences notables dans les conditions expérimentales et les paramètres étudiés, ce qui impacte les résultats observés. Par exemple, Pokrovsky et al. (2005) ont étudié la dissolution de la calcite, de la dolomie et de la magnésite à une température constante de 25°C et sous des pressions de CO_2 allant jusqu'à 50 atm (~ 50 bar). Cette approche permet de comprendre l'effet de la $p\text{CO}_2$ à température ambiante, pertinente pour les aquifères peu profonds ou les conditions de laboratoire.

Une autre différence majeure réside dans la gamme de pH étudiée. Pokrovsky et al. (2009) ont travaillé sur une large gamme de pH, allant de conditions acides à neutres (pH 3 à 7), tandis que Arvidson et al. (2003) se sont concentrés sur des solutions moins acides, proches de la neutralité, pour étudier la dissolution de la calcite. Cela explique pourquoi les résultats d'Arvidson montrent une variation plus complexe des taux de dissolution, avec une inhibition possible à certains niveaux de $p\text{CO}_2$, contrairement aux études de Pokrovsky, qui montrent une accélération continue de la dissolution en conditions plus acides.

Enfin, Dong et al. (2018) se sont spécifiquement concentrés sur l'effet de la pression seule, en utilisant de l'eau de mer pour étudier la dissolution de la calcite dans un environnement plus proche des conditions naturelles des océans, comparé aux solutions plus simplifiées de

Pokrovsky et al. (2005, 2009), qui utilisaient des solutions aqueuses plus alcalines. Cette différence dans la composition des fluides explique certaines divergences dans les taux de dissolution observés, soulignant l'importance des ions dissous présents dans la solution.

Enfin, ces différences de température, de pH, de composition de solution et de gamme de pression de CO₂ appliquées rendent les résultats spécifiques à chaque contexte, tout en montrant une tendance générale à l'augmentation des taux de dissolution avec la pCO₂. Chaque étude mentionnée dans cette section apporte un éclairage spécifique en fonction d'un paramètre expérimental particulier, permettant ainsi d'affiner la compréhension des mécanismes de dissolution des carbonates sous différentes conditions. Les travaux de Pokrovsky et al. (2005, 2009) se distinguent par leur focalisation sur l'effet de la pCO₂ à température ambiante (25°C) dans des solutions simples, ce qui permet d'isoler précisément l'influence de la pression sur la cinétique de dissolution. Morse and Arvidson (2002) mettent en évidence la complexité des processus en soulignant que l'effet de la pCO₂ est modulé par d'autres facteurs comme le degré de saturation et la température, introduisant la notion de non-linéarité des cinétiques. Peng et al. (2015) approfondissent spécifiquement l'effet combiné de la température et de la pression sur la calcite, dans des conditions thermodynamiques représentatives des réservoirs profonds, tandis que Dong et al. (2018) se concentrent sur un "effet cinétique de la pression" en milieu marin, en utilisant de l'eau de mer comme solution, ce qui rapproche l'expérience de conditions naturelles océanographiques. Pour finir, Pokrovsky and Schott (1999) mettent l'accent sur les carbonates magnésiens (comme la magnésite), moins étudiés, révélant que bien que les mécanismes de dissolution soient influencés par la pCO₂, ils diffèrent de ceux de la calcite et de la dolomie en raison des propriétés spécifiques des minéraux riches en magnésium. Ensemble, ces études offrent une vision complémentaire et multi-échelle des facteurs gouvernant la dissolution des carbonates sous haute pCO₂.

2.2 Études sur les système triphasique CO₂-roche-saumure

2.2.1 Étude en système ouvert

Dans le cas d'un système triphasique CO₂-Roche-Saumure ouvert, le CO₂ injecté vient interagir avec la saumure et la roche en effectuant des échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur du système. Cela se traduit par un renouvellement constant des fluides ou des gaz, et des échanges qui influencent significativement les réactions géochimiques au sein du système. Ce type de système est particulièrement pertinent pour les environnements naturels où le CO₂ migre dans des formations géologiques ou des aquifères ouverts, en contact avec des réservoirs

adjacents ou encore au niveau des puits lors de l'injection de fluides (Khather et al., 2017; Krevor et al., 2012; Luquot & Gouze, 2009).

Dans un système ouvert, l'injection de CO_2 entraîne sa dissolution dans la saumure, formant de l'acide carbonique (H_2CO_3). L'acidité croissante due à la solubilisation du CO_2 déclenche la dissolution des minéraux carbonatés (calcite, dolomite) et silicatés dans la roche environnante, libérant des ions calcium (Ca^{2+}) et bicarbonate (HCO_3^-) dans la saumure. À long terme, cette libération d'ions favorise la précipitation de nouveaux minéraux carbonatés une fois la saturation de la solution atteinte (Khather et al., 2017; Tang et al., 2021). Cela peut entraîner des changements de perméabilité et de porosité de la roche et par conséquent affecter les caractéristiques d'écoulement des fluides dans le réservoir (Peter et al., 2022).

Ces réactions ne sont pas confinées, ce qui signifie que les ions dissous peuvent être transportés par les flux de saumure vers d'autres zones du réservoir, voire migrer en dehors de celui-ci. De la même manière, les circulations continues de fluide peuvent entraîner la dispersion du CO_2 dissous, ce qui complique la prédiction de son comportement à long terme. Le CO_2 peut ainsi atteindre des zones où les conditions de confinement sont moins favorables, augmentant le risque de fuite. Ce type de dynamique favorise la propagation des réactions géochimiques sur de plus grandes distances que dans un système fermé (Audigane et al., 2007).

L'étude d'injection de CO_2 dans une formation saline menées à Sleipner (Mer du Nord, Norvège), montre que l'acidification de la saumure provoque la dissolution des carbonates présents dans la roche réservoir. En revanche, le renouvellement de la saumure à travers le réservoir, provoque la dispersion des ions dissous (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) sur une large zone, ce qui empêche la saturation de l'eau souterraine à l'échelle locale et retarde la précipitation des minéraux carbonatés secondaires. Cette dispersion a également pour effet d'atténuer l'impact des réactions géochimiques à proximité du point d'injection, car les produits de dissolution sont emportés vers des zones éloignées où d'autres interactions géochimiques peuvent se produire (Audigane et al., 2007).

Un autre phénomène crucial dans les systèmes ouverts est la convection naturelle induite par les différences de densité. La dissolution du CO_2 dans la saumure augmente la densité du fluide et entraîne des courants convectifs qui distribuent le CO_2 dissous dans le réservoir. Ce processus favorise le contact entre le CO_2 dissous et la roche réservoir et accélère la cinétique des réactions

chimiques. De plus, l'efficacité de la dissolution du CO_2 dans les aquifères salins est améliorée, ce qui augmente la quantité de CO_2 dissoute dans la saumure (Islam et al., 2016).

Plusieurs études ont également montré que dans des conditions de perméabilité élevées et de convection active, la dissolution des minéraux carbonatés peut être amplifiée, mais la précipitation des minéraux carbonatés peut être localisée loin du point d'injection, compliquant les prévisions de stockage géologique à long terme (Okhovat et al., 2020). Cela contraste avec les systèmes fermés, où la migration est limitée par les frontières naturelles du réservoir. Les études menées sur les systèmes ouverts, comme l'expérience de Nagaoka au Japon (Mito et al., 2008), montrent que même si les réactions géochimiques dans ces systèmes peuvent piéger efficacement le CO_2 dissous, la migration à travers le réservoir reste un défi majeur pour garantir un stockage à long terme sûr et efficace. En raison de cette dynamique, les systèmes ouverts nécessitent une surveillance étroite et une modélisation complexe pour comprendre et prévoir la répartition du CO_2 et son interaction avec les roches et les fluides réservoirs.

En résumé, les systèmes ouverts offrent certains avantages, notamment une meilleure répartition du CO_2 dissous grâce à la circulation des fluides, ce qui favorise les processus de dissolution minérale. Toutefois, leur caractère non confiné accroît le risque de migration incontrôlée du CO_2 , ce qui nécessite une surveillance rigoureuse et la mise en place de stratégies de gestion adaptées pour garantir la sécurité et l'efficacité du stockage géologique.

2.2.2 Étude en système fermé

Dans un système triphasique CO_2 -roche-saumure fermé, à l'inverse d'un système ouvert, le système est isolé de toute interaction externe significative, ce qui se traduit par l'absence d'échanges de fluide ou de CO_2 . L'injection de CO_2 dans un tel système aboutit à une dynamique de réaction confinée où la capacité de dissolution et de précipitation des minéraux est limitée par la quantité de saumure et de roche disponible dans le système. Cela entraîne des évolutions de la chimie du réservoir qui diffèrent de celles observées dans les systèmes ouverts et représente mieux les conditions de séquestration géologique du CO_2 à long terme (Grgic, 2011). Cela permet l'analyse des réactions chimiques et des changements physiques qui se produisent pendant l'injection en milieu contrôlé.

En système fermé, lorsque le CO_2 dissous dans la saumure forme de l'acide carbonique, celui-ci réagit avec les minéraux carbonatés de la roche, notamment les calcaires et les dolomies. Comme dans les systèmes ouverts, cela libère des ions calcium (Ca^{2+}), bicarbonate (HCO_3^-) et

magnésium (Mg^{2+}) dans la saumure, augmentant sa concentration ionique. Toutefois, en raison de l'isolement du système, les ions dissous ne sont pas évacués et restent confinés dans le volume de saumure imposé. Il en résulte une augmentation progressive de la concentration en ions, dont la répartition est contrôlée par les processus de diffusion. Cette évolution chimique conduit à un état de saturation, favorisant la précipitation de minéraux carbonatés tels que la calcite et la dolomite, selon les conditions du milieu (Wang et al., 2021).

L'une des conséquences notables dans un système fermé est que les réactions géochimiques atteignent rapidement un équilibre thermodynamique. Par exemple, une fois que la saumure devient saturée en calcium, la dissolution de la calcite ralentit, voire s'arrête (Azin et al., 2015; Farquhar et al., 2015).

Généralement, des processus de précipitation peuvent débuter après saturation de la solution. À mesure que la précipitation de minéraux se poursuit, la porosité et la perméabilité dans le réservoir peuvent diminuer, limitant ainsi le volume de CO_2 injectable. Ce phénomène est l'une des principales limitations dans les systèmes fermés, car il peut réduire la capacité de stockage du CO_2 sur des échelles de temps prolongées (Bertier et al., 2006; Olu-Ojo, 2020).

Un autre facteur clé dans les systèmes fermés est l'évolution du pH de la saumure. En l'absence d'un renouvellement constant de fluides, l'injection continue de CO_2 peut abaisser le pH de la saumure à des niveaux acides. Toutefois, au fur et à mesure que la dissolution des carbonates se produit, le système se stabilise et le pH tend à remonter progressivement vers des valeurs neutres. Ce comportement tampon est une caractéristique importante des systèmes fermés contenant de la calcite, car il peut limiter l'ampleur des réactions géochimiques indésirables avec des minéraux non carbonatés tels que les silicates ou les argiles, qui sont généralement plus réactifs à des pH acides (Grgic, 2011; Pearce et al., 2016; Sterpenich et al., 2009).

Enfin, la dynamique convective observée dans les systèmes ouverts est absente dans les systèmes fermés en raison de l'absence de renouvellement de fluide et de flux de masse. Cela signifie que la distribution du CO_2 dissous et des produits de réaction reste limitée aux zones proches de l'injection, réduisant ainsi l'efficacité globale des processus géochimiques à grande échelle. Les systèmes fermés peuvent donc conduire à des stockages de CO_2 moins efficaces à long terme, mais sont utiles pour étudier les interactions à l'échelle locale entre le CO_2 , la roche et la saumure.

Dans un contexte géologique réel, la distinction entre système fermé et système ouvert dépend des caractéristiques hydrogéologiques du réservoir ciblé pour l'injection de CO₂. Un système fermé correspond à un réservoir isolé, sans échanges significatifs de fluides avec les formations adjacentes. Ce cas se retrouve, par exemple, dans des réservoirs à faible perméabilité latérale, confinés par des couches imperméables continues. L'injection de CO₂ dans un tel système entraîne une augmentation progressive de la pression, ce qui peut limiter la quantité injectable ou nécessiter des mécanismes de gestion de la pression (par exemple, production d'eau). À l'inverse, un système ouvert permet la migration des fluides (eau, CO₂ dissous) vers d'autres zones du bassin sédimentaire. Ce type de configuration est typique des aquifères régionaux bien interconnectés, où la dissipation de la surpression est facilitée. Dans ce cas, la quantité de CO₂ injectée peut être plus importante, mais le contrôle de sa migration à long terme devient plus complexe. Ainsi, la nature ouverte ou fermée du système influence directement la faisabilité, la sécurité et le suivi du stockage géologique du CO₂.

Ces études contribuent à améliorer notre capacité à prédire l'évolution des réservoirs dans des scénarios spécifiques de séquestration géologique du CO₂, et à sécuriser le stockage à long terme.

2.2.3 Études en laboratoire sur le système CO₂-Saumure-Roche

L'étude des réservoirs géologiques, de leurs propriétés intrinsèques, et de l'interaction avec le CO₂ lors de l'injection est devenue essentielle pour la mise au point et l'amélioration du procédé de séquestration géologique de CO₂. À travers le monde, des études ont été effectuées sur des projets pilotes in-situ en effectuant des injections directement au sein de réservoirs géologiques de différentes lithologies tel que pour les projets Sleipner (Norvège) ou encore Shell Quest (Canada) (Energy, 2022; Yang et al., 2023). Bien que toutes ces études démontrent un apport utile en données en contexte réel, elles posent un problème quant au coût et au temps de mise en place.

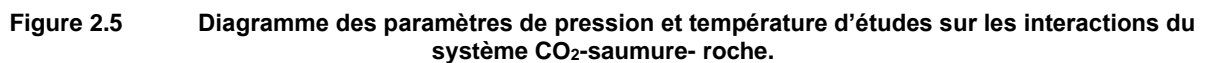
Une alternative à ces études propose des simulations effectuées en ex-situ au sein d'un laboratoire. Dans ce cas, des échantillons sont soumis à divers tests pour imiter des environnements analogues à ceux des réservoirs géologiques. Ces études proposent des méthodes, des montages expérimentaux et des paramètres de simulations différents, liés au contexte géologique et donc généralement établis en accord avec les paramètres des réservoirs étudiés et/ou les conditions que l'on souhaite observer.

On peut remarquer que peu d'études ont été réalisées sur des réservoirs carbonatés (Ahmat et al., 2022; Azin et al., 2015; Berrezueta et al., 2017; El-Maghraby & Blunt, 2012; Grgic, 2011; Khather et al., 2017; Liu et al., 2005; Luquot & Gouze, 2009; Sterpenich et al., 2009; Wang et al., 2021; Wunsch et al., 2014), à l'inverse des réservoirs gréseux (Al-Yaseri et al., 2017; Bertier et al., 2006; Canal et al., 2014; Canal et al., 2013; Dawson et al., 2015; Farquhar et al., 2015; Fischer et al., 2010; Gunter et al., 1997; Kjølner et al., 2011; Krevor et al., 2012; Liu et al., 2019; Ma et al., 2019; Pearce et al., 2019; Pearce et al., 2016; Shiraki & Dunn, 2000; Tang et al., 2021; Weibel et al., 2011; Wigand et al., 2008; Xu et al., 2017; Yu et al., 2012; Zhang et al., 2018; Zhao et al., 2015). Cette tendance s'explique en partie par l'exploitation des réservoirs gréseux dans l'industrie des hydrocarbures et la géothermie, favorisant ainsi l'acquisition de données géologiques sur ces formations depuis des décennies. En effet, les réservoirs gréseux sont souvent plus homogènes, ce qui simplifie leur caractérisation et leur modélisation dans des applications comme le captage et le stockage du CO₂ (Diedro, 2009)

Une autre partie des études sur les interactions entre le CO₂ et les roches est basée sur des simulations physico-chimiques effectuées sur des échantillons de composition minéralogiques variées (Bateman et al., 2006; Falcon-Suarez et al., 2018; Lin et al., 2007; Liu et al., 2012; Luo et al., 2019), ou encore sur des minéraux synthétiques « purs » (calcite, dolomite, quartz) (Jung & Wan, 2012; Pokrovsky et al., 2009; Regnault et al., 2005; Zhu, Wei, Wu, & Li, 2023). Ces dernières sont prises en compte bien qu'elles ne soient pas représentatives des conditions réelles en réservoir, où les roches sont généralement plus hétérogènes. On privilégie les études effectuées sur des roches naturelles pour une meilleure représentativité des conditions environnementales.

Parmi les études sur les carbonates, plusieurs conditions ont été approfondies relativement aux différentes étapes entre l'injection du CO₂, et son immobilisation au sein de la roche réservoir par les différents mécanismes physico-chimique inhérents au procédé de séquestration géologique du CO₂. On distingue deux types d'études couvrant l'ensemble de ces étapes. Les études en flux continu, partiel ou avec agitation de l'échantillon qui présentent des données en contexte analogue à la période d'injection du CO₂ dans la roche (Ahmat et al., 2022; El-Maghraby & Blunt, 2012; Khather et al., 2017; Liu et al., 2005; Luquot & Gouze, 2009). Et les études en conditions statiques, qui fournissent des informations sur les processus de séquestration à long terme à la suite de la période d'injection (Azin et al., 2015; Berrezueta et al., 2017; Grgic, 2011; Sterpenich et al., 2009; Wang et al., 2021; Wunsch et al., 2014). Certaines de ces études en conditions statiques sont effectuées sur des carbonates et des grès comme cette étude (Li et al., 2022; Olu-

Ojo, 2020; Pimienta et al., 2017; Rosenbauer et al., 2005). En plus des lithologies étudiées, d'autres paramètres tels que la température, pression, salinité, etc. sont à prendre en compte (Black et al., 2015; Jacob & Saylor, 2016). Par exemple les conditions de températures et pression applicables au stockage souterrain du CO₂ sont variées, environ 50-200 °C et 20-1000 bars (Liu et al., 2012). La salinité joue également un rôle quant à son impact sur les processus de dissolution/précipitation. Il est rapporté dans l'étude de Jacob and Saylor (2016) que la solubilité du CO₂ augmente avec la pression jusqu'à un palier de 60 à 70 bars en fonction de la composition en sels de la solution. Dans la littérature, ces paramètres sont aussi contrôlés et diffèrent en fonction de l'étude. Les conditions de température sont généralement comprises entre 35-100°C et celles de pression sont comprise entre 70 et 150 bars dans le but de travailler avec du CO₂ à l'état supercritique. Les solutions utilisées sont également variées allant de solutions, mises à l'équilibre avec la roche par trempage (Berrezueta et al., 2017; Farquhar et al., 2015; Grgic, 2011; Sterpenich et al., 2009), synthétiques (en utilisant des sels) basées sur la composition chimique d'une étude précédente (Ahmat et al., 2022; Khather et al., 2017; Kjølner et al., 2011; Liu et al., 2012; Pearce et al., 2019; Wang et al., 2021; Yu et al., 2012) ou de concentration molaire fixe en NaCl, KCl ou d'autre sels (Al-Yaseri et al., 2017; El-Maghraby & Blunt, 2012; Li et al., 2022; Liu et al., 2019), ou encore avec de l'eau déionisée ou pure (Canal et al., 2014; Canal et al., 2013; Luo et al., 2019). Seule quelques études proposent d'utiliser les saumures directement issues de la formation des échantillons (Azin et al., 2015; Tang et al., 2021; Zhang et al., 2018; Zhao et al., 2015). Bien que l'approche la plus réaliste soit l'usage de saumure issue du réservoir, les conditions de conservation et d'utilisation de cette saumure devraient être strictes dans la mesure où les conditions de pression et température de surface différentes peuvent modifier l'équilibre de la solution (précipitation/dissolution).



2.3 Effet de la lithologie sur la chimie du système

Dans un système triphasique CO₂-roche-saumure, les calcaires jouent un rôle clé en raison de leur forte teneur carbonate de calcium (CaCO₃). Lors de l'injection de CO₂, celui-ci se dissout partiellement dans la saumure et forme de l'acide carbonique (H₂CO₃) (Gaus et al., 2008; Grgic, 2011; Liu et al., 2019; Olu-Ojo, 2020). Cet acide peut réagir avec les calcaires, entraînant leur dissolution progressive. L'intensité de cette réaction dépend principalement des conditions

de pression et de température, ainsi que de la composition chimique de la saumure et du calcaire en présence.

L'une des conséquences principales de la dissolution des calcaires est l'augmentation de la concentration des ions calcium (Ca^{2+}) et bicarbonate (HCO_3^-) dans la saumure. Ces ions modifient la chimie de la saumure, augmentant sa minéralisation et augmentant sa densité et sa viscosité. Bien que la calcite soit le minéral ayant la plus haute réactivité au sein des calcaires (Berrezueta et al., 2017), les processus de dissolution impliquent également la libération d'autres éléments métalliques en solution issus des minéraux secondaires ou de ceux contenus dans la calcite (Wunsch et al., 2014). De plus, la réaction de dissolution peut créer des porosités secondaires dans la roche calcaire, influençant la capacité de stockage et la migration du CO_2 injecté. Cependant, dans des conditions fermées, le système pourrait atteindre un état de saturation qui limiterait la dissolution supplémentaire des calcaires, favorisant la précipitation de minéraux carbonatés comme la calcite.

Le pH de la saumure dans un tel système est un facteur déterminant des réactions chimiques. Les calcaires, en se dissolvant, tendent à tamponner l'acidité introduite par le CO_2 , empêchant une chute rapide du pH. Cette capacité tampon est essentielle pour stabiliser le système chimique global. Les études effectuées sur des calcaires montrent une tendance similaires avec une diminution du pH durant les débuts d'injections du CO_2 pour ensuite augmenter en raison de la capacité tampon de la calcite (Ahmat et al., 2022; Sterpenich et al., 2009)

Toutefois, une baisse trop importante du pH pourrait accélérer la dissolution des minéraux carbonatés, affectant davantage l'intégrité de la roche. Le comportement des calcaires face au CO_2 dépend également de leur pureté. Les impuretés telles que la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ou la silice peuvent influencer les cinétiques de réaction et la formation de nouveaux minéraux. En effet, ces phases secondaires peuvent ralentir ou modifier les vitesses de dissolution et de précipitation en agissant comme barrières physiques ou en modifiant localement la chimie des fluides, ce qui impacte directement la dynamique des réactions entre la roche et le CO_2 .

2.3.2 Les dolomies dans un système CO_2 -roche-saumure fermé

La dolomie, un carbonate de calcium et de magnésium ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), présente un comportement distinct de celui des calcaires lors de son interaction avec le CO_2 et la saumure dans un système fermé. Comme le calcaire, la dolomite peut se dissoudre en présence de CO_2 en solution, mais les cinétiques et les produits de dissolution diffèrent. Sous l'effet de l'acide carbonique formé par la dissolution du CO_2 dans la saumure, la dolomite libère à la fois des ions

calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) dans la saumure. Cette dissolution est généralement plus lente que celle des calcaires purs, en raison de la stabilité des liaisons Ca-Mg au sein de la structure cristalline de la dolomite (Berrezueta et al., 2017; Liu et al., 2005).

L'une des conséquences majeures de cette dissolution est la modification du rapport Ca/Mg dans la saumure, augmentant la concentration en ions magnésium, ce qui peut favoriser un processus de dolomitisation et la précipitation de minéraux carbonatés magnésiens, tels que la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) secondaire ou l'hydromagnésite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Ahmat et al., 2022). La précipitation de tels minéraux peut influencer la porosité du réservoir et limiter la mobilité du CO_2 dissous. En outre, la présence d'ions magnésium dans la saumure peut également interférer avec la précipitation de la calcite et des autres minéraux carbonatés, un phénomène qui pourrait avoir un impact sur les mécanismes de stockage du CO_2 sur le long terme (Santos et al., 2023).

Un autre aspect clé des dolomies est leur structure poreuse. La dolomitisation (transformation du calcaire en dolomie par remplacement du Ca^{2+} par du Mg^{2+}), induit une diminution du volume cristallin. En effet, la dolomie est plus dense que la calcite, mais sa structure cristalline occupe moins de volume par unité de roche, ce qui peut créer des interstices ou pores supplémentaires appelés porosités secondaires. De plus, la dolomie est moins soluble que la calcite dans la plupart des conditions géochimiques, ce qui la rend plus résistante aux altérations tardives qui auraient autrement comblé les pores (par exemple via la recristallisation ou la cimentation secondaire dans les calcaires) (Ehrenberg et al., 2006; Purser et al., 1994). Lorsqu'elles se dissolvent, les porosités secondaires créées, permettent d'améliorer la capacité de stockage du CO_2 dans le réservoir rocheux. Cependant, dans un système fermé, ces porosités ne sont pas nécessairement exploitables si le volume de saumure et la saturation en CO_2 sont déjà équilibrés. La dissolution de la dolomie pourrait également altérer la perméabilité de la roche, modifiant la dynamique des fluides et la distribution du CO_2 dans le réservoir (Wang et al., 2021).

En fin de compte, la capacité de la dolomie à tamponner les variations de pH est plus limitée que celle des calcaires. Bien que la dolomite puisse se dissoudre pour neutraliser une partie de l'acidité générée par le CO_2 , l'augmentation des concentrations d'ions magnésium n'a pas la même capacité de précipitation immédiate que le calcium, ce qui peut laisser persister une acidité résiduelle dans le système. Cela peut rendre le système plus vulnérable à des fluctuations chimiques importantes si les concentrations en CO_2 augmentent.

2.3.3 Les grès dans un système CO₂-roche-saumure fermé

Les grès, constitués principalement de grains de quartz (SiO₂) cimentés par des matrices variées comme la silice, la calcite ou l'argile, réagissent de manière très différente des carbonates (calcaires, dolomies) en présence de CO₂ et de saumure.

En tant que roche silicatée, le grès est moins susceptible de se dissoudre sous l'effet direct de l'acidité générée par le CO₂ dissous. Cependant, les réactions entre la saumure acide et le ciment minéral présent dans les grès peuvent présenter une cinétique plus élevée et avoir un impact important sur la chimie du système (Al-Yaseri et al., 2017; Dawson et al., 2015).

Dans un contexte de cimentation carbonatée, l'injection de CO₂ pourrait entraîner la dissolution de la calcite et la libération d'ions calcium dans la saumure, similaire aux mécanismes observés dans les formations calcaires (Farquhar et al., 2015). Au contraire, dans un contexte où le ciment du grès est principalement siliceux, la dissolution chimique est beaucoup plus lente et limitée. Toutefois, la présence de minéraux accessoires comme les feldspaths ou la kaolinite peut entraîner la libération d'ions tels que le potassium (K⁺) ou le sodium (Na⁺) dans la saumure. Ces ions peuvent influencer la chimie de la saumure, mais dans une moindre mesure que les réactions observées avec les calcaires et les dolomies. Les interactions entre les minéraux argileux présents dans les grès et la saumure acide peuvent également provoquer des transformations minéralogiques, telles que la formation de smectites ou illites, ou la migration de ces minéraux modifiant ainsi les propriétés de perméabilité de la roche (Berrezueta et al., 2023; Bertier et al., 2006; Shiraki & Dunn, 2000).

Les grès ont tendance à être plus résistants aux changements de pH induits par le CO₂, mais la dissolution partielle des minéraux accessoires peut libérer certains cations alcalins et alcalino-terreux, modifiant légèrement la composition de la saumure (Al-Yaseri et al., 2017). La stabilité du grès face à l'injection de CO₂ en fait un candidat intéressant pour le stockage de CO₂, notamment parce que son comportement chimique ne produit pas d'importantes quantités de nouveaux minéraux pouvant affecter la porosité du réservoir de manière significative. Cependant, des modifications à long terme des propriétés mécaniques du grès en raison de la dissolution des ciments carbonatés peuvent influencer la stabilité structurelle du réservoir (Hangx et al., 2013; Wigand et al., 2008).

2.3.4 Conclusions sur l'impact de la lithologie dans un système triphasique

En résumé, les différentes lithologies (calcaires, dolomies et grès) influencent distinctement la chimie de la saumure et les processus de dissolution et de précipitation dans un système fermé CO₂-roche-saumure.

Les calcaires réagissent rapidement au CO₂ avec des cycles rapides de dissolution et de précipitation augmentant temporairement la porosité. Cependant, une saturation rapide peut entraîner une précipitation secondaire de minéraux carbonatés, comme la calcite, stabilisant ainsi la porosité à long terme.

Les dolomies offrent une réactivité modérée avec des effets à plus long terme sur la porosité avec des réactions plus complexes avec le CO₂ dissous, pouvant aboutir à la formation de minéraux comme la dolomite ou la magnésite, réduisant la perméabilité plus lentement que dans les calcaires.

Pour finir, les grès, bien que moins réactifs, peuvent subir des altérations progressives marquées dues aux minéraux accessoires (Feldspath, kaolinite) et la présence de ciment ou minéraux carbonatés.

Ces variations jouent un rôle crucial dans la gestion du stockage géologique du CO₂ et nécessitent des études approfondies pour évaluer les performances des réservoirs potentiels dans des contextes géologiques variés.

3 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

3.1 Problématique

Au vu des concentrations en CO_2 qui augmentent dans l'atmosphère en raison d'émissions anthropiques, il est devenu nécessaire d'avoir recours aux CSC et notamment la séquestration géologique du CO_2 , qui est une technique de choix pour atténuer ces émissions de CO_2 . Pour cela, l'étude des structures géologiques pouvant servir de réservoir ont été étudiées au cours des dernières décennies. Parmi les potentiels réservoirs pour la séquestration, les aquifères salins semblent être l'option la plus prometteuse. Cependant, cette option implique des processus qui s'effectuent sur de périodes plus ou moins longues et coûteuses dans le cas d'une étude in-situ. De plus, cette pratique nécessite d'avoir une bonne connaissance des processus physico-chimiques pouvant impacter la stabilité du réservoir afin d'assurer un stockage sur le long-terme. Dans ce contexte, la mise au point de méthodes d'analyse pour la prospection des lithologies réservoirs viables à l'échelle du laboratoire est importante. Diverses études permettent de caractériser les roches réservoirs en contact avec le CO_2 , mais chacune d'elles relatent des conditions expérimentales différentes, en fonction des minéralogies impliquées et des paramètres spécifiques au contexte de l'étude. Il est important de rassembler un maximum de données de référence afin de mieux contraindre l'ensemble des processus liés à la séquestration géologique du CO_2 , dans la perspective de futures études similaires. Cette étude permet de comparer les réactions de différentes lithologies sédimentaires (calcaire, dolomie, grès) mise en contact avec le CO_2 dans des conditions expérimentales identiques.

3.2 Objectifs

L'objectif du projet est d'étudier les effets de l'injection de CO_2 supercritique sur les roches sédimentaires en accélérant la cinétique des processus mis en jeu et de développer une méthode d'évaluation des réservoirs géologiques pour le potentiel de stockage géologique du carbone à l'échelle du laboratoire.

Pour cela on doit :

- Effectuer des tests d'interaction au sein d'un système triphasique CO_2 -Saumure-Roche.
- Appliquer et comparer différents outils géochimiques pour le suivi du système à la suite de l'injection du CO_2 pour les différentes lithologies.

- Analyser et interpréter les différents mécanismes géochimiques inhérents à la séquestration géologique impliqués dans notre expérience.

Dans le cadre de la séquestration géologique du CO₂, de nombreuses études se sont intéressées aux interactions entre le CO₂, les saumures et les roches réservoirs. Cependant, ces travaux portent majoritairement sur des systèmes ouverts, dynamiques (flux continu ou agitation), et se focalisent souvent sur une seule lithologie. À l'inverse, notre étude adopte une approche en système triphasique CO₂–saumure–roche fermé, plus représentative de la phase post-injection, où les échanges avec l'extérieur sont limités. Un dispositif expérimental statique a été spécialement conçu pour reproduire ces conditions, avec l'injection de CO₂ à l'état supercritique, afin de mieux comprendre les transformations physico-chimiques à long terme dans les réservoirs profonds (>73,8 bars et >31°C).

Un ensemble de cinq lithologies de référence, incluant des grès et des carbonates, a été sélectionné pour représenter la diversité de porosité et de perméabilité rencontrée dans les bassins sédimentaires canadiens. Cette diversité permet une comparaison directe de la réactivité géochimique sous conditions expérimentales identiques, ce qui reste encore peu documenté dans la littérature. Bien que les conditions de systèmes ouverts puissent s'appliquer localement près des puits d'injection, le système fermé utilisé ici est plus adapté pour simuler les évolutions à l'échelle du réservoir.

Afin de caractériser les modifications induites par l'interaction avec le CO₂, différentes mesures ont été réalisées avant et après l'expérimentation, incluant les propriétés pétrophysiques, les compositions chimiques, et l'analyse pétrographique. Ces techniques sont également discutées en fonction de leur utilité dans ce cadre. Enfin, cette étude fait partie des premières à utiliser l'analyse des isotopes agglomérés du CO₂ (Δ_{47}) dans ce type de protocole expérimental, d'abord pour évaluer la faisabilité de telles analyses dans un contexte de stockage géologique, puis pour détecter d'éventuelles modifications et reconstituer les conditions de formation des carbonates au cours de l'expérience (7 jours à 140 °C et 103,4 bars).

4 MATÉRIEL ET MÉTHODES




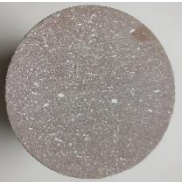

Pour répondre aux objectifs, il est essentiel de mettre en place un protocole expérimental rigoureux, basé sur des conditions représentatives des environnements géologiques ciblés. Cette section détaille tout d'abord les matériaux utilisés. Dans un deuxième temps, nous expliquons la méthodologie employée dans le but de simuler des injections de CO₂ dans des roches sédimentaires puis de contraindre les évolutions du système triphasique CO₂-Saumure-Roche. Cette partie comprend le détail du montage expérimental utilisé ainsi que les conditions expérimentales définies en les comparant aux approches existantes dans la littérature. De même, les paramètres suivis et la méthode d'échantillonnage solide des carottes sont décrits. Pour finir, les différentes techniques d'analyses mises en œuvre et les protocoles détaillés pour caractériser les échantillons avant et après expérimentation sont présentés.

4.1 Matériel

Cinq échantillons de roches de minéralogie et de propriétés pétrophysiques différentes ont été utilisés dans l'expérience (Tableau 4.1). Ces carottes ont été sélectionnées en raison de leur similitude avec les lithologies des bassins sédimentaires nord-américains.

Les carottes ont été fournies par Kocurek Industries et les gammes attendues des propriétés pétrophysiques ont été indiquées par le fournisseur. Les échantillons ont une longueur de 7 cm et un diamètre de 2,5 cm. Pour chaque lithologie, un ensemble de six répliques était disponible afin d'avoir un réplique utilisé comme contrôle et plusieurs répliques pour effectuer différentes expériences.

Tableau 4.1 Lithologies utilisées dans l'études et leurs principales caractéristiques.
Les échantillons proviennent de Kocurek Industries INC. (Hard Rock Division). Les valeurs de porosité et de perméabilité présentées dans ce tableau sont des gammes de valeurs fournies par le fournisseur. Pour plus d'informations sur les caractéristiques pétrographiques des roches, voir la partie 5.3.4.

Nom	Image de la carotte	Âge	Porosité (%)	Perméabilité (mD)	Classification
Indiana		Mississipien	12-18	16-20	Calcaire grainstone
Carthage		Permien	2-5	0,004-0,007	Calcaire packstone
Wisconsin		-	5-10	1-6	Dolomie cristalline quartzreuse
Silurian		Silurien	9-10	2-10	Dolomie cristalline
Berea		Dévonien supérieur	18-21	150-350	Grès quartzique

4.2 Méthode

Afin de comprendre les interactions entre le CO₂ et les réservoirs géologiques, nous avons adopté une méthodologie adaptée à différentes échelles d'observation, comme le résume la Figure 4.1 et effectué diverses mesures de surveillance, à la fois avant et après les réactions, pour étudier les variations physiques et géochimiques dans le système triphasé : roche, saumure, CO₂.

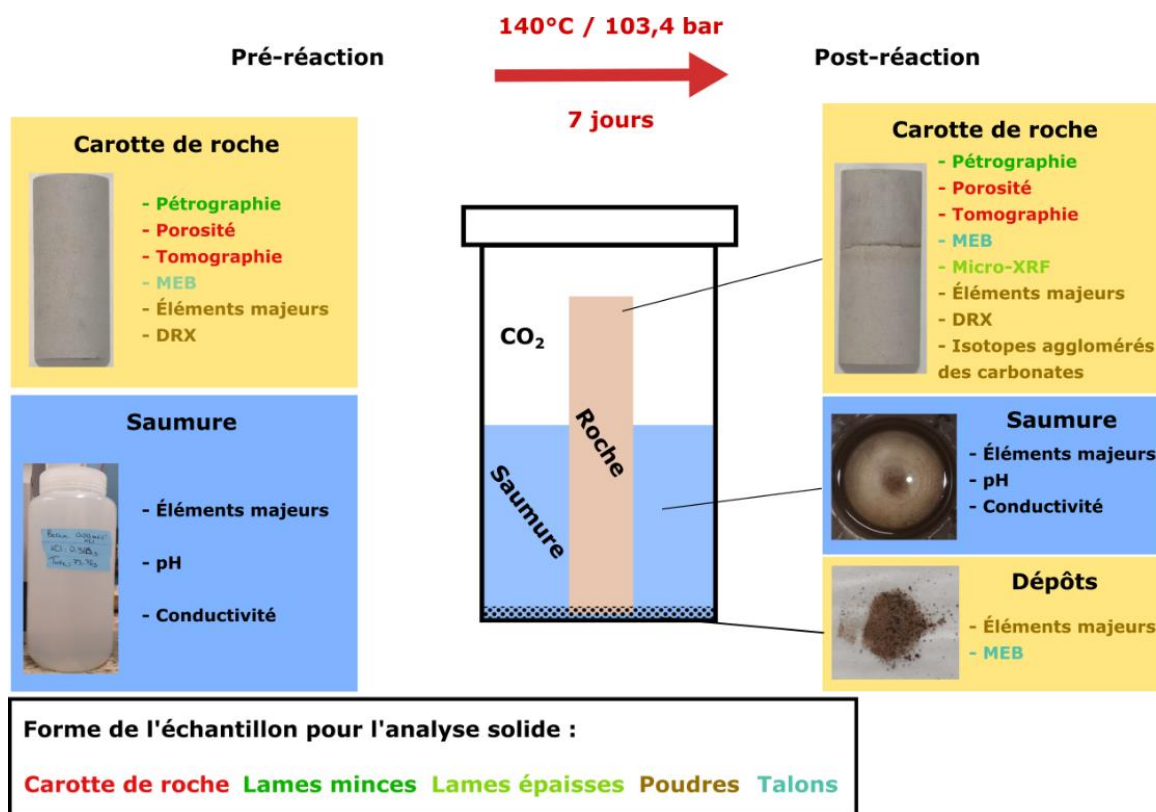


Figure 4.1 Schéma illustrant la méthodologie, le matériel utilisé et les différentes analyses effectuées avant et après l'expérience sur différentes phases.

Note - certaines analyses/mesures sur l'échantillon de carotte sont effectuées avant l'essai, mais d'autres sont effectuées sur des répliques de carottes qui ont subi l'expérience.

Pour valider la méthode il est nécessaire d'observer les modalités (durée d'analyse, format de l'échantillon, quantité d'échantillon nécessaire) des différentes analyses en fonction des besoins et des questions posées. Pour cela on compare les différentes techniques d'analyse effectuées dans la littérature afin de déterminer la contribution de chacune d'elles aux futurs objectifs de recherche.

L'ensemble des techniques analytiques mobilisées dans cette étude vise à caractériser les solides et les liquides avant, pendant et après les expériences en réacteur, afin de suivre les

processus de dissolution, précipitation et altération des phases minérales. Ces techniques sont regroupées selon le type de paramètre étudié.

❖ Caractérisation minéralogique

La Diffraction des Rayons X (DRX) est utilisée pour identifier les phases minérales présentes dans les échantillons rocheux. Cette technique permet de détecter les minéraux majoritaires avec une bonne fiabilité. Cependant, sa sensibilité est limitée aux phases dont l'abondance est supérieure à 5 %, ce qui peut compliquer la détection de petites quantités de réactifs formés ou consommés au cours des expériences. De plus, l'hétérogénéité des échantillons peut affecter la reproductibilité et la précision des résultats (Liu et al., 2012).

Pour pallier ces limitations, les analyses DRX sont systématiquement couplées à la Fluorescence des Rayons X (FRX). Cette dernière permet une identification plus complète de la composition chimique globale de la roche, notamment pour détecter certains éléments indicateurs de phases minérales absentes des diffractogrammes DRX (Canal et al., 2014; Canal et al., 2013; Luo et al., 2019; Zhu, Wei, Li, et al., 2023). Toutefois, les mesures FRX standard ne fournissent qu'une information moyenne sur l'ensemble de l'échantillon et n'informent pas sur la distribution spatiale des éléments.

Les analyses micro-FRX, en revanche, permettent d'accéder à des cartographies élémentaires à l'échelle microscopique. En produisant des images de répartition des éléments chimiques sur la surface de l'échantillon, cette technique révèle les zones de précipitation ou de dissolution localisées, ainsi que l'hétérogénéité minéralogique interne. Elle permet aussi de suivre les redistributions élémentaires entre les phases. Toutefois, elle nécessite un temps d'acquisition long (plusieurs heures par échantillon), ce qui limite le nombre de points d'analyse.

❖ Composition chimique des solides

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) appliqué aux échantillons solides permet d'obtenir une analyse chimique quantitative précise sur un volume représentatif de roche. Cette technique est rapide et sensible, mais elle fournit uniquement une composition globale, sans indication sur les phases minérales porteuses des éléments analysés. Elle est également moins pertinente dans les systèmes fermés, où la roche est en excès, et où les variations de composition chimique restent faibles entre les états initial et final.

En complément, les données issues de l'ICP-OES et de la FRX peuvent être croisées pour estimer à la fois la concentration moyenne des éléments et leur distribution spatiale. Cette

approche combinée permet une meilleure compréhension des processus de transfert d'éléments et de transformation minérale à l'échelle mésoscopique.

❖ Structure, texture et microhétérogénéité

Les variations de porosité et de morphologie des réseaux poreux sont suivies par plusieurs techniques complémentaires. Les mesures de porosité et perméabilité classiques permettent une évaluation quantitative rapide des propriétés hydrodynamiques de la roche. Elles sont utilisées pour caractériser les matériaux avant et après expérimentation, et sont largement documentées dans la littérature sur la séquestration du CO₂ (Al-Yaseri et al., 2017; Khather et al., 2017; Olu-Ojo, 2020; Pimienta et al., 2017).

À une échelle plus fine, la microtomographie à rayons X (micro-CT) permet d'observer les variations de porosité et la connectivité des pores en trois dimensions. Elle fournit des images volumétriques de haute résolution, rendant compte des changements microscopiques dans la structure interne de l'échantillon (Farquhar et al., 2015; Luquot & Gouze, 2009; Pearce et al., 2019). Cependant, cette technique requiert un temps d'analyse important et génère une quantité de données significative, nécessitant des traitements informatiques lourds.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet, quant à elle, d'observer les textures minérales, les précipités, et la morphologie des pores. Elle offre une visualisation directe des microstructures, ainsi qu'un accès à la spectroscopie à dispersion d'énergie (SDE), qui fournit rapidement une analyse élémentaire localisée. Les cartes produites sont comparables à celles issues de la micro-FRX, avec une meilleure résolution spatiale. Ce couplage MEB-SDE est utile pour identifier les minéraux précipités post-expérimentation, contrairement à l'ICP-OES qui fournit uniquement une composition chimique globale sans information texturale ou minéralogique (Liu et al., 2012). Pour une interprétation fiable, les observations MEB doivent être réalisées sur les mêmes zones avant et après les tests.

❖ Suivi des réactions chimiques en solution

La cinétique des réactions est suivie par des mesures ponctuelles sur les fluides à différentes étapes de l'expérimentation. Les paramètres mesurés sont : pH, conductivité, concentration en carbone, et concentration en éléments en solution.

Le suivi du pH est l'un des indicateurs les plus utilisés dans les études d'interaction roche-CO₂, car il renseigne directement sur l'évolution acido-basique du système au cours des réactions (Ahmat et al., 2022; Al-Yaseri et al., 2017; Grgic, 2011; Gunter et al., 1997). La mesure de conductivité, bien que rapide et facile à mettre en œuvre, est moins fréquente. Elle renseigne sur

la concentration globale des espèces dissoutes, mais ne permet pas d'identifier ou de quantifier les éléments individuellement.

Pour compléter cette information, l'ICP-OES sur liquides est utilisé afin de déterminer la concentration en éléments majeurs dissous. Cette méthode permet également d'évaluer indirectement la masse de matière précipitée ou dissoute par calcul de bilans de masse. Elle est largement utilisée dans la littérature pour le suivi rapide et précis des compositions de fluides (Azin et al., 2015; Berrezueta et al., 2017; Farquhar et al., 2015; Pearce et al., 2016; Weibel et al., 2011).

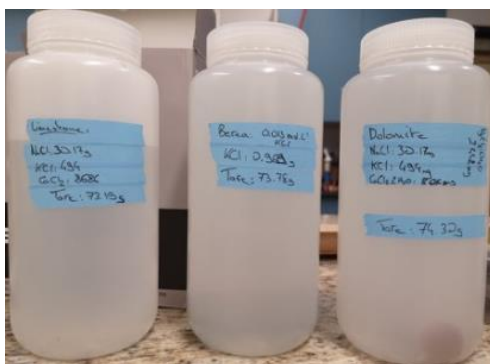
Enfin, l'analyse du Carbone Inorganique Dissous (CID) est mobilisée de manière plus ponctuelle. Cette méthode, encore peu courante dans le contexte de la séquestration géologique, permet d'estimer directement la quantité de CO_2 dissous, sans recourir à des modèles de solubilité théoriques.

❖ Analyses isotopiques des carbonates

Afin de compléter la compréhension des processus de minéralisation du CO_2 , la stratégie analytique est enrichie par la mesure des isotopes agglomérés du carbone dans les carbonates (clumped isotopes). Cette méthode permet de contraindre les conditions de formation des carbonates, en particulier la température de précipitation, et de retracer les sources de CO_2 impliquées dans les réactions en réacteur (Voir chapitre 4.3.9). À ce jour, une seule autre étude a appliqué cette approche dans un contexte similaire de séquestration géologique (Holdsworth et al., 2024), mais dans des conditions expérimentales différentes et sur des lithologies distinctes.

4.2.1 Préparation des saumures

Afin de simuler des conditions similaires à celles des réservoirs, des saumures artificielles, chimiquement équilibrées avec la lithologie du réservoir, ont été préparées à partir de sels synthétiques dissous dans de l'eau déminéralisée, en s'appuyant sur des compositions issues de la littérature (Khather et al., 2017; Kitamura et al., 2017; Lebedev et al., 2017) (Figure 4.2). Les carottes ont ensuite été stockées dans leurs saumures respectives avant les expériences pendant au moins sept jours.



Saumures	NaCl (mg/L)	KCl (mg/L)	CaCl ₂ 2H ₂ O (mg/L)	MgCl ₂ ·6H ₂ O (mg/L)
Indiana/Carthage	30175	493	8644	n/d
Wisconsin	30249	501	8660	341
Silurian	30258	499	8667	2430
Berea	n/d	980	n/d	n/d

Figure 4.2 Préparation des saumures artificielles.

À gauche, carottes dans leurs saumures respectives. La même saumure a été utilisée pour le calcaire d'Indiana et le calcaire de Carthage. A droite, les concentrations de sels sont exprimées en mg/L.

4.2.2 Dispositif expérimental

La première chose à établir dans le cadre d'une expérience visant à simuler les conditions environnementales en laboratoire est la viabilité du montage expérimental proposé en le comparant non seulement aux paramètres réels mais également aux différentes installations existantes dans la littérature. Le montage expérimental présenté dans cette étude est utilisé à des fins d'étude des interactions du système triphasique CO₂-Saumure-Roche à l'état statique. Cette installation ne nécessite pas un maintien de la pression sur un circuit permettant la circulation de fluides à travers les carottes de roches comme le proposent les études en système ouvert (Krevor et al., 2012; Pimienta et al., 2017). En revanche, le montage est comparable aux études en autoclave ou réacteur pour des études en système fermé (Azin et al., 2015; Bertier et al., 2006; Dawson et al., 2015) qui ne nécessitent généralement qu'un réacteur ou une cellule de réaction mis sous pression à l'aide du réservoir de gaz et d'une pompe. L'alliage Hastelloy C-276 est également l'un des matériaux de référence utilisé pour la composition des réacteurs ou d'autres pièces des montages expérimentaux présentés dans les études, en raison de sa haute résistance à la corrosion par les acides (Ahmat et al., 2022; Berrezueta et al., 2017; Bertier et al., 2006).

Le dispositif expérimental a été mis au point pour reproduire autant que possible les conditions géologiques des réservoirs et observer l'effet de l'injection directe de CO₂ dans les roches sédimentaires (Figure 4.3). Il utilise un réservoir de CO₂ liquide pur à 99,8 %, une pompe à liquide haute pression avec débit sans impulsion (pompe doseuse haute pression Vindum VP-Series, VP-12K), un réacteur Parr Bomb (Mini top bench reactor ParrBomb 4566) et un contrôleur (Parr 4848 Reactor Controller).

Le réacteur a un volume de 300 ml et possède un joint plat en PTFE (polytétrafluoroéthylène) qui peut atteindre une pression et une température maximales de 3 000 PSI et 350°C. Le réacteur est fabriqué en alliage C-276, un alliage de nickel-chrome-molybdène dont la résistance globale à la corrosion est l'une des plus élevées de tous les alliages et qui présente une excellente résistance aux oxydants puissants (par exemple, les chlorures de cuivre et de fer, d'autres variétés de composés chlorés et de matériaux contaminés par le chlore). Avant l'expérimentation, le réacteur a été entièrement démonté, nettoyé et réassemblé pour éviter toute contamination provenant de l'expérience précédente et prévenir les fuites de pression. La pompe VP possède un débit compris entre 0,1 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 29 ml/min et fonctionne à une pression comprise entre 0 et 12 000 PSI. La pression a été limitée à 3 000 PSI pour être compatible avec le réacteur Parr Bomb.

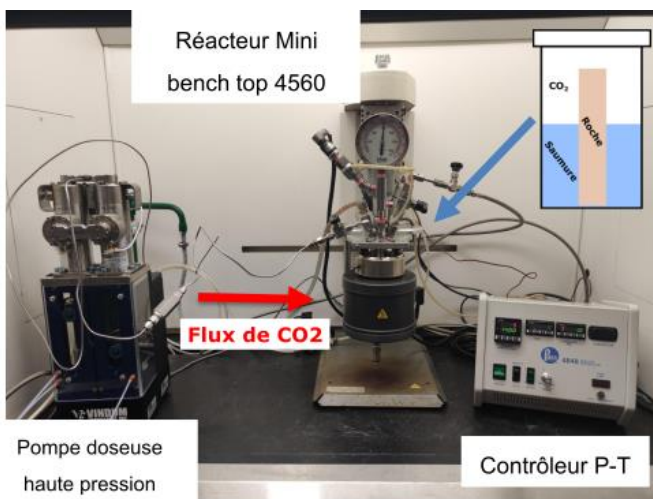
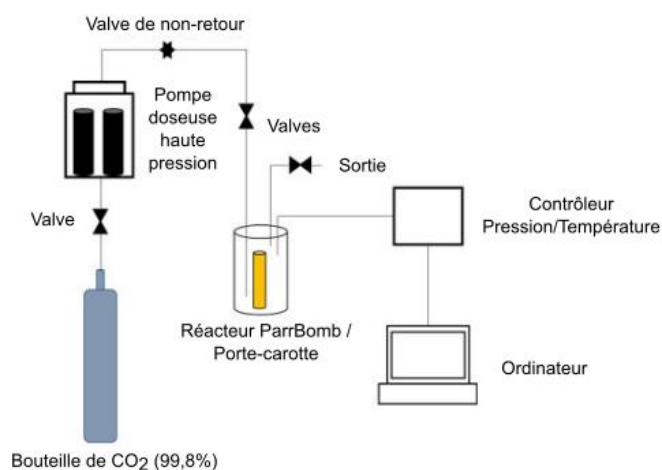


Figure 4.3 Schéma et photographie du dispositif expérimental.

4.2.3 Protocole et conditions expérimentales

Dans le domaine des interactions triphasique (CO_2 -Saumure-Roche), cette étude est réalisée à des conditions de pression et température d'environ 103 bars (1500 PSI) et 140°C. Cette étude se place dans les expériences à température élevée par rapport aux conditions des expériences déjà réalisées (Figure 4.4). L'objectif n'est pas d'adopter les conditions naturelles exactes mais d'augmenter la température, avec une pression similaire à celle d'un aquifère salin profond, comme pour l'étude de Bertier et al. (2006) afin d'accroître la cinétique des réactions dans le réacteur par le biais d'une énergie d'activation plus élevée (Black et al., 2015). Cette étude comprend l'utilisation de plusieurs roches carbonatées ou gréseuses possédant différentes caractéristiques pétrochimiques pour une comparaison entre les différentes lithologies, ce qui n'est pas le cas de toutes les études comme indiqué dans la Figure 4.4.

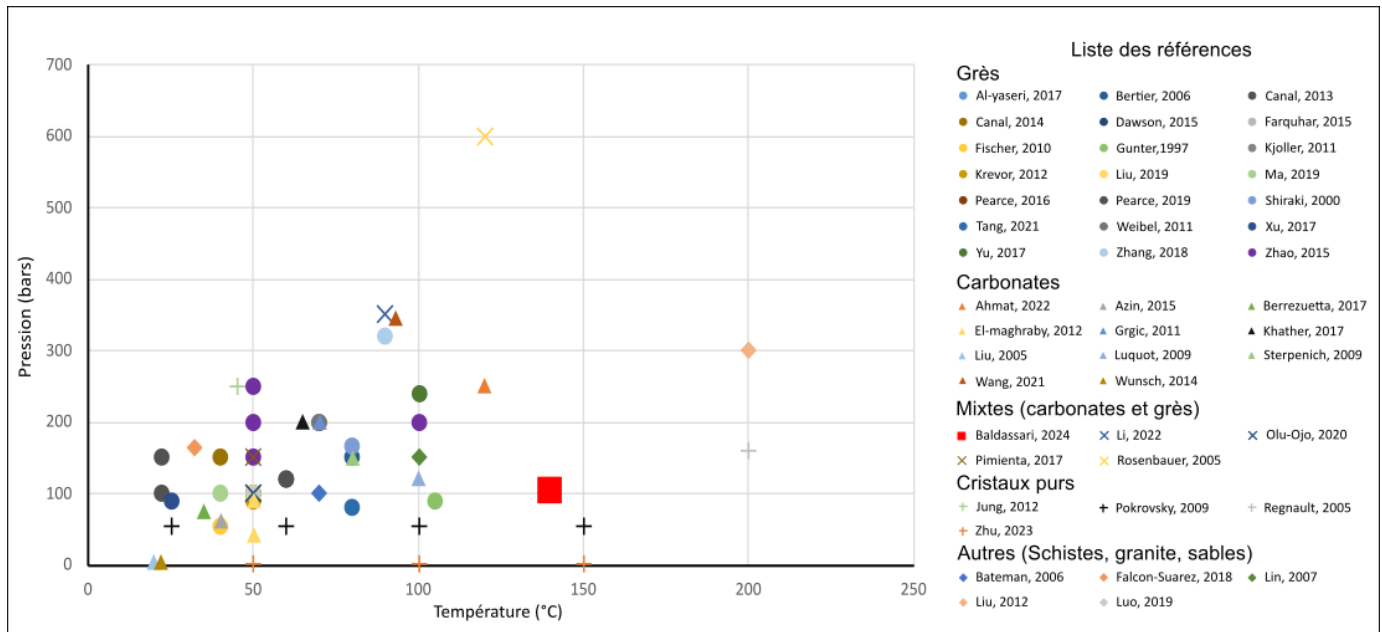


Figure 4.4 Diagramme des paramètres de pression et température d'études sur les interactions du système CO₂-saumure-roche. Les conditions pression et température de cette étude ont été ajoutées et sont représentées par le carré rouge.

Les carottes ont été insérées dans le réacteur (Figure 4.3), à moitié immergées dans une saumure artificielle préalablement préparée, puis le réacteur a été purgé avec un minimum de 3 fois le volume libre, afin de remplacer l'air par du CO₂ pur. Le réacteur est ensuite fermé hermétiquement, pressurisé et chauffé jusqu'à ce que les conditions requises soient atteintes. Pour imiter les conditions des réservoirs géologiques en profondeur, la température et la pression sont fixées à des valeurs spécifiques. De plus, cela permet le travail avec du CO₂ à l'état supercritique. Pour les présentes expériences, les valeurs de pression et de température initiales ont été fixées à 1500 PSI et 140°C. Pour atteindre les conditions initiales de pression, il est nécessaire d'effectuer un dégazage manuel si la pression dépasse la limite fixée. Cela peut induire des écarts, la pression et la température réelles atteintes dans le réacteur ont donc été enregistrées pour plus de précision (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 Conditions expérimentales utilisées pour les cinq expériences réalisées pendant sept jours à 140 °C (avec une marge d'erreur de 0,3°C).

Tests (Lithologie)	Pression initiale		Pression finale	
	PSI	Bars	PSI	Bars
IN-7j	1500	103,4	1669	115,1
CA-7j	1500	103,4	1573	108,5
WI-7j	1486	102,5	1716	118,3
SI-7j	1500	103,4	1650	113,8
BE-7j	1522	104,9	1653	114

Les abréviations suivantes signifient : IN (Calcaire Indiana); CA (Calcaire Carthage); WI (Dolomie Wisconsin); SI (Dolomie Silurian); BE (Grès Berea).

La pression initiale du réservoir de gaz était de 800-850 PSI et la pompe a été utilisée pour comprimer davantage le CO₂ dans le réacteur (Figure 4.5). La relation entre la pression et la température n'est pas linéaire dans le système triphasique CO₂-saumure-roche. La pression initiale n'était pas suffisante pour atteindre 1500 PSI avec la seule augmentation de la température et la pression n'était pas facilement prévisible avec l'augmentation de la température en raison des interactions entre les phases saumure-CO₂. Par conséquent, la pompe a fourni une pressurisation initiale, puis la température a été fixée à 140°C. La pression a été contrôlée en dégazant le réacteur au fur et à mesure que la température augmentait jusqu'à ce que les conditions expérimentales soient atteintes et aussi pour ne pas dépasser la pression expérimentale ainsi que la limite de pression du réacteur.

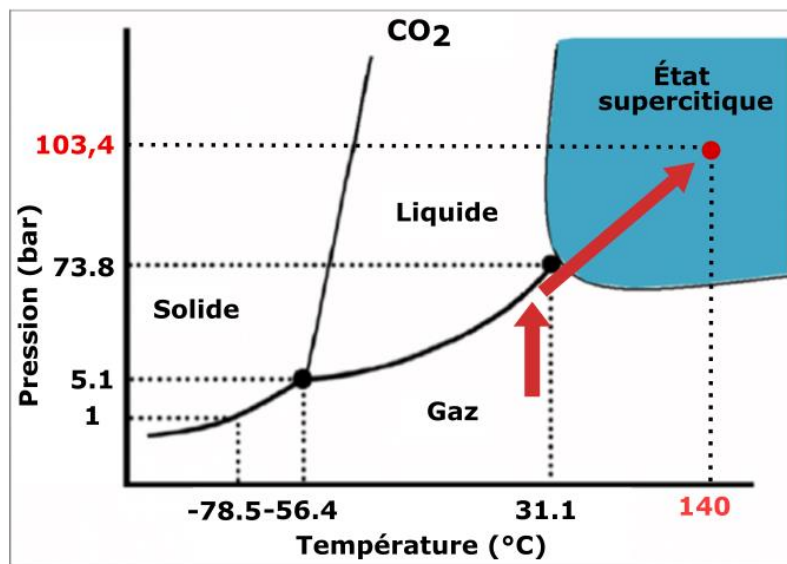


Figure 4.5 Diagramme de phase du CO₂ et conditions expérimentales (modifié d'après Chahal (2015)). Les flèches rouges représentent le chemin de pressurisation suivi pendant les expériences.

La durée des premiers essais pour chaque lithologie est de 7 jours. Des essais de plus courtes durées (1, 2 et 4 jours) ainsi que des essais blanc contenant uniquement de la saumure et du CO₂ ont été effectués à des fins de comparaisons sur la cinétique et l'impact des roches au sein du système.

Une fois l'essai terminé, les carottes sont récupérées et séchées dans un four à 70°C pendant 24 heures, avant que les propriétés pétrophysiques ne soient mesurées à nouveau et que des analyses géochimiques ne soient effectuées pour comparer les résultats avant et après expérience. Les saumures prélevées après chaque essai ont été filtrées pour éliminer les particules et les précipités formés pendant l'expérience avant l'analyse des liquides. Un système de filtration, utilisant des filtres ronds en fibre de verre G6 de Fisherbrand et une pompe à vide ¼ HP (1 725 RPM, 50/60Hz), a été utilisé pour séparer les précipités de leur saumure respective.

L'échantillonnage nécessite d'ouvrir le réacteur à la fin de chaque test ce qui modifie l'équilibre du système imposant ainsi un biais expérimental avec le dégazage du CO₂ dissous. Les montages expérimentaux en système ouvert sont ceux qui proposent une ligne d'échantillonnage afin de conserver le liquide à analyser sous pression et limiter les contaminations avec l'air environnant.

4.2.4 Paramètres de surveillance

Les paramètres de surveillance permettent de documenter les variations entre les carottes avant et après la réaction et leurs saumures respectives avant et après l'essai. Chaque fois que des précipités se sont formés et qu'ils étaient récupérables, ils ont été collectés pour être analysés.

Comme paramètres généraux, la pression et la température ont été enregistrées pendant toute la durée de l'expérience grâce aux capteurs inclus dans l'assemblage du réacteur.

Sur les carottes de roches :

- Des mesures de porosité et de perméabilité ainsi que des analyses par scanner micro-tomographique (les données de micro-CT ne sont pas présentées dans cette étude) ont été effectuées sur des échantillons de carottes avant et après les essais, sur le même matériau.
- Des analyses pétrographiques ont été effectuées sur des sous-échantillons (coupe fine, poudre, stubs) sur des répliques de carottes qui n'ont pas subi les expériences (c'est-à-dire des répliques de contrôle) pour caractériser l'état avant réaction, et sur des

échantillons de carottes ayant subi une réaction pour caractériser l'état après réaction. Les analyses pétrographiques comprennent des observations des éléments majeurs, DRX, MEB et microscopie polarisée. Des lames épaisses ont été utilisées pour les analyses FRX et les analyses d'isotopes agglomérés, mais n'ont été préparées que pour les échantillons de carottes ayant réagi.

Sur les saumures :

- Des mesures de pH, de conductivité, de concentration en carbone et de concentrations en ions majeurs ont été effectuées avant et après les expériences.

Seules des observations au microscope électronique et des mesures des éléments majeurs ont été effectuées sur les précipités.

4.2.5 Analyse des carottes de roche

Les carottes (réagies et leur répliques respectifs) ont été coupées en deux pour produire des lames épaisses et fines polies via l'intermédiaire de Vancouver Petrographics (Figure 4.6). Une section radiale et deux sections transversales ont été réalisées (disques inférieur et supérieur). Les lames minces et épaisses polies ont une largeur de 27 mm et une longueur de 46 mm. Les lames de roche ont été colorées avec de l'époxy bleu pour faciliter la visualisation de la porosité au microscope. Les lames minces sont utilisées pour observer les phases minérales au microscope, ainsi que pour fournir des informations sur la taille des grains, l'agencement des grains, les textures sédimentaires et les pores. Les montages MEB ont été préparés à partir des restants de lames pétrographiques préparées par Vancouver Petrographics. Les emplacements similaires des échantillons ont garanti une bonne correspondance entre les observations faites à petite et grande échelle pour ces deux techniques d'analyses.

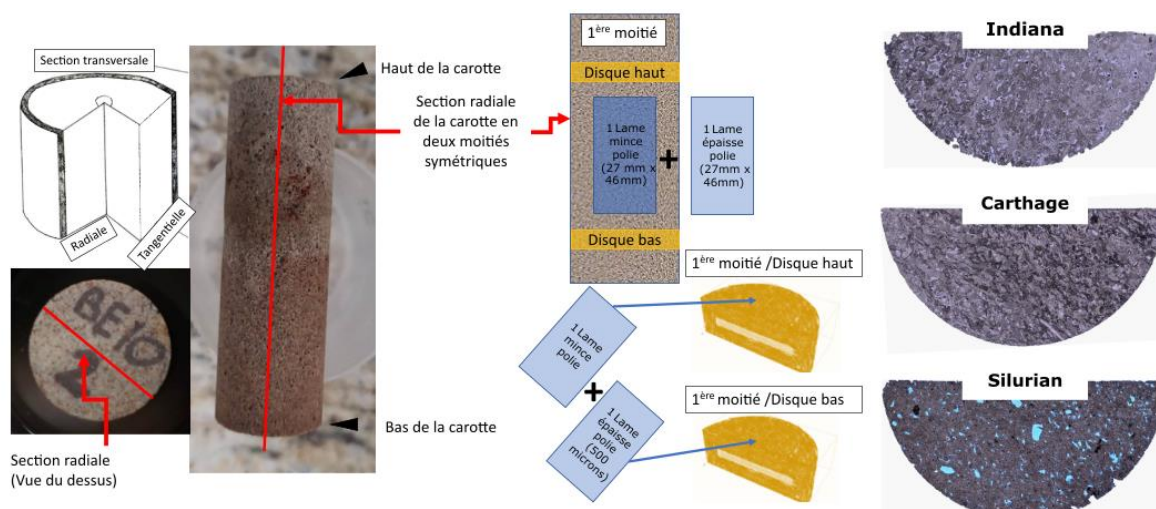


Figure 4.6 Schéma de la stratégie de sous-échantillonnage appliquée à toutes les carottes réagies. Pour chaque carotte réagie, trois coupes minces et épaisses ont été réalisées à trois positions différentes dans la carotte. À droite, des exemples de microphotographies de coupes minces (panorama de microphotographies x2.5; diamètre de l'échantillon = 2,25 cm).

Les poudres ont été préparées à partir d'une tranche de 1 cm d'épaisseur de la carotte et ont été réalisées à la fois sur des répliques de carottes et sur des carottes réagies. La quantité de matériau varie en fonction des analyses ultérieures (par exemple, 3,5 g en moyenne ont été nécessaires pour les analyses DRX sur les répliques de carottes).

4.3 Techniques d'analyses

4.3.1 Conductivité et pH

Un volume de 20 ml de chaque saumure a été prélevé pour les mesures de conductivité et de pH. Ces derniers ont été stockés en chambre froide.

Le premier paramètre de surveillance est la mesure de la conductivité. Celles-ci permettent de calculer la concentration d'ions dans les saumures grâce à la loi de Kohlrausch qui correspond à l'équation suivante :

Équation 4.1 Loi de Kohlrausch

$$\sigma : G = k' \times C$$

Où σ correspond à la conductance de la solution en siemens, k' le coefficient de proportionnalité, en siemens mètre cube par mole, et C la concentration de l'espèce dissoute en solution, en mole par mètre cube. Faute de mesures de conductivité en continu, nous ne disposons que des variations observées à la fin des expériences ; celles-ci offrent simplement une indication

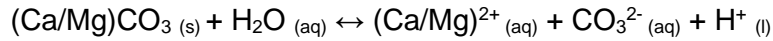
qualitative de l'avancement de la réaction, sans permettre d'en déterminer précisément l'ampleur ni la cinétique.

Le deuxième paramètre de surveillance est le pH (potentiel hydrogène). Il est utilisé pour mesurer l'activité chimique des protons ou des ions hydrogène en solution. Ces ions sont présents en solution aqueuse sous forme d'ions hydronium (H^+ ou H_3O^+) et leur concentration en solution est liée à l'acidité/alcalinité de la solution. Dans un système carbonaté, la distribution ionique dépend du pH selon l'équation successive suivante :

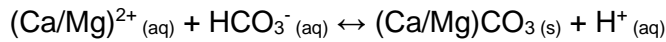
Équation 4.2 Dissolution du CO_2 et dissociation successive en ions bicarbonate et carbonate



Équation 4.3 Dissolution de minéraux riches en Ca/Mg



Équation 4.4 Précipitation des carbonates



Lors de la dissolution du CO_2 , de l'acide carbonique est produit, suivi d'une augmentation de la concentration de H^+ lors de la dissociation en HCO_3^- (Équation 4.2), responsable de la diminution du pH, favorisant ainsi la dissolution de la roche (Équation 4.3). Par la suite, une sursaturation en cations divalents et en HCO_3^- permettra la précipitation des carbonates (Équation 4.4). La prédominance des espèces carbonatées et la concentration de H^+ contrôlent donc la réaction de carbonatation. Les conditions d'équilibre entre ces espèces peuvent être quantifiées par les constantes de dissociation K_1 et K_2 (Équation 4.5) selon les équations suivantes :

Équation 4.5 Constantes de dissociation

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-].[H^+]}{[H_2CO_3]} \qquad K_2 = \frac{[CO_3^{2-}].[H^+]}{[HCO_3^-]}$$

Ceci nous permet de tracer le diagramme suivant de prédominance des espèces de carbonates (Figure 4.7).

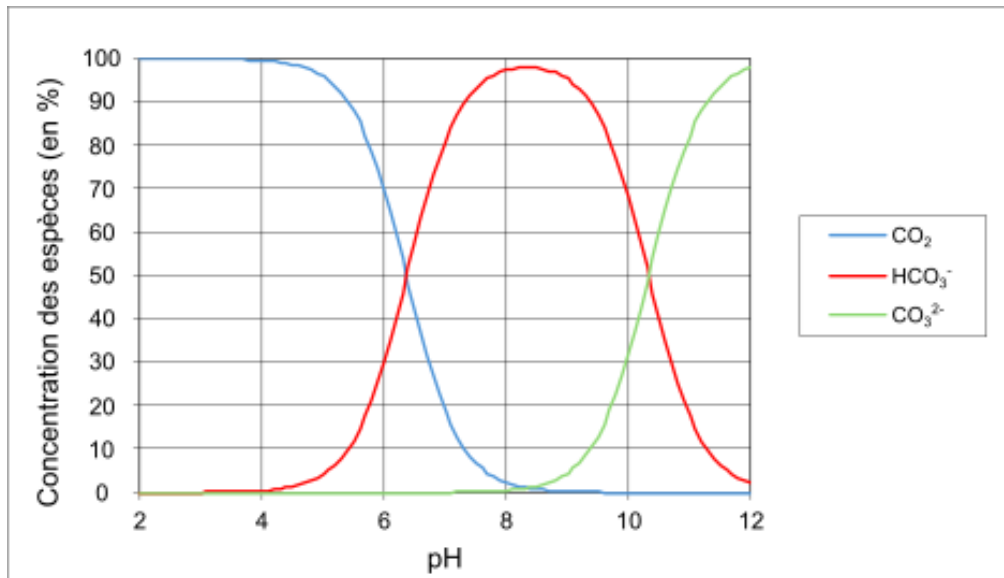


Figure 4.7 Diagramme montrant la distribution des espèces chimiques carbonatées en fonction du pH à la pression atmosphérique pour de l'eau à 25°C.

4.3.2 Porosité et perméabilité

Les mesures de porosité et perméabilité ont été effectuées via un perméamètre-porosimètre à gaz Core Test Systems AP-608 situé au « Laboratoire ouvert de géothermie » de l'INRS (LOG; Québec, Canada). Il s'agit d'un perméamètre combiné à un porosimètre permettant d'évaluer la porosité et la perméabilité d'échantillons sous la forme de carottes de forage à différentes contraintes et conditions hydrostatiques comme celle étudiée en contexte minier ou de réservoirs géologiques. Les mesures sont effectuées avec de l'hélium. Cet instrument permet de travailler à des pressions de confinement allant de 500 à 10 000 PSI et permet l'analyse des carottes de roches de 1 à 1,5 pouces de diamètre et de 1 à 4 pouces d'épaisseur. Il permet d'étudier les roches dont les paramètres de porosité et de perméabilité varient respectivement entre 0,1%-40% et 0,001mD-10 000mD.

Les mesures instrumentales sont basées sur la loi de Boyle. Cette dernière stipule que la pression exercée par une masse de gaz d'hélium est inversement proportionnelle au volume des échantillons et les variations de pression d'hélium mesurées donnent le volume du grain. L'instrument mesure le volume des grains tandis que le volume global de la roche est évalué avec un pied à coulisse. La valeur de porosité résulte de ces deux mesures de volumes. Les analyses ont été effectuées après séchage des échantillons à 108 °C pendant au moins 48 heures avec un four Thermolyne (Thermo Scientific). La méthode est basée sur celle de Larmagnat et al. (2019). La pression initiale d'hélium est fixée à 1,38 MPa. Chaque carotte a été analysée trois

fois et la moyenne des résultats a été calculée afin d'examiner la fiabilité des résultats de l'analyse.

4.3.3 Éléments majeurs

Les ions majeurs ont été déterminés à l'INRS (Québec City, QC) par des analyses ICP-OES sur des poudres provenant de répliques, d'échantillons de carottes réagies, et sur des sous-échantillons de saumure (volume de 20 ml) avant et après expérience. Le cas échéant, des analyses ICP-OES ont également été effectuées sur les précipités. Dans le cadre du projet, seuls certains métaux ont été étudiés (Mg, Ca, Fe, Na, K, Si). Ces analyses nous ont permis de comparer la composition initiale des échantillons de carottes (répliques de contrôle) et des saumures avec les concentrations après réaction. Pour les analyses sur les phases solides (carottes et précipités) avec l'ICP-OES, 0,1 g d'échantillon a été mélangé à 1 g de métaborate de lithium (LiBO_2), chauffé jusqu'à fusion avec une torche au propane et enfin dissous dans une solution acide (HNO_3 , HCl) de 100 ml. Lors de la préparation des échantillons liquides, 1 ml de HNO_3 70% a été ajouté aux échantillons de saumure afin d'éviter les précipités. Les préparations sont ensuite diluées pour correspondre aux gammes de standards. Les sous-échantillons de saumure ont été dilués par un facteur de 100 afin d'éviter toute interférence due à une concentration élevée en éléments au cours de l'analyse.

4.3.4 Carbone inorganique dissous et carbone organique total

Les analyses CID (Carbone inorganique Dissous) et COT (carbone organique total) ont été effectuées sur les saumures (après réaction) à l'aide d'un VCPH Shimadzu avec la méthode de combustion catalytique à haute température et de détection infrarouge (Méthodes standard 5310B). Deux flacons de 2mL de saumures réagies par test ont été échantillonnés juste après l'ouverture du réacteur pour laisser le moins de temps possible au dégazage de CO_2 de la saumure. L'une a été filtrée (filtration des particules en suspension) tandis que l'autre a été décantée et non filtrée. Les deux solutions ont ensuite été conservées à 4°C pendant plusieurs jours. Le temps de stockage entre le prélèvement et l'analyse n'excède généralement pas 48 heures. En raison de la saturation en CO_2 des échantillons, des dilutions ont été effectuées lorsque la valeur dépasse la courbe d'étalonnage.

Ces mesures nous renseignent sur la quantité approximative de CO_2 dissous dans la saumure pendant les expériences, au moins pendant la transition pression-température qui se produit au moment de l'ouverture.

Le carbone inorganique dissous ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) correspond au carbone dérivé de sources géologiques ou de matériaux du sol. Il provient généralement des carbonates minéraux présents dans les sols et les sédiments. D'autre part, le carbone organique total comprend les formes de carbone oxydables (par exemple : acide acétique (CH_3COOH), glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), cellulose ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$), acide palmitique ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$), benzène (C_6H_6)). Ces carbones sont dérivés de la décomposition des animaux et des plantes ou de la contamination due aux activités anthropogéniques.

4.3.5 Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de poudre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur Lynx-Eye, d'un rayonnement Co $\text{K}\alpha$ réglé à 35 kV et 40 mA (laboratoire GSC à Ottawa, Ontario). Les échantillons DRX ont été micronisés à l'aide d'un broyeur McCrone dans de l'alcool isopropylique ou de l'eau distillée pour atteindre une taille de grain d'environ 5-10 μm . Les échantillons ont été séchés et pressés dans un support en aluminium pour produire une préparation avec des particules orientées de façon aléatoire. Pour les séparations d'argile, 40 mg ont été suspendus dans de l'eau distillée, pipetés sur des lames de verre et séchés à l'air pendant une nuit pour produire des montages orientés. Les échantillons ont également été radiographiés après saturation avec de l'éthylène glycol et traitement thermique (550°C pendant 2 heures). Le paramètre d'angle 2θ utilisé était de 2 à 86 pour les préparations séchées à l'air et traitées par glycolation, et de 2 à 35 pour la préparation traitée thermiquement.

4.3.6 Microscope optique

L'analyse pétrographique a été réalisée au microscope polarisant à l'aide d'un microscope de recherche Nikon Eclipse E600, équipé du système optique CFI60. Ce système offre une excellente qualité d'image, avec une grande netteté et une bonne résolution sur toute la plage de grossissements, grâce à des distances de travail allongées et à des ouvertures numériques élevées. L'appareil dispose d'un éclairage halogène tungstène interne (12V – 100W), permettant un éclairage Köhler diascopique stable et homogène, essentiel pour une observation fiable des structures minérales.

Des objectifs de différentes puissances (5x, 10x, 20x, 50x et 100x) ont été utilisés selon le niveau de détail requis. L'observation en lumière polarisée croisée repose sur l'utilisation de filtres

polarisants, qui mettent en évidence les propriétés optiques des minéraux, telles que la biréfringence, la couleur d'interférence ou l'extinction, permettant ainsi leur identification.

Cette méthode est adaptée à l'étude des interactions entre les minéraux et le CO₂, car elle permet d'identifier les phases minérales initiales, d'évaluer les altérations minéralogiques éventuelles post expérience et de détecter la précipitation ou la dissolution de phases secondaires. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames minces de 30 µm d'épaisseur par le laboratoire Vancouver Petrographics, afin de garantir une observation optimale en lumière polarisée.

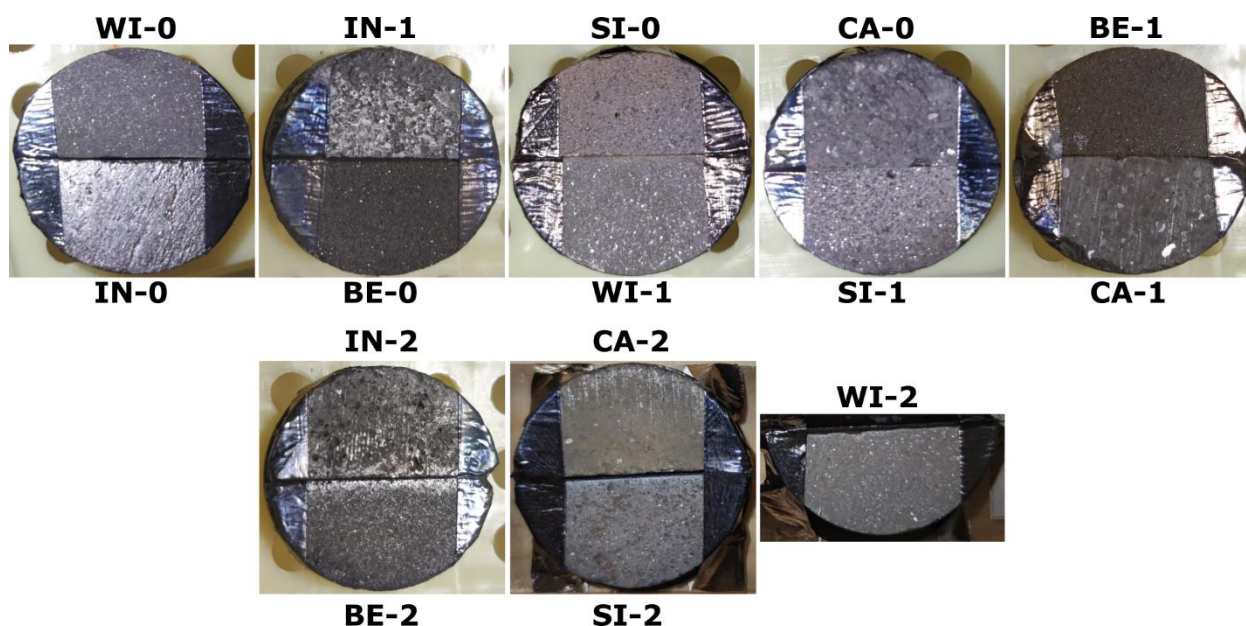
4.3.7 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les observations ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage Carl Zeiss EVO 50 smart à l'INRS, Québec. Les observations ont été faites avec des paramètres standards de 20kV et 102 picoampères. Le MEB permet d'obtenir des images de surface de nos carottes de roche à l'échelle de 100 micromètres et moins. L'analyse élémentaire des particules présentes à la surface est permise par un système de microanalyse à dispersion d'énergie (SDE) Bruker Quantax 800/Z30 SDD qui peut détecter des éléments allant du Béryllium (z=4) à l'Uranium (z=92). Deux types d'images ont été prises, des images d'électrons rétrodiffusés (ER), qui permettent de distinguer la variabilité de la densité ou l'orientation des cristaux, et des images d'électrons secondaires (ES) montrant la morphologie et la topographie.

Différentes méthodes de préparation ont été appliquées à chaque carotte réagie et les choix ont été inspirés de la littérature qui propose quelques astuces pour une observation optimale au MEB. (Munnecke & Servais, 1996; Vos et al., 2014)

- La première méthode de préparation consiste à utiliser uniquement une table de polissage et de la poudre de carbure de silicium (MESH 400 microns) ;
- La deuxième méthode utilise une table de polissage et de la poudre de carbure de silicium (MESH 400 microns), suivie d'une attaque à l'acide HCl 5 % pendant 30 secondes pour assurer une meilleure visibilité des pores.

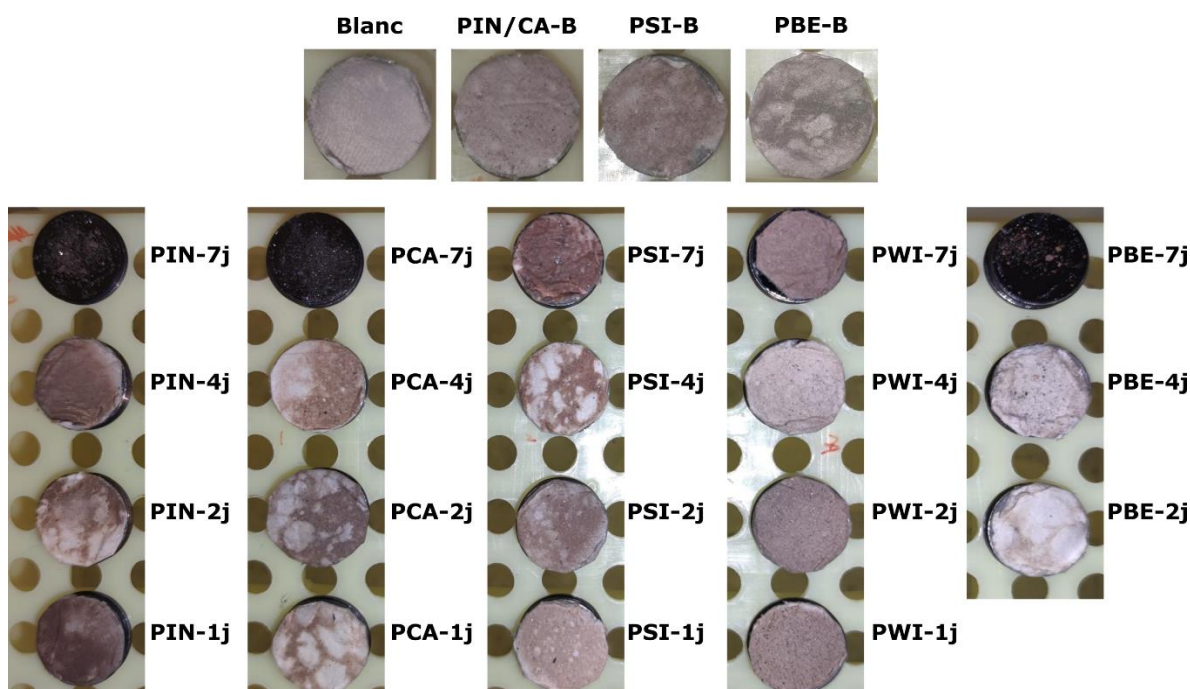
Après la préparation, les échantillons ont été montés sur des tiges d'aluminium conventionnels de 12,7 mm ou 25,4 mm de diamètre à l'aide de disques de carbone adhésifs double face et ont été placés sous vide pour éliminer les composés volatils tels que les solvants. Les montages préparés ont ensuite été serrés dans un support multiple puis recouverts d'une fine couche (6 nm) de milieu conducteur (platine) afin d'augmenter la conductivité et de minimiser ainsi la charge des échantillons.



Échantillon de carotte	Préparation	Zone d'échantillonnage
IN-0 / CA-0 / SI-0 / WI-0 / BE-0	Poli (Mesh 300µm) 15-30 s HCl	Réplicas non-réagi
IN-1 / CA-1 / SI-1 / WI-1 / BE-1	Poli (Mesh 300µm)	Réplicas non-réagi
IN-2 / CA-2 / SI-2 / WI-2 / BE-2	-	Bas de la carotte réagie

Figure 4.8 Images des montages MEB pour les tests de 7 jours, les carottes non-réagies et attaqué à l'acide ainsi que le tableau récapitulatif des préparations.

L'observation des précipités n'a nécessité aucune préparation préalable, car nous souhaitons observer les structures associées à leur nucléation. Comme peu de précipités ont pu être récupérés pour certains des essais de la première phase, à savoir les essais à blanc et les essais de 1, 2 et 4 jours, l'analyse MEB a été réalisée directement sur les filtres contenant les précipités.



Échantillon de précipité	Préparation	Zone d'échantillonnage
Blanc	-	Filtre
PIN/CA-B / PSI-B / PBE-B	-	Filtre
PIN-7j / PCA-7j / PBE-7j	-	Fond du réacteur et filtre
PSI-7j / PWI-7j	-	Filtre
PXX-4j / PXX-2j / PXX-1j	-	Filtre

Figure 4.9 Images des montages MEB pour les tests blancs et de durée plus courte ainsi que le tableau récapitulatif des préparations.

4.3.8 Micro-Fluorescence des rayons X (Micro-FRX)

Les cartographies par micro-fluorescence rayon X ont été réalisées pour observer la distribution chimique au sein des lames épaisses produites par Vancouver Petrographics. Les analyses ont été effectuées à l'aide du modèle Micro-FRX Bruker M4 Tornado au Département de Géologie et Génie Géologique de l'Université Laval (Québec). L'analyse est effectuée à des pas de 20µm toutes les 5ms pendant environ 3 heures avec une tension de 50kV et un ampérage de 600µA. La Micro-FRX est une technique d'analyse basée sur la fluorescence des rayons X qui permet une résolution spatiale à l'échelle du µm, alors que l'analyse FRX de base opère à l'échelle

du mm. La taille du spot du faisceau de rayons X est focalisée sur l'échelle du μm grâce à une optique polycapillaire spécialisée. Cette méthode non destructive d'analyse élémentaire est adaptée aux matériaux non homogènes ou riches en inclusions tels que les roches sédimentaires utilisées dans cette étude. Elle permet de produire des cartes élémentaires et de détecter les éventuels effets de pépites ou la distribution des éléments qui pourraient interférer avec les analyses isotopiques (voir la section suivante).

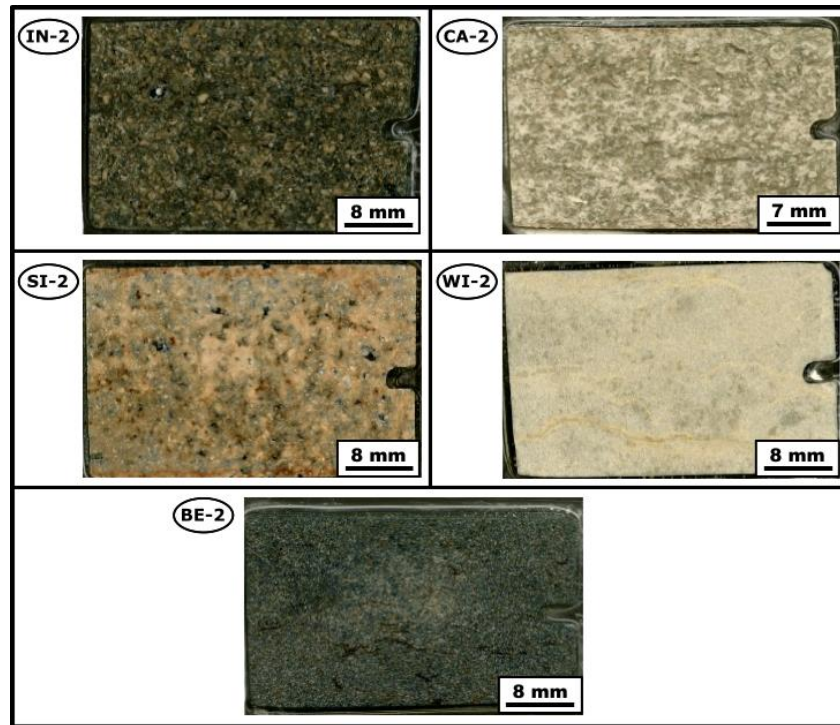


Figure 4.10 Photographies haute définition des lames épaisses post expériences analysées.

Des cartes élémentaires simples ont été produites à partir des lames épaisses (Figure 4.10) avec une LUT (Lookup Table) personnalisée qui montre la variation relative d'un élément unique par le biais d'une échelle thermique de couleur linéaire (0-255). La valeur la plus élevée (255) correspond au pixel présentant la plus grande amplitude du pic principal de l'élément considéré. Pour de meilleures observations, des traitements de l'arrière-plan et du bruit ont été appliqués quand nécessaires (contraste, découpage des bordures).

4.3.9 Isotopes agglomérés des carbonates

Les analyses des isotopes lourds agglomérés des carbonates étant une pratique d'analyse récente, il est nécessaire de faire un point sur les notions qui concernent les différents aspects de ce domaine. Cette section introduit la géochimie isotopique classique suivi des isotopes lourds agglomérés et les facteurs pouvant modifier les signatures isotopiques pour finir sur la méthode d'échantillonnage et d'analyse des isotopes agglomérés des carbonates.

❖ Isotopie classique

Les isotopes sont des atomes d'un même élément chimique dont le noyau contient un nombre identique de protons mais un nombre différent de neutrons, entraînant des masses atomiques différentes. Par exemple, le carbone possède deux isotopes stables : le carbone de masse 12 (^{12}C), majoritaire (~98,9 %), et le carbone de masse 13 (^{13}C , ~1,1 %). De même, l'oxygène est présent principalement sous forme de ^{16}O (~99,76 %), mais aussi de ^{18}O (~0,2 %) et de ^{17}O (très minoritaire). Ces isotopes stables ne se désintègrent pas, et leurs proportions dans les composés naturels sont influencé par les processus physicochimiques.

L'isotopie classique repose sur la mesure des rapports entre isotopes légers et lourds d'un même élément, comme le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, exprimés généralement en notation delta (δ) en ‰, par rapport à un standard de référence. Les standards internationaux utilisés sont le VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) pour le carbone et l'oxygène dans les carbonates, et le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) pour l'oxygène dans l'eau. Les rapports isotopiques permettent de caractériser les sources, les processus de fractionnement isotopique et les échanges dans les systèmes naturels. Les variations de rapports isotopiques résultent de fractionnements isotopiques induits par des réactions chimiques, des processus physiques (évaporation, dissolution, diffusion) ou biologiques.

La notation isotopique classique utilise la formule :

Équation 4.6 Notation du δ

$$\delta^i E = \left(\frac{(^i E/^j E)_{\text{échantillon}}}{(^i E/^j E)_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

$^i E$ correspond à l'isotope lourd, $^j E$, à l'isotope léger, et $\delta^i E$ est exprimé en ‰.

Les fractionnements isotopiques observés sont soit à l'équilibre, soit cinétiques. Les fractionnements à l'équilibre thermodynamique dépendent de la température. Les fractionnements cinétiques apparaissent lors de processus unidirectionnels, tels que

l'évaporation, la photosynthèse ou la diffusion, et reflètent la dynamique du système plus que son état d'équilibre.

Le fractionnement isotopique à l'équilibre entre un minéral carbonaté et l'eau s'exprime sous la forme suivante :

Équation 4.7 Équation du fractionnement isotopique

$$1000 \ln \alpha = A \times T^{-2} + B$$

T est en Kelvin, et A et B sont des constantes empiriques spécifiques au couple minéral-eau.

Pour la calcite, nous utiliserons l'équation de Kim and O'Neil (1997) :

Équation 4.8 Équation du fractionnement isotopique de la calcite selon Kim and O'Neil (1997)

$$1000 \ln \alpha_{calcite-eau} = \frac{18.03 \times 10^3}{T} - 32.42$$

Pour la dolomite, nous utiliserons l'équation proposée par Vasconcelos et al. (2005) :

Équation 4.9 Équation du fractionnement isotopique de la dolomite selon Vasconcelos et al. (2005)

$$1000 \ln \alpha_{dolomite-eau} = \frac{2.73 \times 10^6}{T^2} + 0.26$$

Dans la mesure où le fractionnement isotopique s'effectue à l'équilibre thermodynamique on peut utiliser l'approximation logarithmique linéaire suivante :

Équation 4.10 Approximation logarithmique linéarisée du fractionnement isotopique (Sharp, 2017)

$$1000 \ln \alpha_{carbonate-eau} = \delta^{18}O_{carbonate (VSMOW)} - \delta^{18}O_{eau(VSMOW)}$$

Le $\delta^{18}O$ du carbonate (en VPDB) est ensuite obtenu via la relation :

Équation 4.11 Conversion du $\delta^{18}O_{(VSMOW)}$ du carbonate en $\delta^{18}O_{(VPDB)}$ (Coplen, 1988)

$$\delta^{18}O_{carbonate (VPDB)} = 0.97001 \times \delta^{18}O_{carbonate (VSMOW)} - 29.99$$

Ces équations permettent de calculer un $\delta^{18}O$ théorique à partir de la température, ou d'estimer une température d'équilibre à partir de $\delta^{18}O$ mesuré.

En géologie, l'isotopie classique est largement utilisée pour retracer les sources du carbone, les processus de diagénèse, les cycles biogéochimiques ou encore les conditions paléoenvironnementales.

❖ Isotopes agglomérés

La géochimie des isotopes lourds agglomérés (Clumped Isotope) est une discipline de la géochimie isotopique qui s'intéresse à la distribution des liaisons entre isotopes lourds dans les molécules. Les molécules possédant différentes distributions isotopiques sont appelées des isotopologues. Cette distribution isotopique intramoléculaire est directement liée à la thermodynamique de formation de ces molécules. Dans le cas des analyses des isotopes agglomérés du CO₂ extrait par acidification des carbonates, on étudie l'agglomération isotopique du carbone (¹²C, ¹³C) et de l'oxygène (¹⁶O, ¹⁸O). La distribution isotopique au sein des molécules de CO₂ de masse 47 est rapportée relativement à une distribution stochastique par la notation Δ₄₇. La déviation par rapport à une répartition stochastique pour l'isotopologue de masse 47 est calculée par l'équation suivante :

Équation 4.12 Notation du Δ₄₇

$$\Delta_{47}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{46}}{R_{46}^*} - 1 \right) - \left(\frac{R_{45}}{R_{45}^*} - 1 \right) \right] \times 1000$$

Dans cette équation R_i correspond à l'abondance des isotopologues en faible abondance par rapport à l'isotopologue de masse 44 et R_i^* correspond aux distributions stochastiques pour chacun des isotopologues (Eiler & Schauble, 2004).

Par ailleurs, au sein d'une molécule, une liaison atomique devient plus solide lors de la substitution d'un isotope léger par un isotope lourd. C'est-à-dire qu'une molécule composée d'isotopes lourds aura des liaisons inter-atomiques plus solides qu'une molécule composée d'isotopes légers. L'énergie vibrationnelle des liaisons dans les isotopologues varie en fonction de la masse des atomes impliqués et de la configuration isotopique. Plus un isotope est lourd, plus la fréquence de vibration de la liaison est faible en raison de la relation inverse entre la fréquence de vibration et la masse réduite de la liaison (Eiler, 2007; Huntington & Lechler, 2015). Dans le cas de l'hydrogène (H) et son isotope stable lourd, le deutérium (D), la combinaison D₂ formera une molécule avec une plus grande cohésion que la combinaison HD, elle-même possédant des liaisons plus solides que son isotopologue léger H₂. L'abondance des isotopes agglomérés est influencée par les températures de formations des molécules lorsque celles-ci sont formées à l'équilibre thermodynamique.

Les mesures précises d'abondances d'isotopes lourds agglomérés sont pour le moment uniquement possibles sur des gaz simples ce qui nous permet d'étudier l'abondance des isotopes agglomérés du CO₂ qui nous intéresse en séquestration géologique du CO₂.

Nous observons plus particulièrement les isotopes agglomérés ^{13}C - ^{18}O au sein des carbonates qui sont directement liés à la température de formation des carbonates et nous sert de thermomètre (Ghosh et al., 2006). À l'inverse du thermomètre isotopique de l'oxygène classique (McCrea, 1950) pour lequel une connaissance du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de formations et des carbonates est nécessaire pour en déduire une température, cette nouvelle approche isotopique nous permet de nous affranchir de la connaissance du $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de formation. Ceci est un avantage considérable, puisque les eaux de formations ne sont pas toujours facilement accessibles (c.-à-d., contexte géologique profond ou anciens, mélange de fluides) (Spencer & Kim, 2015). Ce thermomètre isotopique s'avère également précieux en contexte expérimental, en permettant de confronter précisément les conditions de précipitation imposées en laboratoire avec les signatures isotopiques enregistrées.

Les températures associées aux signatures du Δ_{47} des carbonates sont calculé par l'équation suivante :

Équation 4.13 Équation de relation T- Δ_{47} (Fosu et al., 2023)

$$\Delta_{47} = (0.1291087 \pm 0.003211) + (0.0414345 \pm 0.000338) \left(\frac{10^6}{T^2} \right)$$

Où T est la température à laquelle s'est formée le carbonate analysé (en Kelvin), Δ_{47} correspond à la signature des isotopes agglomérés du CO_2 du carbonate.

❖ Facteurs de modification du Δ_{47} primaire

Bien que l'abondance des isotopes lourds agglomérés au sein des carbonates soit influencée par la température au moment de leur formation, d'autres processus peuvent également jouer un rôle lors de la formation des molécules ou suite à leurs formations et avoir un effet sur la distribution isotopique intramoléculaire (la cinétique de réaction, la réorganisation solide, la recristallisation, le mélange de phases de différentes compositions isotopiques et la diffusion) (Eiler, 2007; Huntington & Petersen, 2023).

- **Réorganisation solide**

Après la formation initiale d'un minéral carbonaté, une réorganisation isotopique peut survenir sous l'influence de températures plus élevées dans différents contextes (flux hydrothermaux, enfouissement). Ce processus, appelé réorganisation solide, correspond à la redistribution isotopique dans la structure cristalline des solides, modifiant ainsi la valeur du Δ_{47} . Cette redistribution isotopique s'effectue sans processus de dissolution ou recristallisation et n'impacte

pas les signatures $\delta^{18}\text{O}$ ou le $\delta^{13}\text{C}$. Cela se produit en raison de l'augmentation de la diffusion des isotopes lourds à température élevée, ce qui peut favoriser une répartition plus aléatoire des isotopes et abaisser le signal du Δ_{47} (Passey & Henkes, 2012). La réorganisation solide s'effectue à des seuils de température typiques au-delà desquels la diffusion isotopique devient significative. Le changement des valeurs Δ_{47} est contrôlé par la minéralogie. Dans le cas de la calcite, ces réorganisations commencent généralement à des températures supérieures à 100°C (Passey & Henkes, 2012; Stolper & Eiler, 2015). Dans le cas de la dolomie, la réorganisation solide débute à des températures supérieures à 150°C (Lloyd et al., 2018). À ces températures, l'énergie thermique dépasse les barrières d'activation pour la diffusion des isotopes, provoquant une réorganisation isotopique et modifiant les signatures de Δ_{47} . La prise en compte de ce phénomène est cruciale pour interpréter les températures enregistrées dans les carbonates.

- **Mélange de phases**

Le mélange de phases dans les isotopes agglomérés du CO_2 est un facteur pouvant influencer les valeurs de Δ_{47} lors de l'analyse. Il s'agit du mélange entre différentes phases solides ayant des signatures isotopiques distinctes. Dans un système où des carbonates (calcite, dolomite) avec différents Δ_{47} coexistent, l'analyse du mélange de ces carbonates peut donner un Δ_{47} final différent en fonction des signatures initiales des phases solides présentes (Defliese & Lohmann, 2015).

- **Recristallisation**

Lors de la recristallisation, le carbonate dissous peut se reformer avec une répartition différente des isotopes lourds dans une même molécule. Dans des environnements où le carbonate initial subit une dissolution et une recristallisation à des températures inférieures à sa température de formation primaire, la nouvelle signature isotopique peut refléter cette température plus basse, conduisant à une augmentation apparente du Δ_{47} par rapport à l'original (Passey & Henkes, 2012). Inversement, une recristallisation à des températures supérieures mène à une diminution apparente du Δ_{47} en raison d'une répartition plus stochastique en isotopes lourds. Ce processus peut donc fausser la température de formation primaire si la roche a subi un ou plusieurs processus de recristallisation.

La connaissance du contexte de formation géologique et donc de l'ensemble des processus et paramètres ayant pu influencer le Δ_{47} primaire avant notre expérience sont d'une importance capitale afin de dégager ou non une influence quelconque de l'expérience sur le Δ_{47} de nos échantillons.

❖ Échantillonnage et analyse

Les lames épaisses produites par Vancouvers Petrographics (Voir Chapitre 4.2.5) ont été fixées à une plaque mobile à l'aide d'un adhésif double face puissant afin d'immobiliser la lame pendant le forage. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide d'un MicroMill d'Elemental Scientific Lasers. Le MicroMill est un système d'échantillonnage contrôlé par ordinateur qui fonctionne grâce à une perceuse à grande vitesse montée sur un assemblage de microscope vidéo et un ensemble d'étages motorisés permettant de percer et de fraiser à l'échelle micrométrique (Figure 4.11).

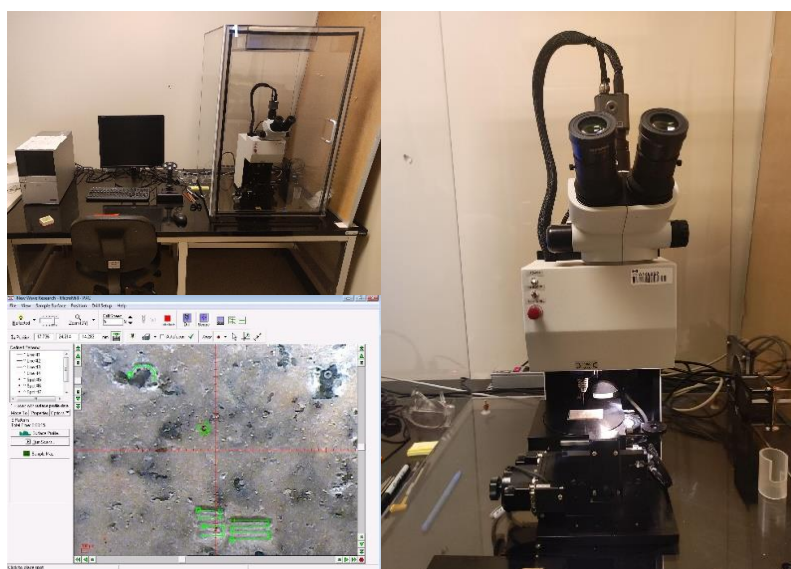


Figure 4.11 Le système MicroMill d'Elemental Scientific Lasers avec sa perceuse à grande vitesse montée sur un assemblage de microscope vidéo et un ensemble de platines motorisées et l'interface du logiciel MicroMill.

Les trous pour l'échantillonnage ont été forés à une profondeur de 300 microns à partir de la surface de la lame épaisse avec un foret de 200 microns de diamètre. Le MicroMill est maintenu sous une faible pression négative pour éviter les poussières et isoler l'échantillon de toute interférence externe qui pourrait entraîner une perte d'échantillon. Les points de forage des carbonates ont été ciblés en superposant les images de coupes épaisses avec les différentes cartes élémentaires issues des analyses FRX (cf. section micro-FRX) afin d'échantillonner uniquement les carbonates et d'éviter tout éléments pouvant interférer avec les analyses tels que les sulfures (Davies & John, 2017; Guo & Eiler, 2007; Huntington et al., 2009; Petersen et al., 2016). Une moyenne d'environ 3 mg de poudre de carbonate a été prélevée pour garantir l'analyse des isotopes agglomérés du CO_2 (Tableau 4.3).

Tableau 4.3 Tableau de pesée d'échantillons pour les analyses des isotopes agglomérés provenant d'une lame épaisse du calcaire Indiana et de la dolomie Silurian.

Indiana	Poids (mg)	Silurian	Poids (mg)
IN-1	3,23	SI-1	3,04
IN-2	3,24	SI-2	3,08
IN-3	3,47	SI-3	3,04
IN-4	3,01	SI-4	3,07
IN-5	3,18	SI-5	3,41
IN-6	3,11	SI-6	3,22
IN-7	3,07	SI-7	3,11
IN-8	3,24	SI-8	3,1
IN-9	3,22	SI-9	2,61
IN-10	3,16		
IN-11	3,31		

Les mesures et la préparation des échantillons ont été effectuées conformément à Jautzy et al. (2020). Les échantillons de poudre issus des lames épaisses ont été analysés au Delta-lab (Commission géologique du Canada, Québec) à l'aide d'un spectromètre de masse à rapport isotopique (IRMS) MAT 253+ Thermo Fisher équipé de sept collecteurs de type faraday ($m/z = 44-49$; collecteur additionnel pour le rapport $m/z=47,5$) et le Franken-Kiel qui permet une automatisation du procédé de préparation des carbonates pour l'analyse des isotopes agglomérés pour de faibles quantités de matériel (Fosu et al., 2023). Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ et Δ_{47} sont obtenues à l'aide de l'IRMS qui est spécifiquement utilisé pour les mesures des rapports isotopiques stables de gaz. Les échantillons de carbonates sont répliqués au moins 20 fois en aliquots d'environ 80 μg . Chaque aliquot est acidifié avec 3 gouttes d'acide phosphorique (H_3PO_4 104%) à 90°C. Le CO_2 généré est ensuite introduit dans une ligne de purification et d'extraction du CO_2 (Jautzy et al., 2020). Le CO_2 purifié est ensuite injecté dans la source d'ionisation par impact électronique du spectromètre de masse et les molécules de CO_2 de différentes masses sont détectés par les collecteurs de type faraday. Dans le cadre de l'analyse du CO_2 , les rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ seront calculés par rapport au VPBD (Vienna Pee Dee Belemnite) tandis que le Δ_{47} sera calculé par rapport à une distribution isotopique stochastique et normalisé avec les standards développés à l'ETH-Zurich (I-CDES).

5 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats et discussions sont présentés en plusieurs sections. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution des paramètres de pression et de température dans notre système triphasique CO₂-Saumure-Roche fermé. Puis nous étudions les changements se déroulant au niveau de la saumure, pour les différentes lithologies avant et après test, suivi des évolutions sur les solides au sein du système triphasique. Pour finir, nous discuterons des résultats obtenus sur les cartes élémentaires et les analyses isotopiques pour les lithologies sélectionnées. Cette partie permettra de confronter les observations expérimentales à la théorie et aux études précédentes afin d'évaluer les implications de ces résultats pour la séquestration géologique du CO₂.

5.1 Évolution de la température et de la pression en système fermé

Les variations de pression au cours des études d'interactions dans les système triphasiques CO₂-Saumure-Roche fermé ne sont pas explicitement étudiées bien que les conditions de pression et température soient généralement contrôlées tout au long d'une expérience en réacteur. Cela est dû au fait que certains montages comprennent un régulateur de pression pour maintenir la pression au même niveau durant l'expérience comme le montage effectué dans l'étude de Gunter et al. (1997). Cependant les études démontrent que l'augmentation de la pression partielle de CO₂ augmente la solubilité du CO₂ jusqu'à un point de saturation. Dès que la saturation en CO₂ dans la phase aqueuse est atteinte, une pression supplémentaire se développe en raison de l'accumulation du CO_{2(g)} non dissous et entraîne une montée de la pression totale du système (Kaszuba et al., 2003; Pokrovsky et al., 2005). L'étendue de cette augmentation de pression n'est en revanche pas étudiée dans la littérature.

Dans cette étude, le système fermé a été conçu pour simuler l'injection de CO₂ dans un réservoir géologique contenant 100 mL de CO₂, 100 mL de saumure saline et de la roche. L'objectif était de déterminer la pression initiale nécessaire pour atteindre une pression finale de 103,4 bar (1500 PSI) après un chauffage de 20°C (293,15 K) à 140°C (413,15 K). Les calculs basés sur l'équation de Peng-Robinson ont montré que la pression initiale de CO₂ nécessaire était de 84,6 bar pour atteindre 103,4 bar après chauffage. La vapeur d'eau contribue à la pression finale, en raison de l'évaporation à 140°C. L'effet de la salinité réduisant la solubilité du CO₂ et augmentant la proportion de CO₂ dans la phase gazeuse, a été également pris en compte. Cependant, lors des expériences, la pression initiale nécessaire observée n'a pas dépassé 62 bar, soit une différence

significative par rapport à la théorie. Les raisons potentielles de cet écart avec la théorie sont multiples. La quantité de CO₂ injectée a pu être sous-estimée réduisant ainsi la pression initiale. Une dissolution partielle du CO₂ dans la saumure ou une adsorption sur la roche pourrait diminuer la pression mesurée. La température réelle aurait pu être légèrement inférieure à 20°C, la pression initiale aurait donc été inférieure à celle estimée. Pour finir, les calculs basés sur Peng-Robinson simplifient certains aspects (ex. interactions spécifiques eau-CO₂, réactions chimiques), ce qui peut induire des écarts. Ce cas d'étude montre que la pression initiale théorique, influencée par la salinité et l'évaporation de l'eau, est plus élevée que les valeurs mesurées expérimentalement.

Les enregistrements de température et de pression ont été effectués par l'intermédiaire du contrôleur connecté directement sur l'ordinateur portable du laboratoire pendant toute la durée de l'expérience. Les valeurs obtenues sont représentées dans les diagrammes pour chaque carotte (Figure 5.1).

Nous observons une augmentation progressive de la pression au cours de la période de 7 jours pour tous les essais, pour une température stable à 140°C ± 0,1.

Deux tendances distinctes se dégagent des essais :

- Le premier graphique montre les trois courbes de pression pour les essais Indiana, Carthage et Silurian mettant en évidence une première tendance qui est l'augmentation rapide de la pression au cours des deux premiers jours, atteignant progressivement un plateau entre les jours 2 et 3, suivie d'une pression maximale relativement similaire jusqu'à la fin de l'essai.
- Le second graphique montre les deux courbes de pression pour les essais Wisconsin et Berea, mettant en évidence une deuxième tendance qui est l'augmentation rapide de la pression au cours du premier jour, suivie d'une augmentation continue jusqu'à la fin de l'essai au 7^{ème} jour.

Toutes les courbes présentent des oscillations plus ou moins longues, avec des baisses de pression localisées pendant la journée et une augmentation relativement plus stable de la pression pendant la nuit.

Diagrammes d'évolution de pression

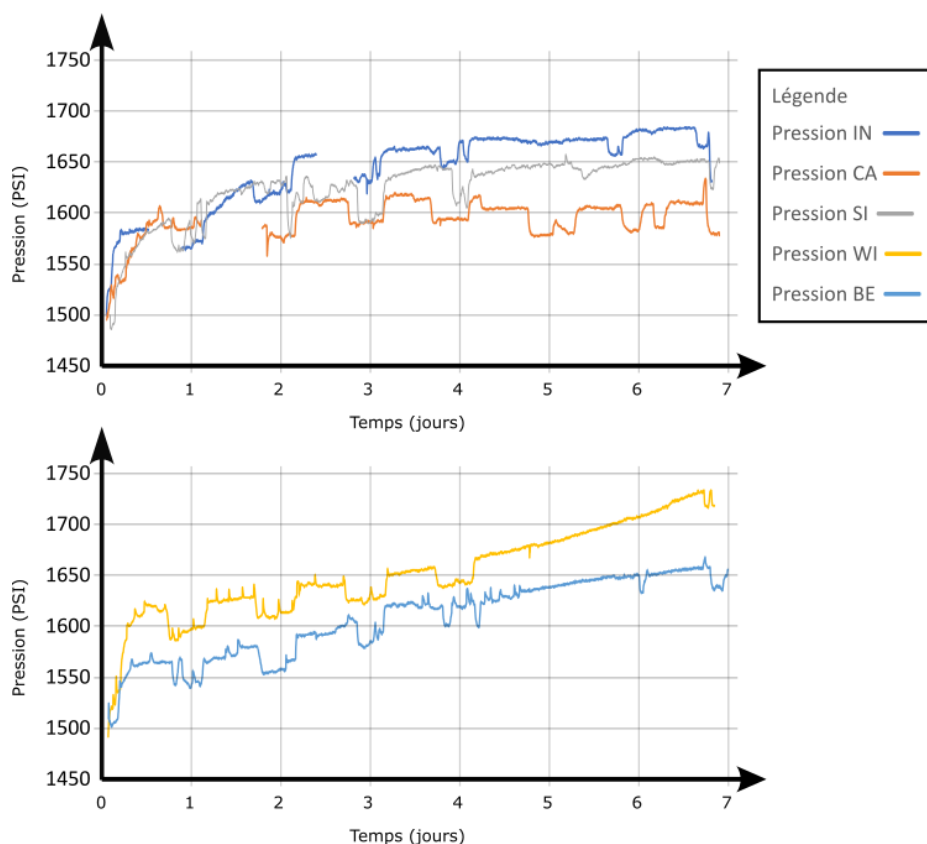


Figure 5.1 Mesures de pression au cours des différents temps de réaction pour chaque lithologie testée. IN (calcaire Indiana), CA (calcaire Carthage), SI (dolomie Silurian), WI (dolomie Wisconsin) et BE (grès Berea).

Les discontinuités dans les courbes de pression pour les essais de l'Indiana et de Carthage sont dues à l'absence de données à la suite de l'arrêt spontané de l'enregistreur. Comme ces interruptions n'ont duré que quelques minutes et que le système de maintien de la température est indépendant et autonome, ces interruptions sont considérées comme négligeables. La reprise de l'enregistrement des données correspond au redémarrage manuel de l'enregistreur.

Alors que la plupart des oscillations des valeurs de pression à court terme (échelle de la minute non visible) sont dues à la sensibilité de la relation température-pression dans une marge de $0,1^{\circ}\text{C}$, toutes les variations à plus grande échelle (échelle des heures et des jours) pourraient se produire en réponse à plusieurs réactions visant à équilibrer les différentes phases du système $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ -saumure-roche (ex. solubilisation ou dégazage du CO_2 , précipitation). Il est intéressant de noter que dans l'expérience de Berrezueta et al. (2017) pour des conditions de pression et température inférieures, de 75 bars et 35°C , l'équilibre entre la saumure et la calcite est atteint en environ 50 heures. Ce délai correspond approximativement à l'atteinte d'un plateau entre 2 et

3 jours pour la pression concernant les lithologies Indiana, Carthage et Silurian, dont les compositions sont principalement de la calcite et de la dolomite.

La pression augmente progressivement sur l'ensemble de la durée du test pour les lithologies Wisconsin et Berea dont les compositions minéralogiques sont plus hétérogènes, et plus riches en Silice (Voir Chapitre 5.3.3).

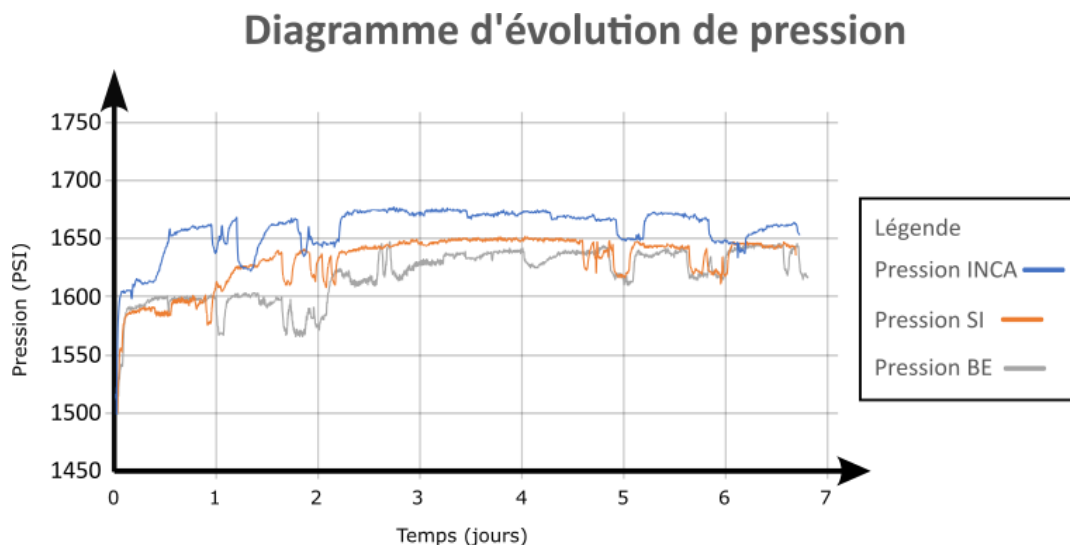


Figure 5.2 Mesures de pression au cours des différents temps de réaction pour chaque saumure.

Les tests blancs effectués uniquement sur les saumures sans carotte de roche en réacteur (Figure 5.2) montrent que la pression atteint un plateau entre 1 et 2 jours quelle que soit la saumure et reste relativement stable jusqu'à la fin du test. Ces données tendent à mettre en avant un impact de la composition minéralogique et chimique de la roche sur l'équilibre du système.

On note également des chutes de pression de l'ordre de 20-30 PSI pour l'ensemble des réactions, les tests blancs compris, bien que les variations de températures soient contrôlées et négligeables. Les données analysées ne montrent par conséquent aucune corrélation entre ces chutes de pression et la température.

L'hypothèse concernant l'augmentation de la pression en système fermé est que la densité des phases de $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ et des saumures augmentent en raison des échanges de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ formant ainsi une phase $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ saturée en eau et une phase saumure saturée en CO_2 (Nomeli et al., 2014). De ces saturations résulte une diminution de la compressibilité des phases $\text{CO}_2\text{-Saumure}$ et donc une augmentation progressive de la pression en système fermé.

L'hypothèse sur les chutes de pression, dans des systèmes fermés contenant de la calcite, du CO_2 , et de la saumure, concerne les réactions chimiques qui absorbent ou dissolvent du CO_2 , réduisant ainsi la pression dans le système. Une fois le CO_2 dissous il peut entraîner la formation d'acide carbonique réduisant ainsi la quantité de CO_2 gazeux et induire une chute de la pression. Dans certains systèmes fermés la diminution de la pression peut aussi être due à la précipitation de carbonates. Lorsque la solution devient sursaturée en ions calcium et bicarbonate après une réaction avec le CO_2 dissous, cela peut provoquer de la précipitation qui entraîne une absorption de CO_2 dissous, réduisant ainsi la quantité de CO_2 en phase gazeuse et provoquant une chute de pression (Gunter et al., 1997; Kaszuba et al., 2005; Kharaka et al., 2006)

Une dernière hypothèse plus probable, serait que les variations cycliques de 24 heures sont dues à l'isolation thermique du réacteur. La partie supérieure est exposée à l'air ambiant tandis que la partie inférieure est recouverte par un système de chauffage. Cela signifie que le différentiel de pression enregistré au cours de l'expérience serait fonction des conditions de température du laboratoire, et ce, sans être enregistré par la sonde de température .

Enfin, des mesures supplémentaires sont nécessaires pour établir un lien clair entre les variations de pression et l'avancement de la réaction en système fermé. Cela permettrait de déterminer si la pression peut constituer un témoin de suivi de la réaction en milieu fermé.

5.2 Effets du CO_2 sur la chimie de la saumure

La compréhension des impacts d'une injection de CO_2 sur un système comportant de la saumure et de la roche nécessite des analyses sur la phase aqueuse. Cela permet de déterminer les changements physico-chimiques impliqués lors des processus liés au stockage de CO_2 dans des aquifères salins profonds. Pour cela, les différentes mesures montrant l'évolution de la chimie de la saumure sont présentées. Dans l'ordre, une observation est faite sur les mesures globales, témoins de l'acidification de la saumure et de l'augmentation de la concentration des ions en solution. Puis la concentration finale en carbone et enfin les ions mobilisés en solution au cours de l'expérience sont étudiés.

5.2.1 Mesures conventionnelles

La conductivité et le pH des saumures ont été mesurés à l'aide d'une sonde multi paramètre dans le laboratoire avant et après chaque test à température ambiante (Tableau 5.1).

Tableau 5.1 Mesures de conductivité et de pH effectuées avant et après les expériences sur les saumures.

Tests	pH		Conductivité (mS/cm)	
	Avant	Après	Avant	Après
Blanc IN	6,65	4,63	47,27	56,15
IN-1j	7,03	5,39	47,63	52,02
IN-2j	7,18	5,46	47,68	52
IN-4j	6,99	5,54	47,38	54,36
IN-7j	6,67	6,85	48,42	58,5
Blanc CA	6,65	4,63	47,27	56,15
CA-1j	7,18	5,33	47,52	51,34
CA-2j	7,06	5,52	47,59	50,96
CA-4j	7,25	5,35	47,68	50,75
CA-7j	6,67	5,55	48,42	54,17
Blanc SI	8,88	4,95	50,98	57,43
SI-1j	7,27	5	50,98	58,42
SI-2j	7,22	5,09	50,98	58,67
SI-4j	7,04	5,13	50,98	59,69
SI-7j	6,97	5,45	49,78	50,94
Blanc WI	8,88	4,95	50,98	57,43
WI-1j	5,9	5,95	48,3	55,36
WI-2j	5,95	5,53	48,3	55,71
WI-4j	5,96	5,41	48,3	56,14
WI-7j	6,1	5,15	48,3	51,13
Blanc BE	6,29	5,09	1,83	2,06
BE-2j	7,9	5,34	1,83	2,46
BE-4j	7,85	5,41	1,84	2,71
BE-7j	8,16	5,42	2,25	2,98

L'augmentation de la conductivité est linéairement corrélée à la concentration en ions libres dans la solution. Certains modèles de relation pour des solutions à 25°C semblent correspondre à cette relation et démontrent que certains ions contribuent largement à la conductivité électrique tels que Cl^- , Ca^{2+} , Na^{2+} , Fe^{2+} ou même CO_3^{2-} que nous retrouvons dans les saumures (McCleskey et al., 2012; Visconti et al., 2010). Tous les tests, courts, longs et blancs, montrent une augmentation significative de la conductivité, ce qui implique une augmentation globale de la concentration ionique, même pour le test du Berea dont l'augmentation est inférieure à 1 mS/cm.

D'autre part, les valeurs de pH sont proportionnelles à la concentration en ions H^+ responsables de l'acidité de la solution. La valeur du pH permet de déterminer l'espèce chimique prédominante

($\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) en solution à un pH donné. Dans le système carbonaté, un pH inférieur à environ 6,4 à 20 °C indique que le CO_2 dissous ($\text{CO}_{2(\text{aq})}$) est l'espèce majoritaire. Ceci est conforme aux saumures CA-7j, WI-7j, SI-7j, et BE-7j, en supposant que la réaction n'a pas atteint l'équilibre. Le pH est plus faible qu'initialement prévu en raison de l'augmentation de la solubilité du CO_2 due à la pressurisation, qui libère davantage de radicaux H^+ dans la solution. Cela indique que la saumure peut dissoudre la carotte pour les tests CA, WI, SI et BE, et que le système est déséquilibré. Les valeurs de pH pour ces tests sont légèrement supérieures à celles des tests blancs, ce qui indique que les saumures tentent d'atteindre l'équilibre. En revanche, la saumure de l'IN-7j est principalement composée de HCO_3^- . Le pH de cette solution reste stable et la calcite peut jouer le rôle de tampon. Le pH des tests blancs sans roche confirme cette théorie dans la mesure où le pH pour la saumure IN/CA est bien inférieur (4,63) à celui d'IN-7j (6,85).

Pour les tests d'une durée inférieure, la tendance semble indiquer une hausse de la conductivité en fonction de la durée du test à l'exception des tests de Carthage dont la conductivité diminue. De même pour le pH, il se produit une augmentation progressive en fonction de la durée du test pour les lithologies Indiana, Silurian et Berea indiquant une progression vers un équilibre de la réaction tandis que la lithologie Wisconsin montre une diminution du pH correspondant à la solubilisation du CO_2 en solution. Le pH du test Carthage semble varier en fonction du temps, sans doute en raison du calcium qui tente de tamponner la réaction tandis que le CO_2 se dissout dans la saumure.

5.2.2 Mesures de la concentration de carbone dans la saumure

La mesure du carbone dissous est obtenue par les mesures du CID (carbone inorganique dissous) et du COT (carbone organique total). Les saumures synthétiques initiales sont produites avec de l'eau déionisée et des sels. De plus, elles sont conservées dans des contenants hermétiques pour empêcher les interactions avec l'air donc elles sont exemptes de tout carbone dissous avant l'essai. Seules des mesures de concentration de carbone après le test ont été effectuées pour évaluer le carbone dans la saumure. La concentration de carbone dans les saumures n'est pas représentative du carbone total dissous pendant l'expérience, car la présence de précipités carbonatés est observée après le test. Cela indique que nous avons dissous plus de carbone que ce qui a été mesuré (Tableau 5.2).

Tableau 5.2 Valeurs du carbone organique total (COT) et du carbone inorganique dissous et leur limite de détection respective pour les tests de 7 jours.

Échantillon	COT (mg/L)	Limite de détection (mg/L)	CID (mg/L)	Limite de détection (mg/L)
IN-2	32,9	0,5	35	0,5
CA-2	25	0,5	219	0,5
WI-2	62,4	5	370	5
SI-2	12,2	2	260	2
BE-2	20,3	0,5	177	2

La saumure d'Indiana, après l'essai, montre une faible concentration de CID avec 35 mg/L contrairement aux essais de Berea (177mg/L), Carthage (219mg/L), Silurian (260mg/L) et Wisconsin (370mg/L) qui présentent des valeurs plus élevées. La concentration de carbone dans les saumures semble être cohérente avec la mesure du pH car de l'acide carbonique est produit en pressurant la saumure pendant l'expérience. La faible concentration en carbone dissous dans la saumure Indiana est en accord avec le fait que le pH soit tamponné par la dissolution de calcite au contraire des autres saumures qui n'ont pas atteint d'équilibre chimique. De plus, ces résultats sont en accord avec la présence de précipités plus importante dans le cas du test Indiana en comparaison des autres tests comme Carthage, Silurian et Wisconsin. Une partie du carbone inorganique dissous en solution est issu de la dissolution des carbonates (CaCO_3 , MgCO_3). Dans le cas de Berea, la faible teneur en carbonates au sein de la roche explique la teneur plus faible en carbone inorganique en solution en comparaison aux lithologies carbonatées.

Les valeurs de COT, qui représentent le carbone dérivé des composés organiques, sont comprises entre 12,2 et 62,4 mg/L en fonction de la lithologie. Celles-ci représenteraient la matière organique contenue dans les différentes lithologies ayant migré dans la saumure en réponse à la caractéristique de solvant du CO_2 supercritique (Okamoto et al., 2005).

En conclusion, les saumures ont bien été enrichies en carbone inorganique à la suite de l'injection de CO_2 . De plus, les résultats suggèrent une composition chimique variable en fonction de la lithologie impliquée, ce qui influe sur leur capacité à dissoudre le CO_2 et le pH.

5.2.3 Mobilisation d'ions majeurs dans les saumures

Les concentrations en ions majeurs mesurées sur les saumures montrent des variations entre la première saumure artificielle préparée (basée sur les concentrations en sels avec des sels supposés purs ; cf. Figure 4.2), la saumure après trempage des roches, et les saumures

ayant réagi pendant les différentes durées d'essai. Les graphiques affichent des valeurs avec une marge d'erreur de 5 %. Les concentrations ioniques sont présentées dans un seul graphique pour chaque lithologie. Les prélèvements liquides ne sont pas réalisés à la suite sur un même test, mais les résultats sont corrélés dans la mesure où les paramètres expérimentaux entre les tests de différentes durées sont proches.

❖ Calcaires

Pour la lithologie Indiana (Figure 5.3), une augmentation significative — au-delà de la marge d'erreur définie — est observée pour la teneur en Mg (de $20,6 \pm 1$ mg/L à $102,4 \pm 5,1$ mg/L) et en Ca (de 1859 ± 93 mg/L à $2204,8 \pm 110,2$ mg/L) entre le début du test et après 7 jours. Cela implique une diminution du ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. La concentration en silicium passe de $4,1 \pm 0,2$ mg/L à $97,9 \pm 4,9$ mg/L, alors que la saumure initiale n'en contenait pas. Le fer est généralement absent ou mesuré à des niveaux proches des limites de détection, et est donc considéré comme non concluant. Le sodium augmente (de $11\,652,6 \pm 582,6$ mg/L à $14\,339,6 \pm 717$ mg/L), tout comme le potassium (de $318,1 \pm 15,9$ mg/L à $446,7 \pm 22,3$ mg/L). La concentration en soufre augmente également (de $47,6 \pm 2,4$ mg/L à $218,9 \pm 10,9$ mg/L).

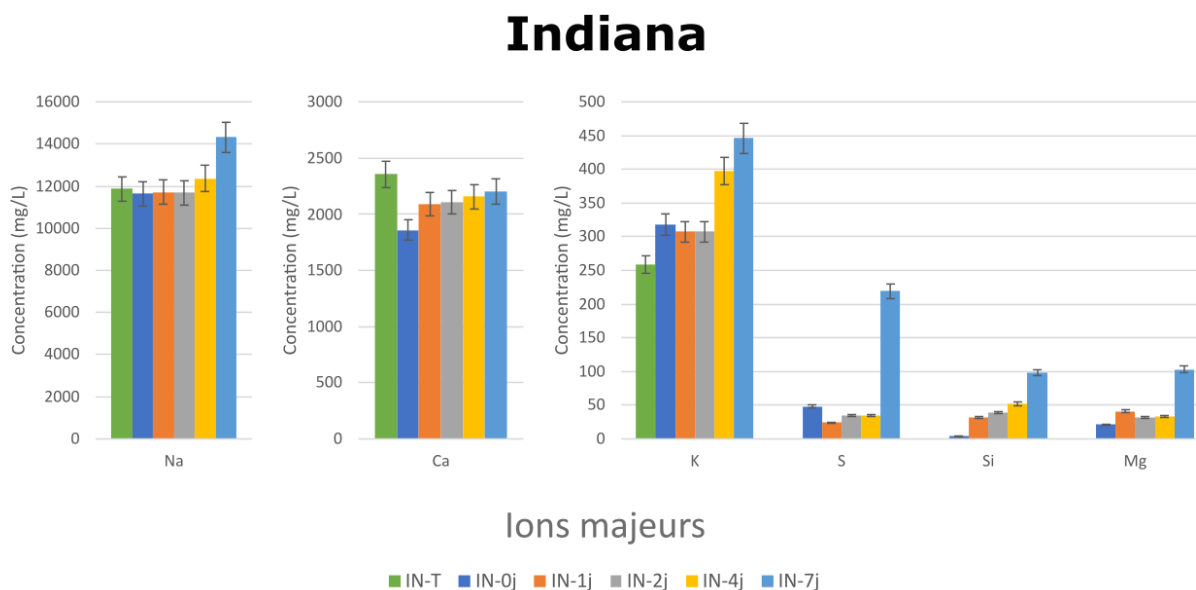


Figure 5.3 Concentrations en ions majeurs dans la saumure analysée avant et après le trempage de la carotte (IN-T ; IN-0j) et pour les différents tests de 1 jour, 2 jours, 4 jours et 7 jours (IN-1j ; IN-2j ; IN-4j ; IN-7j).

La lithologie Carthage (Figure 5.4) montre des tendances similaires au calcaire Indiana. Une augmentation significative de la teneur en Mg (de $20,6 \pm 1$ mg/L à $84 \pm 4,2$ mg/L) et en Ca (de 1859 ± 93 mg/L à $2306,4 \pm 115,3$ mg/L) est observée, impliquant également une diminution du ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. Le silicium augmente de $4,1 \pm 0,2$ mg/L à $83,6 \pm 4,2$ mg/L, alors qu'il était

absent initialement. Le fer, comme précédemment, est considéré comme non concluant. Le sodium augmente (de $11\,652,6 \pm 582,6$ mg/L à $13\,020,4 \pm 651$ mg/L), tandis que le potassium diminue légèrement (de $318,1 \pm 15,9$ mg/L à $295,8 \pm 14,8$ mg/L), sans que cette variation soit significative. Enfin, une diminution marquée de la concentration en soufre est notée (de $47,6 \pm 2,4$ mg/L à $11 \pm 0,6$ mg/L).

Carthage

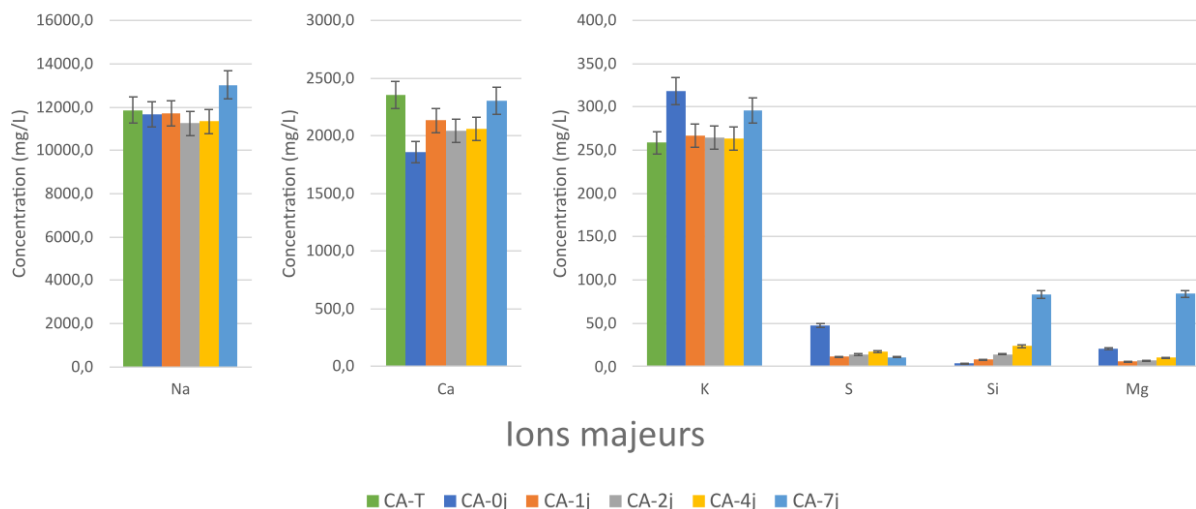


Figure 5.4 Concentrations en ions majeurs dans la saumure analysée avant et après le trempage de la carotte (CA-T ; CA-0j) et pour les différents tests de 1 jour, 2 jours, 4 jours et 7 jours (CA-1j ; CA-2j ; CA-4j ; CA-7j).

❖ Dolomies

Pour la lithologie Silurian (Figure 5.5), une augmentation significative de la teneur en Mg est observée (de $239,1 \pm 12$ mg/L à $354,9 \pm 17,7$ mg/L), tandis que la teneur en Ca diminue légèrement (de $1844,9 \pm 92,2$ mg/L à $1714,3 \pm 85,7$ mg/L), sans toutefois dépasser la marge d'erreur définie. Cela se traduit par une diminution du ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. La concentration en silicium passe de $4,0 \pm 0,2$ mg/L à $74,8 \pm 3,7$ mg/L, tandis que celle en soufre reste stable (de $48,0 \pm 2,4$ mg/L à $44,7 \pm 2,2$ mg/L). Il est à noter que la saumure initiale ne contenait ni silicium ni soufre. Le fer est généralement absent ou détecté à des concentrations proches des limites de détection, ce qui le rend non concluant. Enfin, les concentrations en sodium (de $11\,478,9 \pm 573,9$ mg/L à $11\,395,7 \pm 569,8$ mg/L) et en potassium (de $256,1 \pm 12,8$ mg/L à $268,1 \pm 13,4$ mg/L) ne varient pas de manière significative.

Silurian

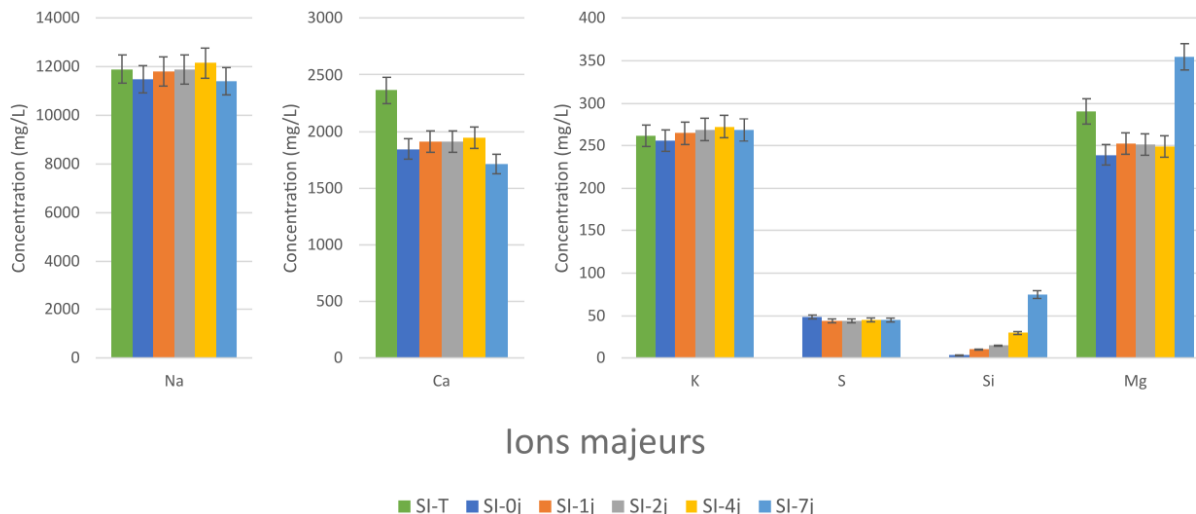


Figure 5.5 Concentrations en ions majeurs dans la saumure analysée avant et après le trempage de la carotte (SI-T ; SI-0j) et pour les différents tests de 1 jour, 2 jours, 4 jours et 7 jours (SI-1j ; SI-2j ; SI-4j ; SI-7j).

Pour la lithologie Wisconsin (Figure 5.6), une augmentation significative de la teneur en Mg est observée entre la saumure équilibrée par trempage ($38,2 \pm 1,9$ mg/L) et celle mesurée après 7 jours d'expérience ($117,6 \pm 5,9$ mg/L). En parallèle, la teneur en Ca passe de $1816,4 \pm 90,8$ mg/L à $1888,5 \pm 94,4$ mg/L, soit une variation non significative au regard de la marge d'erreur. Cela entraîne une diminution du ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$. La concentration en silicium augmente fortement (de $2,3 \pm 0,1$ mg/L à $73,7 \pm 3,7$ mg/L), tandis que celle en soufre diminue (de $14,8 \pm 0,7$ mg/L à $6,3 \pm 0,3$ mg/L). Il est important de noter que la saumure initiale ne contenait pas de silicium ni de soufre, ce qui suggère une mobilisation ou un relargage au cours de l'expérience. Le fer est généralement absent, ou détecté à des concentrations proches des limites de détection, et est donc considéré comme non concluant. Enfin, la concentration en sodium augmente légèrement (de $11\,239 \pm 562$ mg/L à $11\,719,3 \pm 586$ mg/L), sans que cette variation soit significative, tandis que le potassium montre une augmentation significative (de $245,5 \pm 12,3$ mg/L à $284,4 \pm 14,2$ mg/L).

Wisconsin

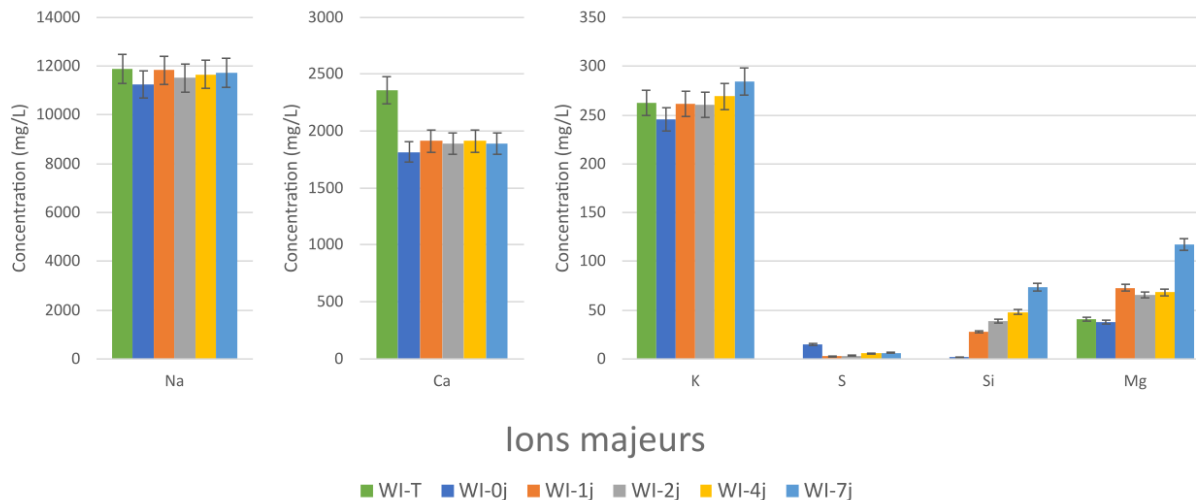


Figure 5.6 Concentrations en ions majeurs dans la saumure analysée avant et après le trempage de la carotte (WI-T; WI-0j) et pour les différents tests de 1 jour, 2 jours, 4 jours et 7 jours (WI-1j; WI-2j; WI-4j; WI-7j).

❖ Grès

Pour le grès de Berea (Figure 5.7), les concentrations ioniques mesurées après le trempage des carottes indiquent déjà un échange ionique précoce entre l'échantillon et la saumure, avant même l'expérience. Le calcium (de $47,6 \pm 2,4$ mg/L à $120,2 \pm 6$ mg/L), le magnésium (de $18,2 \pm 0,9$ mg/L à $50,9 \pm 2,5$ mg/L), le sodium (de $31,1 \pm 1,6$ mg/L à $175,1 \pm 8,8$ mg/L), le soufre (de $3,9 \pm 0,2$ mg/L à $171,1 \pm 8,6$ mg/L) et le silicium (de $3,4 \pm 0,2$ mg/L à $59,8 \pm 3$ mg/L) apparaissent dans la saumure dès cette étape et augmentent tous significativement après 7 jours d'interaction avec le CO_2 (voir Figure 4.2 pour la composition ionique initiale). Seul le potassium (de $575 \pm 28,7$ mg/L à $592,4 \pm 29,6$ mg/L) ne présente pas de variation significative. Les concentrations de fer restent proches des limites de détection, rendant ces données non concluantes. Dans l'ensemble, plusieurs espèces ioniques ont été mobilisées au cours de l'expérience, indiquant des processus de dissolution du minéral, probablement accentués par l'acidification de la saumure due à la présence de CO_2 .

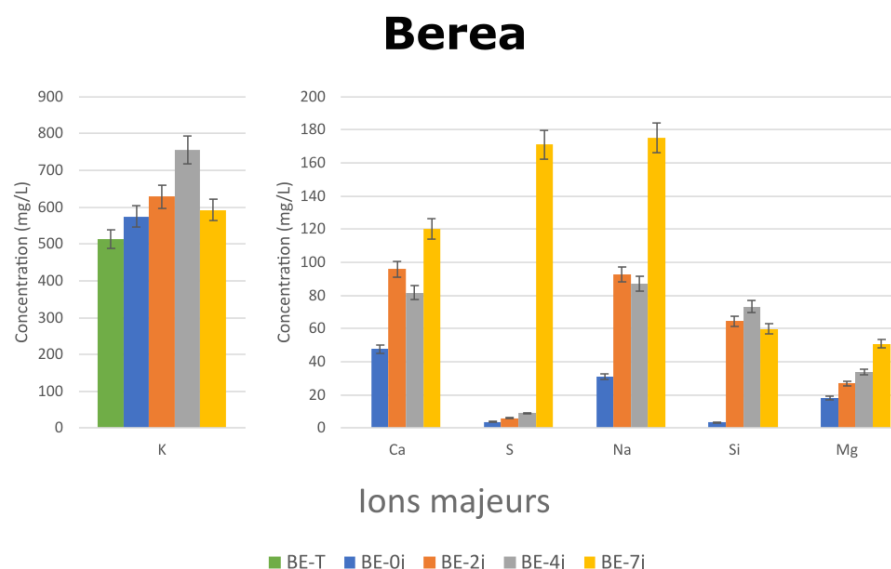


Figure 5.7 Concentrations en ions majeurs dans la saumure analysée avant et après le trempage de la carotte (BE-T ; BE-0j) et pour les différents tests de 1 jour, 2 jours, 4 jours et 7 jours (BE-2j ; BE-4j ; BE-7j).

5.2.4 Synthèse sur la chimie de la saumure dans le système CO₂-Saumure-Roche

L'évolution du pH et de la conductivité (Tableau 5.1) au cours des tests expérimentaux permet de caractériser la dynamique chimique induite par l'injection de CO₂ supercritique dans les différents systèmes lithologiques. Globalement, tous les tests montrent une augmentation de la conductivité électrique, indiquant une libération significative d'ions en solution. Cette augmentation, même faible comme pour le grès Berea (passage de 2,25 à 2,98 mS/cm), traduit une mobilisation ionique nette, en accord avec les travaux de McCleskey et al. (2012) et Visconti et al. (2010), selon lesquels des ions tels que Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ ou CO₃²⁻ contribuent fortement à la conductivité électrique.

La baisse du pH observée dans les tests Carthage, Wisconsin, Silurian et Berea entre les temps courts (1 à 4 jours) et le 7^{ème} jour confirme une dissolution active du CO₂ induite par la pressurisation, responsable d'une acidification de la saumure par production d'acide carbonique et d'ions H⁺. Ces conditions non équilibrées entraînent une augmentation du pouvoir solvant de la saumure vis-à-vis des minéraux présents, comme suggéré par Sterpenich et al. (2009). En revanche, pour la lithologie Indiana, le pH remonte à 6,85 après 7 jours, alors que les tests plus courts indiquent une acidification progressive. Ce phénomène est cohérent avec une réaction tampon, assurée par la calcite, qui neutralise l'acidité du milieu en libérant des ions CO₃²⁻. Cette

libération limite indirectement la dissolution du CO₂ en solution et entraîne une stabilité chimique plus marquée pour ce système.

Cette interprétation est confirmée par les mesures de carbone inorganique dissous (Tableau 5.2): la saumure d'Indiana contient significativement moins de CID (35 mg/L) que celles des autres lithologies carbonatées (Carthage, Silurian, Wisconsin) ou siliclastiques (Berea), dont les concentrations varient entre 177 et 370 mg/L. Cela indique une moindre dissolution du CO₂ dans le cas d'Indiana, attribuée à l'effet tampon de la calcite. L'observation de précipités en fin d'expérience dans ce même système renforce l'hypothèse d'une sursaturation ponctuelle ayant mené à la précipitation de carbonates secondaires.

Les lithologies Carthage et Silurian présentent des pH inférieurs (respectivement 5,55 et 5,45 à 7 jours) et des CID élevés (respectivement 219 mg/L et 260 mg/L), ce qui suggère que le système reste déséquilibré, malgré la dissolution de carbonates. Ces résultats indiquent que, bien que la dissolution soit active, le système n'a pas atteint un état où l'effet tampon est suffisant pour stabiliser le pH, contrairement à Indiana. La lithologie Wisconsin, avec le CID le plus élevé (370 mg/L) et un pH final bas (5,15), témoigne d'une importante solubilisation du CO₂, sans mécanisme tampon efficace à l'échelle du test.

Le grès de Berea, bien que siliclastique, montre également une augmentation du CID (177 mg/L). Ce résultat peut être attribué à la présence de minéraux carbonatés accessoires, comme la calcite, identifiés dans l'échantillon (voir chapitre 5.3.3), qui ont pu tamponner partiellement l'acidité. Cela explique aussi que le pH reste plus élevé que celui des tests blancs (5,42 contre 5,09), et que la présence de silicium dans les solutions augmente de façon significative, signe d'une dissolution du réseau silicaté.

L'analyse des concentrations ioniques conforte ces observations :

- Lithologies carbonatées (Indiana, Carthage, Silurian, Wisconsin) :

Une augmentation systématique de Mg²⁺ est observée, avec une baisse du rapport Ca²⁺/Mg²⁺, traduisant soit une dissolution préférentielle de la dolomite et/ou un relargage de Mg²⁺ plus important que celui de Ca²⁺. Cette tendance est souvent observée dans les systèmes CO₂-saumure-roche (Ahmat et al., 2022; Bachu & Bennion, 2007), où le magnésium est libéré dans la saumure par des échanges cationiques, modifiant la structure des pores et la réactivité chimique de la roche. Les valeurs obtenues pour Indiana dépassent celles trouvées dans la littérature en système supercritique (1,6 g/L et 0,016 g/L contre environ 2,2 g/L et 0,3 g/L dans cette étude)

(El-Maghraby & Blunt, 2012), probablement en raison d'une température plus élevée (140°C vs 50°C) et de l'absence de renouvellement de la saumure, qui favorise la saturation et donc la dissolution prolongée. Le comportement similaire de la lithologie Carthage (composition proche) confirme cette tendance. Le cas du Silurian se distingue par une concentration initialement plus élevée en Mg^{2+} (239,1 à 354,9 mg/L), suggérant une richesse en dolomite. Le faible taux de Ca^{2+} libéré, stable dans l'intervalle d'erreur, laisse supposer un processus sélectif ou une précipitation secondaire. Il n'y a pas d'étude correspondant aux mêmes dolomies, cependant la concentration pour ces deux éléments dans la littérature est bien supérieure dans le cas de poudre dolomitique au contact de CO_2 à environ 170h de test à 120°C (Ahmat et al., 2022) ou des dolomites presque pures à 40°C (Azin et al., 2015) qu'il y ait agitation ou non, ce qui signifie que la dissolution des carbonates est inhibée en raison de la compétition avec les autres ions en solution. Le Wisconsin, quant à lui, montre une mobilisation importante de Mg^{2+} (38 à 117 mg/L) et une quasi-stabilité du Ca^{2+} , confirmant sa tendance dolomitique (cinétique de dissolution plus lente que la calcite et rapport Ca^{2+}/Mg^{2+} qui diminue).

- Lithologie siliclastique (Berea) :

Des augmentations nettes de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si, et S sont observées dès le trempage des carottes, traduisant un échange ionique initial important. Après 7 jours, les concentrations continuent d'augmenter. Cela indique que le grès, bien que pauvre en carbonates, présente des phases minérales solubles (feldspaths, argiles, sulfates), dont la dissolution est accentuée par l'acidité induite par le CO_2 . Ce comportement est en accord avec les observations de Dawson et al. (2015), bien que la concentration en Ca^{2+} y soit ici deux fois plus élevée, probablement en raison d'une plus forte présence de carbonates accessoires (calcite, dolomite) dans notre échantillon (Voir les analyses DRX dans le chapitre 5.3.3).

Par ailleurs, le sodium est mobilisé de la roche vers la saumure dans tous les tests carbonatés (Indiana, Carthage), mais reste stable dans le cas des dolomies (Silurian, Wisconsin). Le potassium, quant à lui, est mobilisé de manière significative dans Indiana et Wisconsin, traduisant une interaction probable avec des feldspaths potassiques ou des micas. Le soufre, détecté uniquement après interaction, augmente dans Indiana et Berea, suggérant une libération à partir de minéraux contenant du soufre ou de matières organiques. Il diminue en revanche dans Wisconsin et Carthage, possiblement en raison de précipitations secondaires (gypse ou pyrite) ou d'adsorption. Le silicium augmente de manière significative dans toutes les lithologies, ce qui témoigne d'une altération des phases silicatées, même dans les calcaires. Selon les bilans de masses, tout au long du processus expérimental, les saumures ont été enrichies en ions pour

toutes les lithologies, ce qui est interprété comme une dissolution nette de la roche après l'injection du CO₂ en réacteur. Néanmoins, les variations relatives des valeurs observées entre la saumure initiale et les durées d'expériences plus courtes semblent suggérer certains processus comme la précipitation ou l'absorption d'ions à la surface de la roche.

Enfin, les valeurs de COT (carbone organique total), comprises entre 12,2 et 62,4 mg/L, reflètent la solubilisation partielle de la matière organique contenue dans les roches, facilitée par la capacité du CO₂ supercritique à agir comme solvant non polaire (Okamoto et al., 2005). Cette composante organique est particulièrement intéressante car elle pourrait aussi influencer la complexation de certains cations métalliques en solution.

Les résultats indiquent une réponse géochimique différenciée selon la lithologie, en fonction de leur composition minéralogique, de leur capacité tampon et de leur potentiel de dissolution. L'évolution du pH, du CID, de la conductivité et des concentrations ioniques montre que le système Indiana atteint un équilibre plus rapidement que les autres, en raison de la forte présence de calcite. À l'inverse, les autres systèmes restent dans un état réactif, avec une solubilisation active du CO₂ et des processus de dissolution affectant les minéraux primaires. Ces observations confirment que la géochimie de la saumure après injection de CO₂ supercritique est fortement dépendante de la minéralogie de la roche, et que les tests en système fermé permettent d'approcher plus fidèlement les processus d'évolution à long terme des réservoirs géologiques profonds.

5.3 Caractérisation solide et évolutions pétrophysiques

Dans cette partie nous effectuons des observations permettant la caractérisation des différentes lithologies présentées dans l'étude. Dans un premier temps, nous effectuons les premières observations à l'ouverture du réacteur puis étudions l'évolution de la porosité/perméabilité des différentes lithologies avant et après test. Ensuite nous analysons les propriétés chimiques et minéralogiques des roches et des précipités. Puis nous passons en revue les caractéristiques pétrographiques et structurales des roches pour déterminer les potentielles altérations après essais. En conclusion, nous proposons une courte synthèse sur les différents points abordés en fonction de la lithologie.

5.3.1 Observation macroscopique des carottes de roches et précipités

Les observations préliminaires montrent une réaction visible à la suite de l'expérience (Figure 5.8). Tout d'abord, une ligne de démarcation correspondant à la limite entre la saumure

et le CO₂ supercritique semble diviser les carottes en deux parties (haut et bas), à l'exception de la carotte de calcaire de l'Indiana qui est plus floue. Ensuite, le calcaire de l'Indiana, la dolomie Silurian et le grès Berea semblent présenter des traces de corrosion sur la partie supérieure de la carotte, contrairement à la partie inférieure, ce qui suggère une différence de réaction au cours de l'expérience. Cette délimitation se retrouve également sur la paroi du réacteur, suivant ainsi les tendances d'une expérience similaire rapportée dans la littérature (Bertier et al., 2006).



Figure 5.8 Photographies de la surface des carottes avec (en haut) des carottes répliquées et (en bas) des carottes réagies.

IN : calcaire Indiana ; CA : calcaire Carthage ; WI : dolomie Wisconsin ; SI : dolomie Silurian ; BE : grès Berea.

Les quantités de précipités pour l'ensemble des tests, blancs et de 1 à 7 jours ont été listés (Tableau 5.3). Si une partie d'entre eux a pu être récupérée du filtre après séchage pour IN-7j, CA-7j et BE-7j, les deux autres essais n'en ont pas produit suffisamment pour être retirés de leur filtre sans contamination. L'étude des ions majeurs n'a pu être réalisée que sur les essais présentant suffisamment de précipités dans le fond du réacteur (IN-7j et CA-7j). Le reste des particules solides retenues par les filtres ont pu être analysés uniquement au MEB. Les minces dépôts incrustés sur les parois à la suite d'essais sur des calcaires et des dolomies, n'étaient pas non plus analysables. Nous observons des quantités de précipités plus importantes pour les tests de 7 jours comparés aux tests de plus courtes durées. En revanche, celles issues des tests blancs IN/CA, SI et BE sont plus conséquentes et sont dues à la précipitation des sels contenus dans les saumures en l'absence de processus impliquant les roches. La composition des sels précipités dans les tests blancs a été confirmée par les analyses MEB sur les filtres.

Tableau 5.3 Tableau des poids de précipités. Les valeurs comprennent les particules retenues dans le filtre et au fond du réacteur pour chaque essai.

Tests	Poids (mg)	Tests	Poids (mg)	Tests	Poids (mg)
IN-1j	3,65	SI-1j	3,85	BE-2j	0,75
IN-2j	3,81	SI-2j	3,92	BE-4j	0,99
IN-4j	2,18	SI-4j	4,84	BE-7j	9,03
IN-7j	23,385	SI-7j	10,07		
CA-1j	3,13	WI-1j	3,41	Test blanc IN/CA	118,66
CA-2j	2,78	WI-2j	2,77	Test blanc SI	101,81
CA-4j	2,79	WI-4j	3,12	Test blanc BE	1,75
CA-7j	11,98	WI-7j	9,42		

5.3.2 Évolution de la porosité et de la perméabilité

Le graphique montre les variations de porosité en fonction de la perméabilité des carottes de roches testées pendant 7 jours (Figure 5.9). Le calcaire Indiana, la dolomie Silurian et le grès Berea présentent une diminution notable de la porosité avec une diminution faible ou nulle de la perméabilité après l'expérience.

Le calcaire Carthage et la dolomite Wisconsin ont une porosité initiale proche de zéro, qui évolue vers une porosité négative après l'expérience. Un problème de calibration de l'appareil semble être la raison de ce biais d'analyse. La cause probable serait que le volume du piston utilisé lors de la mesure de porosité a varié à la suite de la calibration. Lors de la séquence de mesure, l'appareil met en pression l'échantillon et enregistre la pression (P1). Puis le piston se rétracte complètement faisant ainsi augmenter le volume et diminuer la pression (P2). Dans le cas où la course du piston, et donc son volume, aurait varié après la calibration, les valeurs seraient négatives comme c'est le cas ici. Cela signifie donc que l'écart de porosité indiqué est en réalité beaucoup plus faible entre les post et pré expériences pour les différentes lithologies. En revanche la mesure de perméabilité est valide puisque le piston employé pour les mesures de porosité n'est pas utilisé.

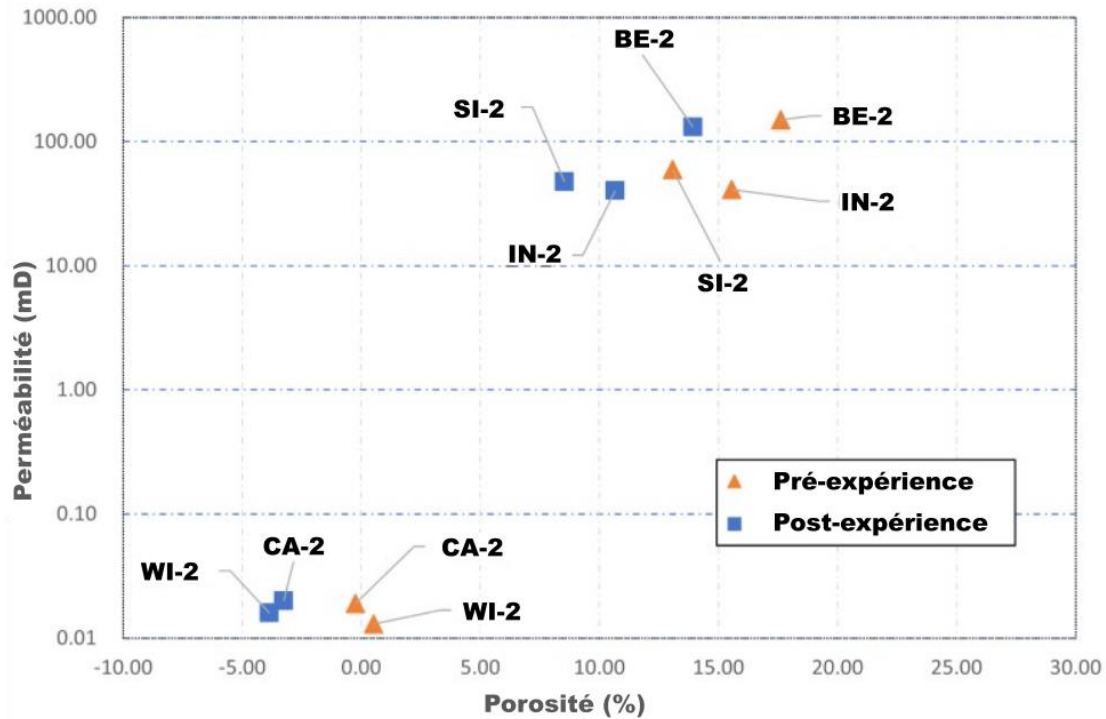


Figure 5.9 Porosité en fonction des mesures de perméabilité sur les carottes, avant et après les expériences.

Les calcaires Indiana et Carthage semblent montrer des diminutions relatives de porosité respectives de 15,8% à 10,7% et -0,3% à -3,26 et une faible diminution significative de la perméabilité de 42,5mD à 40,2mD dans le cas d'Indiana alors que la perméabilité initiale de 0,02 mD de Carthage ne présente aucun changement (Figure 5.9).

Les deux dolomies montrent des diminutions relatives de porosité respectives de 13,3% à 8,5% et 0,9% à -3,9% et une diminution significative de la perméabilité de 61mD à 47,5 mD dans le cas de Silurian alors que la perméabilité initiale de 0,02 mD de Wisconsin ne présente aucun changement comme Carthage pour les calcaires (Figure 5.9).

Le grès Berea affiche une diminution de porosité allant de 17,6% à 13,9% et une diminution de la perméabilité allant de 150,4mD à 131,3mD (Figure 5.9).

5.3.3 Propriétés chimiques et minéralogiques des roches

Les propriétés chimiques et minéralogiques de nos différentes roches sont déterminées principalement par les analyses DRX et les analyses d'éléments majeurs.

L'analyse DRX des échantillons de roche nous permet de compléter l'analyse de composition chimique des solides en associant les différents minéraux présents.

Les quatre échantillons de carbonate sont associés à des minéraux carbonatés abondants, et en particulier deux d'entre eux avec 99 %wt de calcite et 1% de quartz (Carthage et Indiana).

La dolomie Silurian contient 99 %wt de dolomite et 1% de quartz. En revanche, contrairement à ce qui est présenté par Kocurek Industries (Tableau 4.1), la lithologie du Wisconsin est identifiée comme une dolomite avec 80 %wt de dolomite, mais aussi 18 %wt de quartz, 2 %wt de feldspath K et des traces de feldspath plagioclase et de muscovite.

Les échantillons riches en calcite ne contiennent pas de dolomite et vice versa. L'échantillon Berea contient 88 %wt de quartz (grès) ainsi que des traces de feldspath plagioclase, de feldspath K, de muscovite, de kaolinite, de calcite et de dolomite.

Les résultats ont une très bonne qualité d'ajustement avec les données issus des courbes du logiciel du diffractomètre, mais une erreur moyenne de 5% peut être considérée même avec des échantillons très cristallins. (Tableau 5.4 ; Annexe 1)

Tableau 5.4 Minéralogie quantitative (%wt) des échantillons de répliques utilisés dans cette étude.

Échantillon	Lithologie	Qtz	Pl	Kfs	Ms	Kln	Cal	Dol
BE	Grès	88	2	3	1	2	1	3
CA	Calcaire	1	-	-	-	-	99	-
IN	Calcaire	1	-	-	-	-	99	-
SI	Dolomie	1	tr	-	-	-	-	99
WI	Dolomie	18	tr	2	tr	-	-	80

Qtz : quartz, Pl : feldspath plagioclase, Kfs : feldspath potassique, Ms : muscovite, Kln : kaolinite, Cal : calcite, Dol : dolomite, tr : trace

L'analyse de la composition en ions majeurs a été effectuée sur des répliques, des carottes ayant réagi, des précipités lorsqu'ils étaient récupérables, avant et après la réaction.

Les valeurs de concentration en éléments majeurs des carottes de roche sont basées sur la moyenne de 3 analyses effectuées sur le même volume de roche concassée. Les graphiques présentent des barres d'erreur basées sur l'écart-type de ces triplicates.

❖ Calcaires

Les concentrations ioniques de Fe, Mg, Al et S pour les répliques des calcaires Indiana et Carthage (Figure 5.10 ; Figure 5.11) sont proches, ou dans la marge d'erreur, à leurs carottes réagies respectives, avec seulement de légères différences dans les concentrations de Si et de Ca. Nous observons l'absence de sodium pour la roche Carthage et le réplica non réagi d'Indiana (IN-T). Le potassium est en concentration similaire dans la lithologie Carthage tandis qu'elle est en concentration différente et absente dans la partie inférieure réagie de la lithologie Indiana. Nous constatons également la présence de manganèse dans la lithologie Carthage. Ces différences sont dues à l'hétérogénéité au sein d'une même lithologie. Les fortes marges d'erreurs pour la concentration de certains éléments s'expliquent par une hétérogénéité intra-échantillon.

Indiana

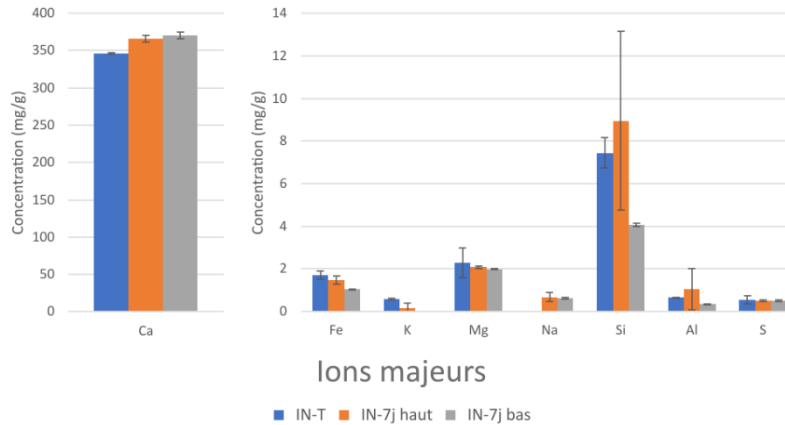


Figure 5.10 Concentrations en ions majeurs d'une réplique de carotte (IN-T), en haut et en bas de la carotte test de 7 jours (IN-7j haut et bas).

Carthage

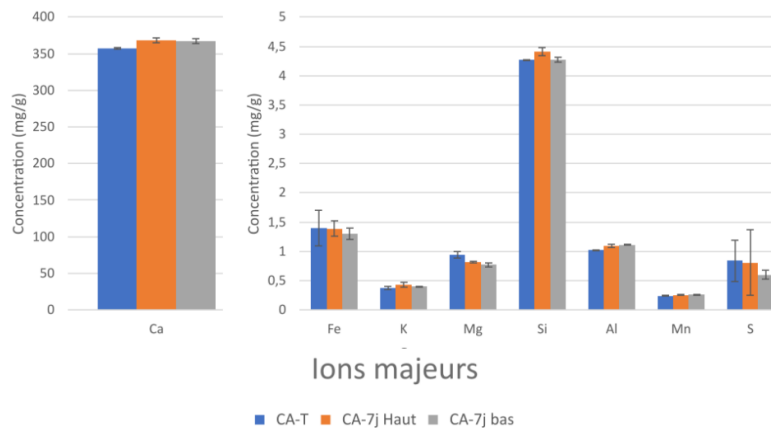


Figure 5.11 Concentrations en ions majeurs d'une réplique de carotte (CA-T), en haut et en bas de la carotte test de 7 jours (CA-7j haut et bas).

❖ Dolomies

Les concentrations ioniques de Ca, Mg, Al, Mn et S pour la réplique de dolomie Silurien (Figure 5.12) sont similaires, ou dans la marge d'erreur, à la carotte réagie. Le Fe et le Si présentent des concentrations plus élevées dans la partie inférieure de la carotte SI-7j que dans la partie supérieure. Ces différences sont dues à l'hétérogénéité au sein de la même lithologie plutôt qu'à la migration des éléments dans la partie inférieure. La forte marge d'erreur pour la concentration de soufre dans la partie inférieure de la carotte s'explique par une hétérogénéité intra-échantillon.

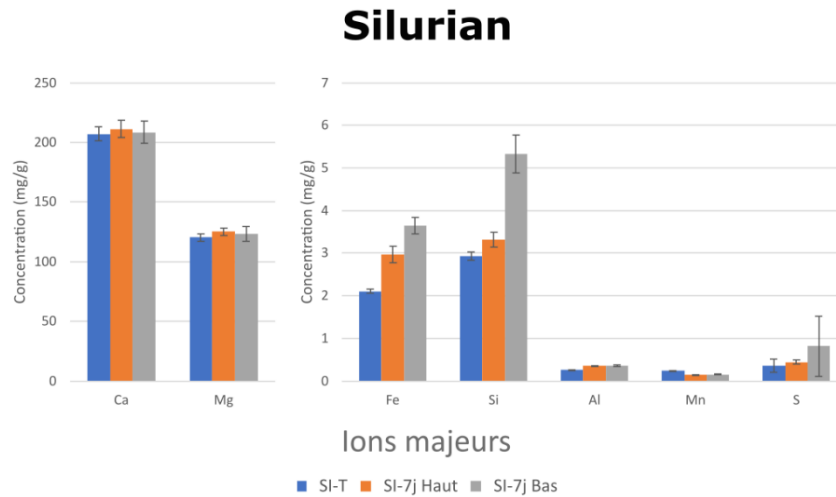


Figure 5.12 Concentrations en ions majeurs d'une réplique de carotte (SI-T), en haut et en bas de la carotte test de 7 jours (SI-7j haut et bas).

Les concentrations globales d'ions (Ca, Mg, Si, Fe, K, Na, Al et S) pour le réplica de dolomie Wisconsin (Figure 5.13) sont proches, ou dans la marge d'erreur, par rapport à la carotte réagie. De plus, nous constatons la présence de Manganèse et de Titane dans des concentrations similaires pour tous les échantillons de la roche Wisconsin analysés.

Wisconsin

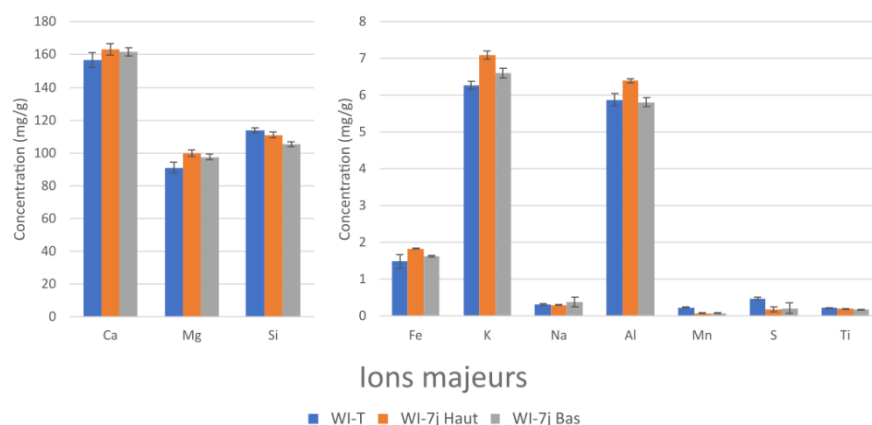


Figure 5.13 Concentrations en ions majeurs d'une réplique de carotte (WI-T), en haut et en bas de la carotte test de 7 jours (WI-7j haut et bas).

❖ Grès

Les concentrations ioniques de Si, Ca, Mg et Na pour le réplica de grès Berea (Figure 5.14) sont similaires, ou dans la marge d'erreur, à la carotte réagie. Les concentrations de Fe présentent des écarts entre les valeurs du bas et du haut, ainsi qu'entre les répliques. Les valeurs de K et d'Al sont plus élevées dans la carotte ayant réagi que dans la réplique, tandis que les valeurs de Ti montrent la tendance inverse. Comme pour les autres lithologies, les différences de concentrations sont dues à l'hétérogénéité au sein d'une même lithologie.

Berea

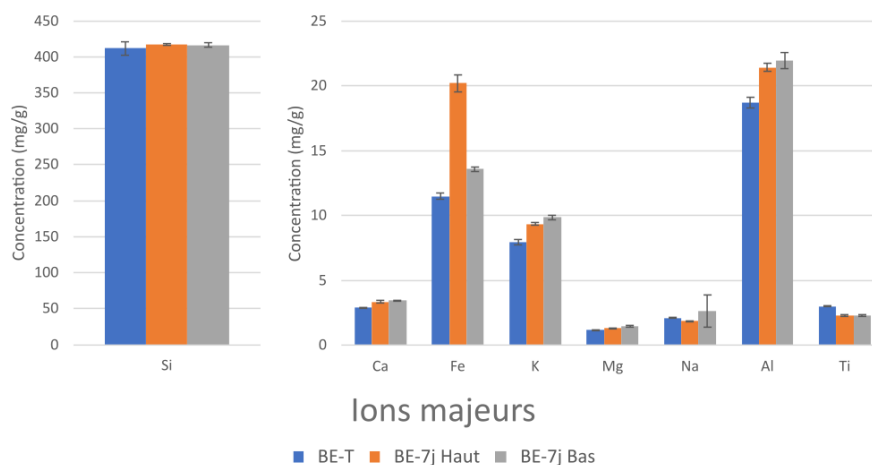


Figure 5.14 Concentrations en ions majeurs d'une réplique de carotte (BE-T), en haut et en bas de la carotte test de 7 jours (BE-7j haut et bas).

❖ Précipités analysés

L'analyse des éléments majeurs dans les précipités des tests calcaires (Figure 5.15) montre des concentrations similaires pour Ca, K, Cu, Mn et Ti entre les deux lithologies. Les concentrations de Mg, Al, Si et Fe des précipités d'Indiana sont plus élevées que celles des précipités de Carthage tandis que la concentration en Na est supérieure pour Carthage. De plus, nous notons l'absence de soufre dans les précipités de Carthage alors que de faibles concentrations sont détectées dans la carotte d'origine. Les concentrations de plusieurs éléments (Fe, Mg, Al) sont bien plus élevées dans les précipités que dans les roches d'origine. De même, nous détectons la présence de cuivre pour les précipités alors qu'elle est en dessous de la limite de détection pour les deux lithologies. Enfin, nous notons la concentration en soufre présente dans le précipité d'Indiana à l'inverse de Carthage alors que le soufre est présent dans les deux lithologies.

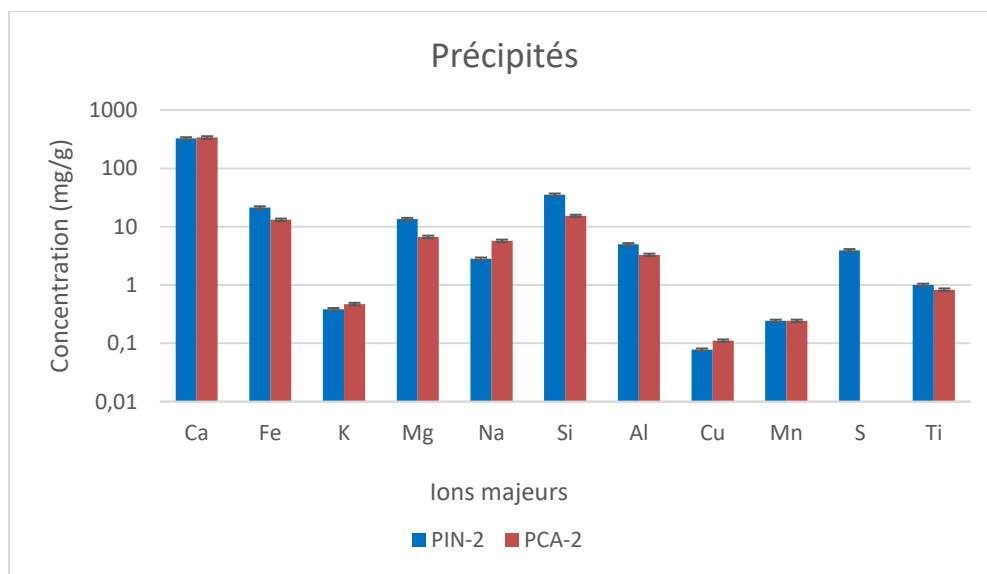


Figure 5.15 Concentrations en ions majeurs des précipités des tests Indiana et Carthage (PIN-2 : précipités Indiana et PCA-2 : précipités Carthage).

Dans un premier temps, l'analyse minéralogique des échantillons permet une distinction claire entre les calcaires, les dolomies et le grès. Nous avons des compositions dominées par la calcite ou la dolomite, sans coexistence des deux sauf dans le cas du grès qui comprend les deux dans ses minéraux accessoires. L'échantillon de Wisconsin présente un pourcentage important de quartz et de feldspaths, ce qui révèle une hétérogénéité lithologique plus marquée que prévu.

Dans un deuxième temps, les analyses chimiques montrent que les variations des concentrations ioniques avant et après réaction restent dans la marge d'erreur pour la plupart des éléments, bien

que certaines différences puissent refléter des processus de dissolution. Une partie des marges d'erreurs calculées indique plutôt des hétérogénéités intra-échantillon, et à fortiori une hétérogénéité inter-échantillon d'une même lithologie. L'analyse des précipités confirme des compositions chimiques (Ca, K, Mn, Ti) en partie similaires avec les minéraux d'origine. Elle révèle également des redistributions différentes d'éléments comme Mg, Al, Fe, Cu ou S pour une composition chimique et minéralogique des roches d'origine similaire.

Ces résultats mettent en évidence la complexité des interactions entre la roche, la saumure et les minéraux secondaires formés, et soulignent l'importance de considérer l'hétérogénéité des échantillons pour interpréter correctement ces processus, notamment dans le contexte du stockage du CO₂ et de l'évolution des réservoirs géologiques naturels.

5.3.4 Caractéristiques pétrographiques et structurales

L'étude des caractéristiques pétrographiques et structurales pour déterminer les altérations post réaction a été réalisée par l'analyse des imageries au microscope optique et au MEB. Des observations ont été faites à la surface et dans les espaces macroporeux des fragments de carottes (voir la section MEB chapitre 4.3.7), ainsi que sur les précipités récupérables provenant des expériences Indiana, Carthage et Berea. En outre, des observations ont été faites sur les filtres des tests qui n'ont pas pu fournir suffisamment de précipités pour être analysés. On notera que la partie supérieure, non-immersée dans la saumure n'a pas été étudiée du fait des impacts moindre du CO₂ supercritique en phase gazeuse (Berrezueta et al., 2017).

❖ Calcaire Indiana

Le calcaire Indiana aussi appelé calcaire de Salem, correspond à un grainstone bioclastique cimenté par la calcite avec une grande hétérogénéité de matériel (Figure 5.16.A). Les observations semblent être cohérentes avec la littérature, les allochèmes qui constituent le calcaire Indiana, tels que les fossiles (gastéropodes, crinoïdes), les ooïdes et les péloïdes représentent environ 65% du volume de la roche en vrac (Churcher et al., 1991; Ji et al., 2012). Certains fossiles montrent des signes de remplacement de la calcite. L'ensemble des allochèmes est cimenté par de la calcite sparitique et de la micrite, ou parfois directement joint au grain par un processus de pression de dissolution, sans alignement préférentiel. Alors que la sparite semble être le principal ciment entre les grains à l'échelle macroscopique, les allochèmes sont principalement recouverts de micrite, plus visible à l'échelle inférieure (Figure 5.16.B).

Enfin, la taille des pores varie du millimètre au micromètre et la taille moyenne des grains est d'environ 500µm. D'autres observations de la carotte pré-réactionnelle montrent une calcite généralement automorphe à subautomorphe avec des bords bien délimités (quelques macles polysynthétiques également) au lieu des faciès microcristallins trouvés dans les sections de la carotte post-réactionnelle tels que le joint micritique entre les allochèmes ou le revêtement micritique. Certaines différences entre les carottes post-réaction et pré-réaction sont visibles. Alors que les carottes non réagies présentent des bords de pores bien délimités remplis de micrite et de sparite ainsi que des allochèmes internes intacts, les carottes post-réaction présentent des schémas de dissolution au centre des allochèmes et sur les bords des pores (Figure 5.16.C.D).

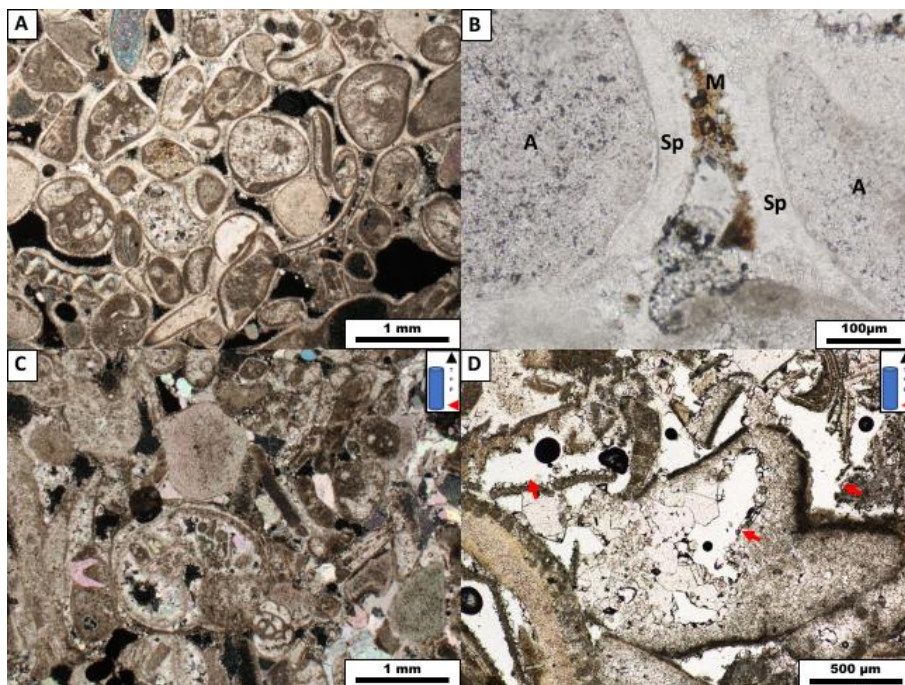


Figure 5.16 Microphotographie optique d'une lame mince de calcaire Indiana.

A) Carotte de calcaire Indiana non réagi ; **B)** Agrandissement de la jonction entre les allochèmes dans la carotte non réagie (A=Allochème ; Sp=Sparite ; M=Micrite) **C)** Section mince de calcaire Indiana réagi ; **D)** Agrandissement du schéma de dissolution dans les allochèmes et les pores (flèches rouges) ; l'image du cylindre dans le coin supérieur droit indique le lieu d'observation dans la carotte.

Les observations au MEB sur la carotte non réagie et polie (IN-1) montrent des bords courbes lisses distincts le long du ciment de calcite et des allochèmes (Pokrovsky et al., 2005). La différence d'aspérité entre ces deux éléments est due à la microporosité dans la structure des allochèmes alors que la phase de ciment calcite présente des faces lisses avec peu ou pas de microporosités (Figure 5.17.A). Un grossissement intermédiaire montre de la calcite fibreuse dans les pores et une porosité plus complexe (Figure 5.17.B). Les images à plus fort grossissement montrent la relation spatiale entre les plus grands cristaux de calcite d'une largeur >10µm et la

matrice micritique (cristaux d'une largeur $<2-3\ \mu\text{m}$) (Figure 5.17.C). Les plus grandes calcites présentent des faces lisses et des bords définis qui forme des calcites pseudo-dodécaédriques. Les images ER montrent une densité globalement similaire au sein de l'échantillon et les analyses SDE révèlent une composition principale de calcium avec quelques particules de silice.

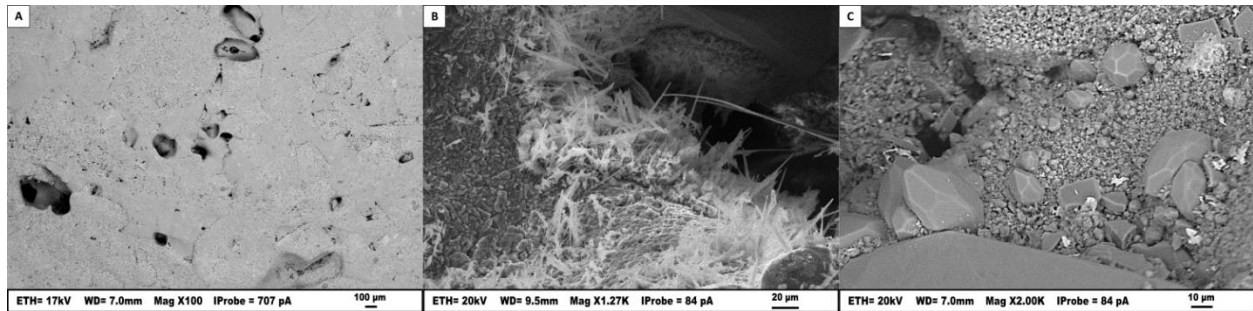


Figure 5.17 Images MEB de l'IN-1.

A) Image ER de la surface et des pores de IN-1 ; B) Image ES de la calcite fibreuse de IN-1 ; C) Image ER des deux tailles de calcite.

Les images des carottes légèrement traitées à l'acide (IN-0) présentent une surface lisse et plane avec très peu de micropores situés dans les allochèmes (Figure 5.18.A). De légères irrégularités distinguent les allochèmes du ciment calcique, mais l'aspérité globale semble plus lisse que la carotte qui n'a subi qu'un polissage. Les porosités internes présentent des bords lisses sans calcite fibreuse ni grain apparent (Figure 5.18.B). Les images ER montrent une faible variation de densité au sein de l'échantillon qui pourrait correspondre à des phases d'allochèmes et de ciment. Les lectures SDE révèlent une composition majeure de calcite.

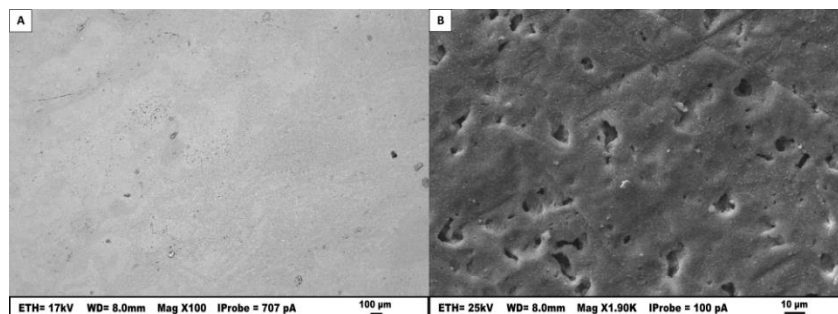


Figure 5.18 Images MEB de l'IN-0.

A) Image ER de la surface de IN-0 ; B) Image ES de la porosité globale et de la surface lisse de IN-0.

Les microphotographies réalisées après l'essai (IN-2) montrent une surface plus complexe et plus grossière ainsi que des bords de pores altérés. Une autre observation est que les pores sont remplis de calcite de $>100\ \mu\text{m}$ (Figure 5.19.A). À plus fort grossissement, la calcite à l'intérieur des pores est de taille variable et quelques-unes présentent des arêtes nettes alors que d'autres semblent lisses et nodulaires (Figure 5.19.B), contrairement aux deux tailles de calcites

retrouvées dans la carotte IN-1 qui n'a pas réagi. Quelques calcites fibreuses subsistent dans certains pores (Figure 5.19.C). Les images ER montrent une densité relativement homogène dans l'échantillon. Les lectures SDE révèlent une composition majoritaire de calcium avec quelques particules de silice.

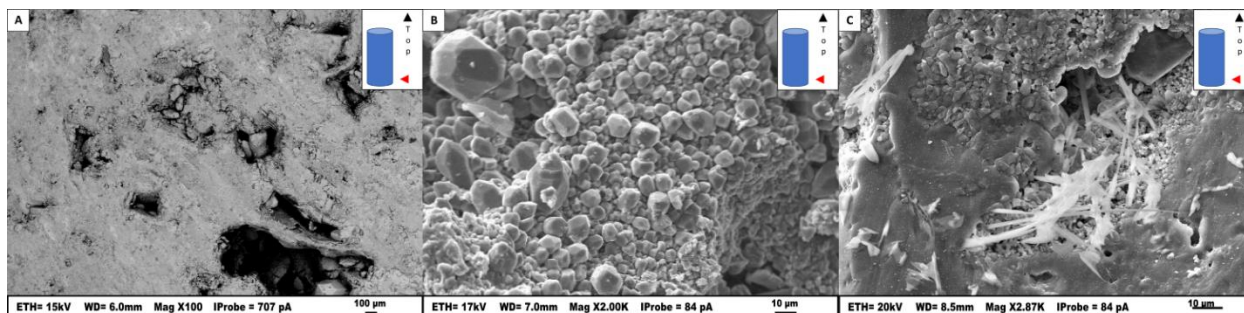


Figure 5.19 Images MEB de IN-2.

A) Image ER de la surface et des pores de IN-2 ; B) Image ES de IN-2 des microcristaux de calcite ; C) Image ES de la calcite fibreuse de IN-2.

Pour ce qui est des précipités du calcaire Indiana, ils présentent des particules de différentes tailles avec des bords angulaires ou lisses (Figure 5.20.A). À grande échelle, certaines particules présentent des bords anguleux qui suggèrent un composant dérivé du transport de masse dû à la dissolution du ciment calcique qui le maintenait en place, tandis que des minéraux bien formés à xénomorphes suggèrent une nucléation par des processus de précipitation. Les précipités comprennent deux composés minéraux principaux dont la variation de la composition est confirmée par l'analyse SDE (Annexe 2). Le premier minéral correspond à la calcite avec une moyenne de 40 %wt de Ca. Leur forme varie de trigonale à nodulaire, potentiellement en fonction des éléments traces incorporés (Paquette & Reeder, 1995; Zhang & Dawe, 2000). Des aiguilles de calcite et des microcristaux trigonaux peuvent être observés sur la calcite bien formée (Figure 5.20.B). Le deuxième minéral principal correspond à des argiles telle que l'illite (Figure 5.20.C), un groupe minéral que l'on trouve couramment dans le processus d'altération des minéraux silicatés (Gaudette et al., 1964; Meunier et al., 2004). Les analyses SDE indiquent une composition avec des ratios variables de silice, d'aluminium et de fer.

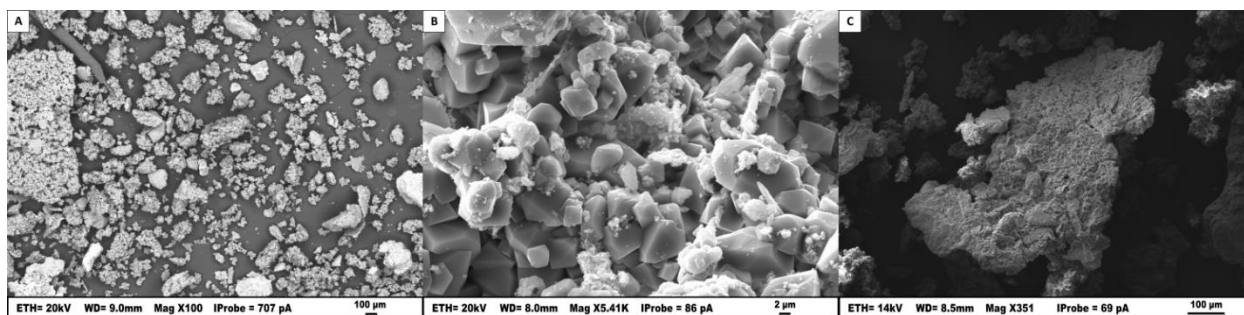


Figure 5.20 Images MEB des précipités IN.

A) Image ER des précipités ; B) Image ES des microcristaux de calcite polygonaux et en forme d'aiguille ; C) Image ES du minéral argileux.

❖ Calcaire Carthage

Le calcaire de Carthage (Burlington) correspond à un packstone bien trié avec peu de ciments et joint par des processus de pression-dissolution. Cette lithologie est bien connue des paléontologues en raison de la grande variété de fossiles qu'elle contient, en particulier des crinoïdes, des lamellibranches et des brachiopodes (Figure 5.21.A.B.C) (Carter, 1968; Gahn & Kammer, 2002; Springer, 1884). Bien qu'elle soit reconnue comme un exemple d'encrinite (roche carbonatée bioclastique composée essentiellement d'encrines) régionale, la lithologie prédominante est constituée de packstone crinoïdique et de grainstone. Elle peut également contenir du chert (roche sédimentaire microcristalline à base de silice), ce qui se traduit généralement par une teneur élevée en silice, ce qui n'est pas le cas dans la présente étude. En dehors des composés lithologiques et bioclastiques, la section mince de la carotte de calcaire de Carthage montre une porosité faible à nulle, conforme à la mesure de la porosité, et une taille moyenne des grains d'environ 500 μm, sans alignement préférentiel. Aucun signe significatif d'altération n'a été remarqué, que ce soit au bord ou au centre de la carotte à cette échelle après l'expérience en laboratoire.

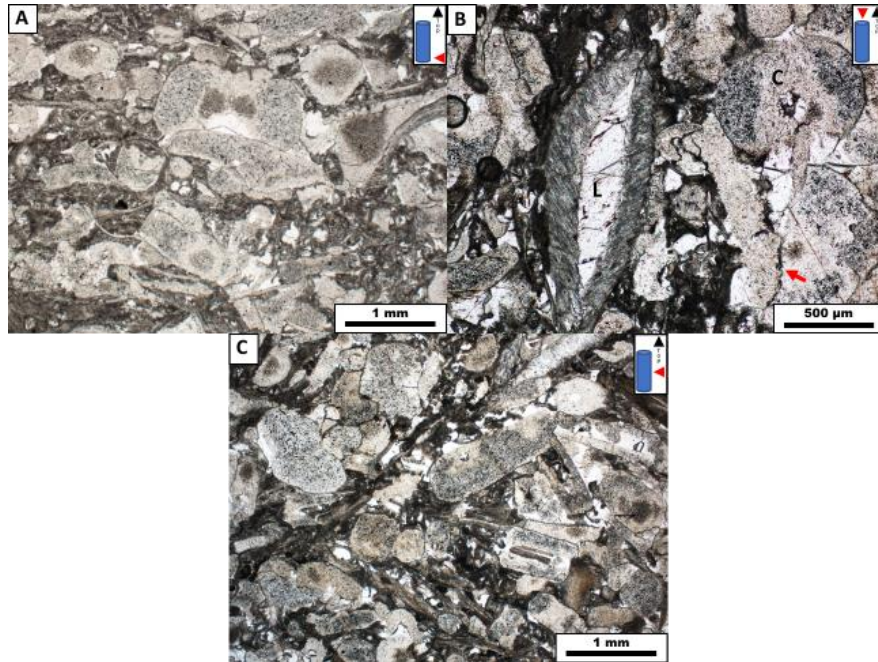


Figure 5.21 Microphotographie optique d'une section mince de calcaire Carthage.
A) Carotte de calcaire Carthage post réaction ; **B)** Grossissement du bioclaste (L : lamellibranche ; C : crinoïde) et schéma de dissolution sous pression (flèches rouges) ; **C)** Carotte de calcaire Carthage post réaction. L'image du cylindre dans le coin supérieur droit indique l'emplacement de l'observation dans la carotte.

Les images MEB de la carotte non réagie et polie (CA-1) montrent une surface homogène sans distinction entre les phases minérales, peu d'aspérités et peu voire pas de porosité (Figure 5.22.A). Les images à grossissement intermédiaire et à plus fort grossissement montrent une taille moyenne des grains de calcite inférieure à 20µm avec des orientations différentes et une forme sub-angulaire tandis que les plus grosses calcites ont des faces lisses et planes. La porosité interne présente une forme lisse et ronde d'environ 100 µm de large (Figure 5.22.B.C). Les images ER montrent une densité globalement similaire dans l'échantillon et les lectures SDE révèlent une composition majeure de calcite.

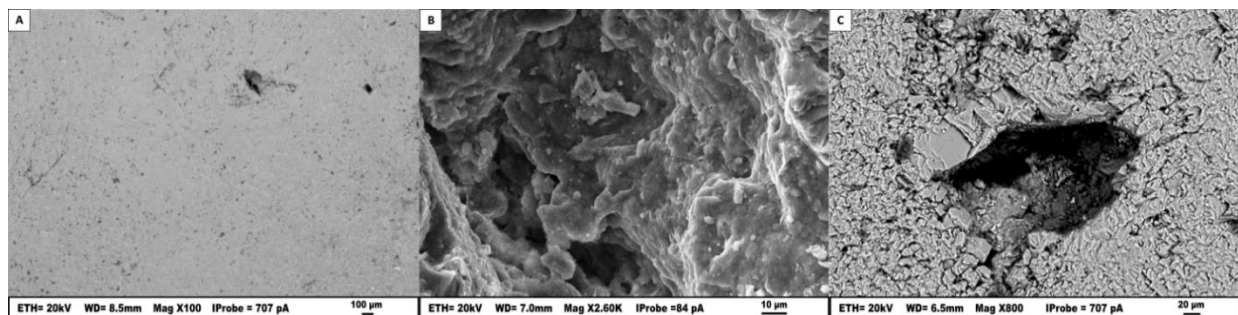


Figure 5.22 Images MEB de CA-1.
A) Image ER de la surface et des pores de CA-1 ; **B)** Image ES des surfaces lisses au sein de la porosité de CA-1 ; **C)** Image ER des pores de CA-1.

Les images de la carotte traitée à l'acide (CA-0) présentent beaucoup plus d'aspérités ainsi que des pores plus larges de plus de 100 μm (Figure 5.23.A). La microphotographie à plus fort grossissement (Figure 5.23.B) montre que la porosité interne présente des calcites polyédriques (<10 μm) ainsi que des grains de calcite plus petits et de formes angulaires de différentes tailles. Les images ER ne montrent aucune variation de densité dans l'échantillon et les lectures SDE révèlent une composition majeure de calcite.

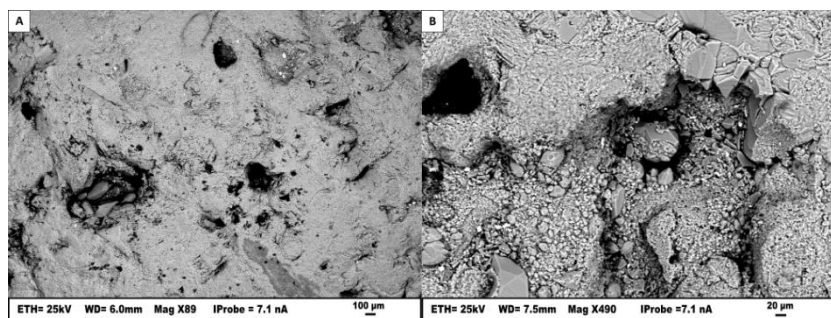


Figure 5.23 Images MEB de CA-0.

A) Image ER des surfaces et de la porosité de CA-0 ; B) Image ER de la calcite polyédrique et angulaire de CA-0.

Les microphotographies des surfaces de carottes de Carthage ayant réagi (CA-2) à des températures élevées et à la pression de CO_2 présentent une faible aspérité de surface avec peu voire pas de pores visibles (Figure 5.24.A). À plus fort grossissement, la surface semble constituée de fins grains de calcite et présente une microporosité conforme à la faible porosité du calcaire de Carthage (Figure 5.24.B.C).

Les microphotographies ER montrent une variation de densité entre les allochèmes, sans orientation préférentielle, et un ciment de calcite à l'intérieur de l'échantillon. Comme pour les répliques, les analyses SDE montrent une composition prédominante en calcium.

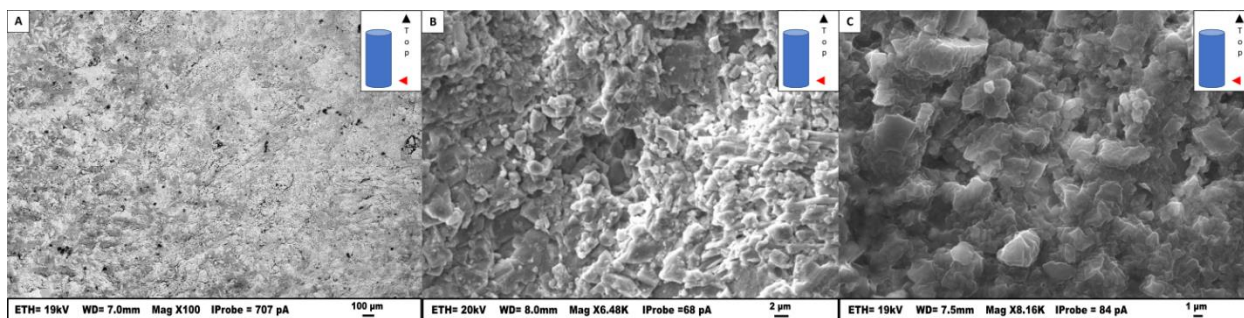


Figure 5.24 Images MEB de CA-2.

A) Image ER de la surface de CA-2 ; B) Image ES des micro-calcites de CA-2 ; C) Image ES de micro-calcite nouvellement formée.

Les précipités du calcaire Carthage présentent des particules de différentes tailles avec des bords angulaires ou lisses comme les précipités d'Indiana (Figure 5.25.A). Comme le précipité d'Indiana, certaines particules présentent des bords anguleux qui suggèrent une composante dérivée du transport de masse dû à la dissolution du ciment calcique qui les maintenaient en place, tandis que des minéraux bien formés à xénomorphes suggèrent une nucléation par des processus de précipitation. Les précipités comprennent également les deux mêmes composés minéraux principaux (calcite et argile) (Figure 5.25.B) avec des variations de composition confirmées par l'analyse SDE. Leur forme varie de trigonale à nodulaire. Des microcristaux principalement polygonaux peuvent être observés sur la calcite bien formée (Figure 5.25.C). Les analyses SDE indiquent une composition avec des rapports variables de silice, d'aluminium et de fer pour l'argile également (Annexe 3).

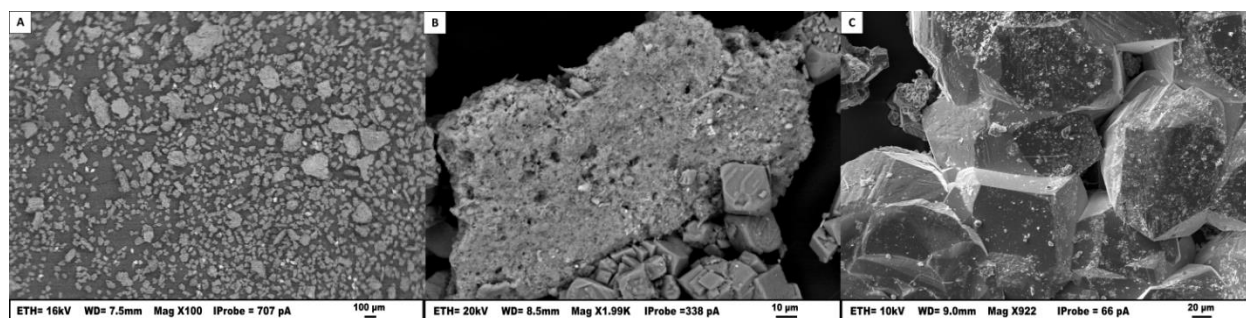


Figure 5.25 Images MEB des précipités de CA.

A) Image ER des précipités de CA ; B) Image ER d'un minéral argileux et de calcite trigonale ; C) Image ES de calcites polygonaux.

❖ Dolomie Silurian

La dolomie Silurian est constituée d'une matrice de dolomite cristalline pleine et relativement homogène. La taille des pores varie du millimètre au micromètre et la taille moyenne des grains est d'environ 300-200µm. Les cristaux de dolomite présentent une morphologie rhomboédrique à subautomorphe. Les dolomies du bassin du Michigan présentent des lithologies variées en fonction de leur contexte géologique local mais cette dolomite massive et cristallisée provient d'un complexe récifal daté du silurien en bordure du bassin du Michigan (Coniglio et al., 2003; Luczaj, 2006; Osmond, 1954). Les photographies de la section mince d'une carotte n'ayant pas réagi montrent des arêtes rhomboédriques droites et nettes de dolomite avec une texture claire (Figure 5.26. A et B). Au contraire, la carotte réagie présente une texture brune altérée avec de la dolomite clivée et des bords incurvés au niveau des pores, ce qui indique une interaction avec une solution acide dans le milieu poreux (Figure 5.26. C et D).

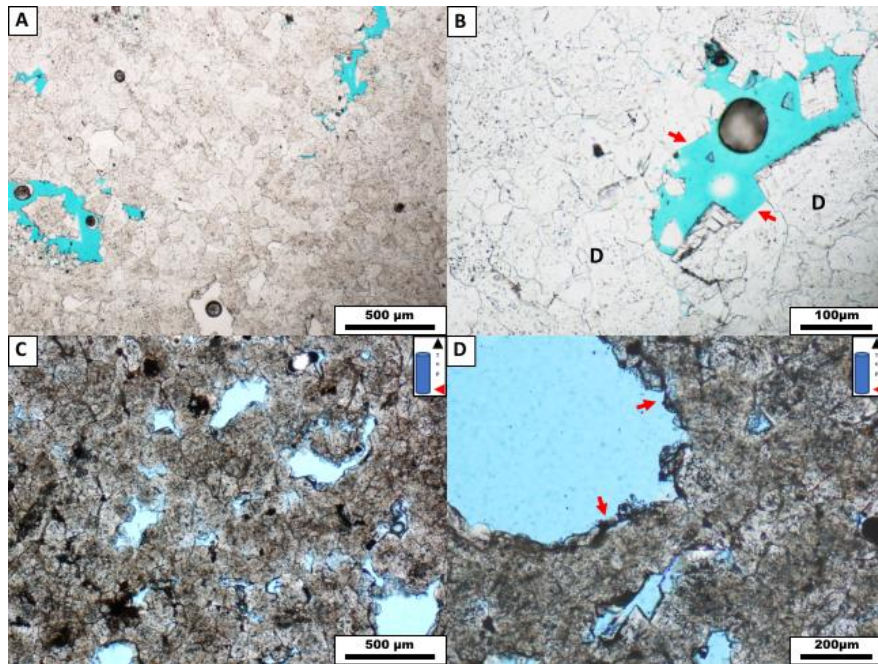


Figure 5.26 Microphotographie optique d'une coupe fine de la dolomie Silurien.
A) Noyau de dolomie Silurien non réagi ; B) Agrandissement des bords des pores (flèches rouges) (D=Dolomite) ; C) Noyau de dolomie Silurien réagi ; D) Agrandissement du schéma de dissolution dans les pores (flèches rouges) ; L'image du cylindre dans le coin supérieur droit indique le lieu d'observation dans la carotte.

Les observations au MEB du Wisconsin non réagi (SI-1) montrent une granulométrie fine avec une porosité apparente supérieure à 100µm (Figure 5.27.A). A plus fort grossissement, les minéraux dolomitiques du côté des pores montrent une dolomite bien formée, presque cubique, avec une face nette (Figure 5.27.B.C). Les images ER montrent la même variation de densité dans l'échantillon et les lectures SDE révèlent une composition majeure de magnésium, de calcium et parfois des traces de soufre.

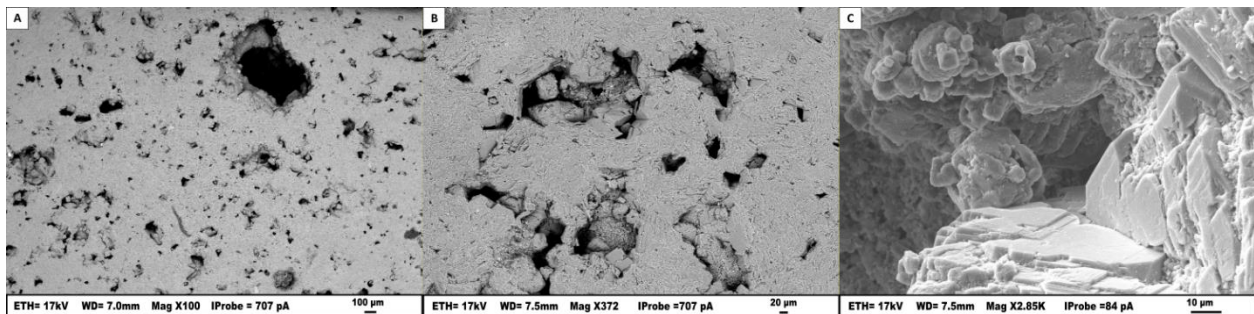


Figure 5.27 Images MEB de SI-1.
A) Image ER de la surface de SI-1 ; B) Image ER des pores de SI-1 avec de la dolomite polygonale ; C) Image ES des cristaux bien formé avec des surfaces nettes.

Les images de la carotte légèrement attaquée (SI-0) montrent une porosité apparente supérieure à 100µm, quelques aspérités et une granulométrie fine (Figure 5.28.A). Les images à plus fort

grossissement montrent une dolomie bien formée et rhomboédrique avec des faces irrégulières et parfois des caractéristiques de dissolution (Figure 5.28.B.C).

Les images ER montrent des variations ponctuelles de densité dans les pores et les lectures SDE montrent une composition majeure plus large avec du magnésium, du calcium, du fer, de l'aluminium et parfois des traces de potassium, de manganèse, de phosphore ou de soufre.

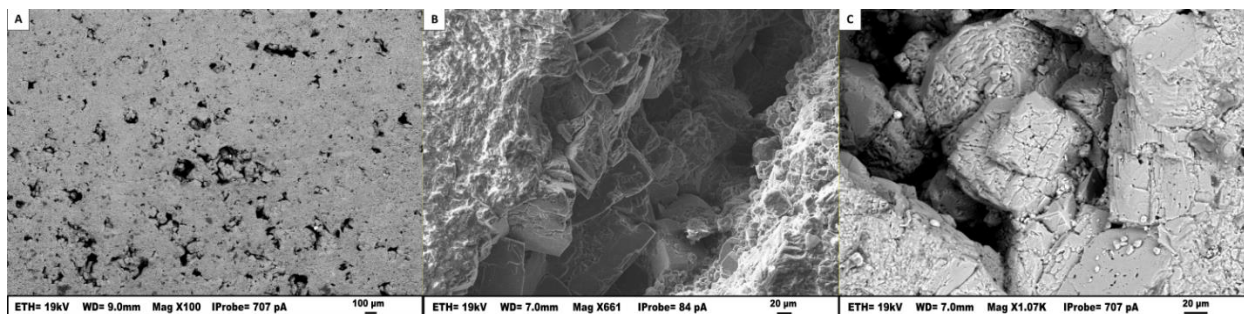


Figure 5.28 Images MEB de SI-0.

A) Image ER de la surface et des pores de SI-0 ; B) Image ES d'un pore de SI-0 avec de la dolomite polygonale ; C) Image ER de la surface irrégulière et des puits de dissolution sur la dolomite.

Les microphotographies de la dolomite Silurian après l'expérience (SI-2) montrent la même tendance que SI-0 avec une porosité globalement plus large avec quelques pores de près de 500μm (Figure 5.29.A). A l'intérieur du pore, un schéma de dissolution peut être observé. Le premier schéma correspond aux puits de dissolution sur la surface minérale de la dolomite, et le second consiste en des formes angulaires qui correspondent à la dissolution le long du plan cristallin (Figure 5.29.B). Les images ER montrent des particules plus denses à l'intérieur des pores qui pourraient correspondre à des carbonates nouvellement formés avec une lecture SDE montrant une composition de magnésium et de calcium (Figure 5.29.A, Annexe 4).

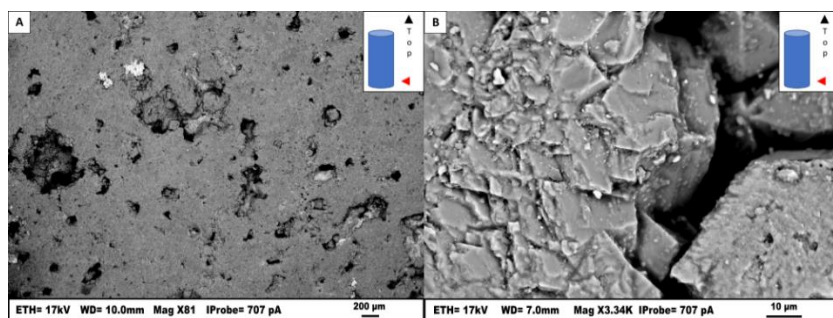


Figure 5.29 Images MEB de SI-2.

A) Image ER de la surface et des pores de SI-2 ; B) Image ER de la dissolution en escalier de forme angulaire de SI-2 et des puits de dissolution sur de la dolomite à l'intérieur des pores.

Les précipités de dolomite Silurian ont également été observés sur le filtre en raison du peu de particules récupérables. Aucun minéral de forme spécifique mais des agrégats de particules ont

été observés (Figure 5.30.A). A plus fort grossissement, certains agrégats peuvent être observés avec des compositions chimiques variables (Figure 5.30.B) comprenant du magnésium, du calcium, du chlore, du fer, du chrome, du silicium. Et certaines particules sont principalement composées de NaCl, ce qui induit une précipitation de sel à partir de la saumure pendant le séchage (Annexe 8).

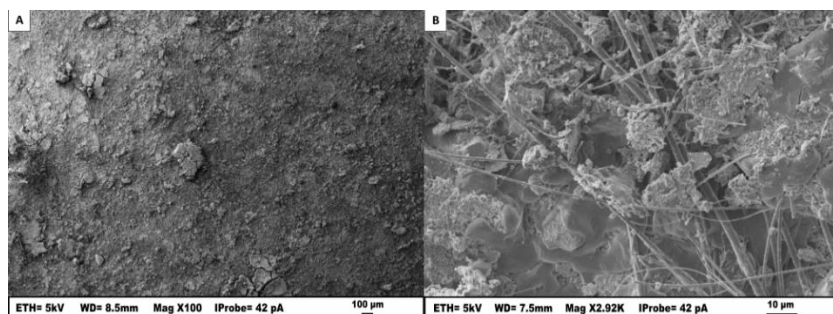


Figure 5.30 Images MEB des précipités SI. A) Image ES de particules à la surface du filtre ; B) Image ES de sels et de minéraux agglomérés.

❖ Dolomie Wisconsin

La dolomite du Wisconsin est une dolomite quartique hétérogène présentant une matrice cristalline de dolomite complète avec du quartz microclastique bien délimité et arrondi, principalement concentré dans des veines et partiellement mélangé à la dolomite avec peu, voir pas de feldspaths visibles (Figure 5.31.A.B). La taille moyenne des grains de dolomite est d'environ 300 µm, contrairement aux grains de quartz dont la taille moyenne est d'environ 50 µm. Il y a peu ou pas de pores et aucun signe significatif d'altération n'est visible, que ce soit sur les bords ou au centre de la carotte à cette échelle. Elle pourrait faire partie de la dolomie du nord-est du Wisconsin, qui consiste en une dolomie densément fracturée affectée par des écoulements d'eaux souterraines saturées qui se sont rechargées par des fractures verticales conformément à l'orientation des veines observable par les cartes d'éléments µ-FRX (Luczaj, 2006; M et al., 2001). Ces dolomites contiennent des minéraux silicatés tels que le feldspath, ce qui est cohérent avec les observations et les mesures DRX.

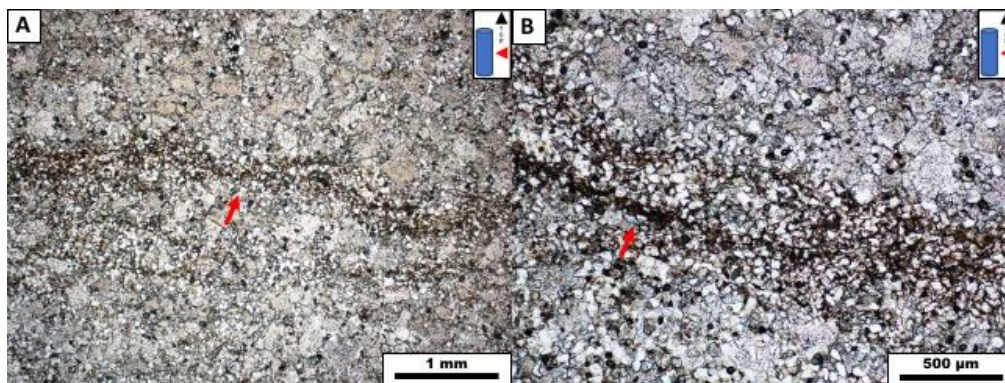


Figure 5.31 Microphotographie optique d'une section mince de la dolomite Wisconsin. A) Carotte de la dolomie Wisconsin réagies ; B) Agrandissement de la veine quartique (flèches rouges) ; l'image du cylindre dans le coin supérieur droit indique l'emplacement de l'observation dans la carotte.

Les microphotographies du Wisconsin non réagi (WI-1) montrent du quartz dans une matrice dolomitique mince avec une faible porosité et une texture de surface à faible aspérité (Figure 5.32.A). A une échelle inférieure, on peut voir des dolomites rhomboédriques bien formées avec une face lisse et une forme angulaire dans les pores (Figure 5.32.B). Quelques microcalcites peuvent également être observées à l'intérieur des pores à très fort grossissement (Figure 5.32.C). Les images ER ne montrent aucune variation de densité à l'intérieur des pores, mais certaines sont visibles à la surface en raison d'une minéralogie différente de la dolomite, comme le quartz ou le feldspath, confirmée par la lecture SDE qui inclut l'aluminium, le silicium et le potassium.

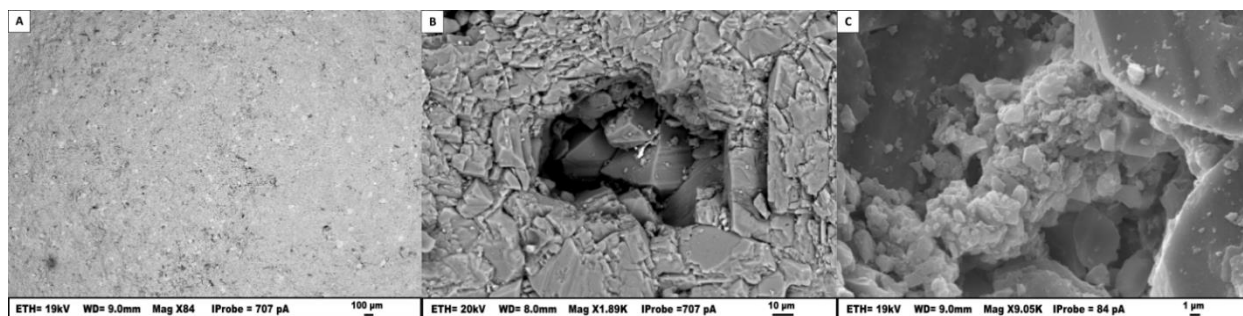


Figure 5.32 Images MEB de WI-1. A) Image ER de la surface de WI-1 ; B) Image ER d'un pore de WI-1 avec de la dolomite rhomboédrique ; C) Image ES de microcalcite nouvellement formées à l'intérieur d'un pore.

Les images de la carotte légèrement attaquée (WI-0) présentent beaucoup plus d'aspérités ainsi qu'une porosité de deux tailles : plus de 100 µm et <50 µm (Figure 5.33.A). La microphotographie à plus fort grossissement montre des dolomites anguleuses et bien formées d'environ 30-40 µm (Figure 5.33.B). Les images ER montrent la même variation de densité dans l'échantillon que WI-1 et les lectures SDE révèlent une composition majeure de calcite avec la présence de feldspath (Annexe 5).

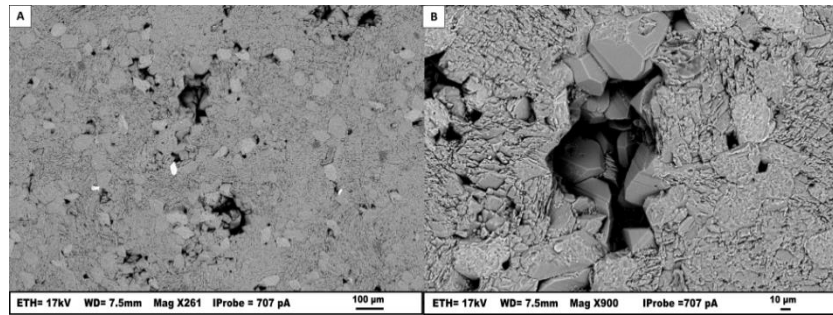


Figure 5.33 Images MEB de WI-0.

A) Image ER de la surface et des pores de WI-0 ; B) Image ER des pores de WI-0 avec de la dolomite polygonale et rhomboédrique.

Les images MEB de la dolomite du Wisconsin post-réaction (WI-2) montrent des différences de densité entre le quartz et la dolomite et mettent en évidence la présence de veines quartiques dans l'échantillon (Figure 5.34.A). La porosité globale semble plus importante (comme pour WI-0) et varie de quelques micromètres à 200 µm avec une dolomite rhomboédrique bien formée. A l'intérieur du pore, des piqûres de dissolution sont visibles sur la surface lisse des minéraux dolomitiques, mais l'étendue de la réaction semble assez limitée (Figure 5.34.B). D'autre part, les minéraux dolomitiques étagés à l'intérieur des pores semblent présenter une altération plus importante (Figure 5.34.C). Nous notons également la présence de kaolinite, minéral non détecté dans les analyses DRX.

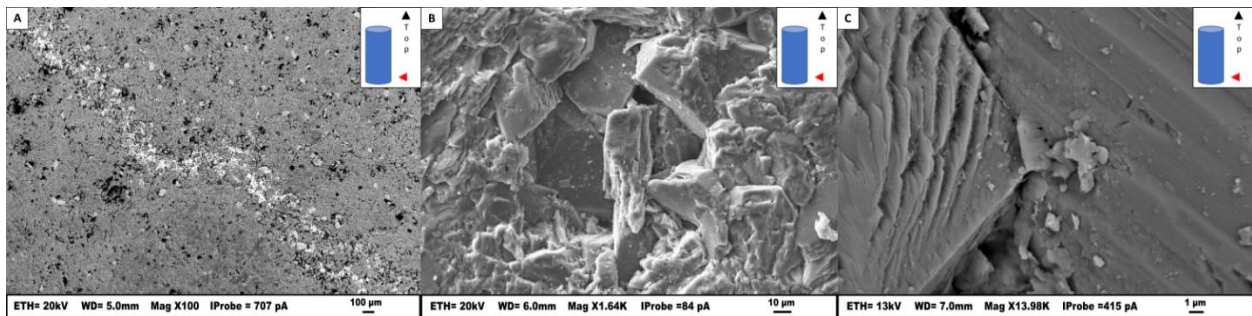


Figure 5.34 Images MEB de WI-2.

A) Image ER de la surface de WI-2, des pores et de la veine quartique ; B) Image ES d'un pore de WI-2 avec de la dolomite polygonale ; C) Image ER de dissolution en escalier et des puits de dissolution sur la dolomite.

Des précipités de dolomite du Wisconsin ont été observés à partir du filtre. Quelques précipités de calcite trigonale bien formés ont été observés (Figure 5.35.A). Les mesures SDE ont révélé des composés subformés (Figure 5.35.B) avec une composition chimique variable, comprenant du silicium, du potassium, du fer, du sodium, de l'aluminium ou même du soufre, qui peuvent être hérités de la composition initiale de la roche et de la saumure (Annexe 9).

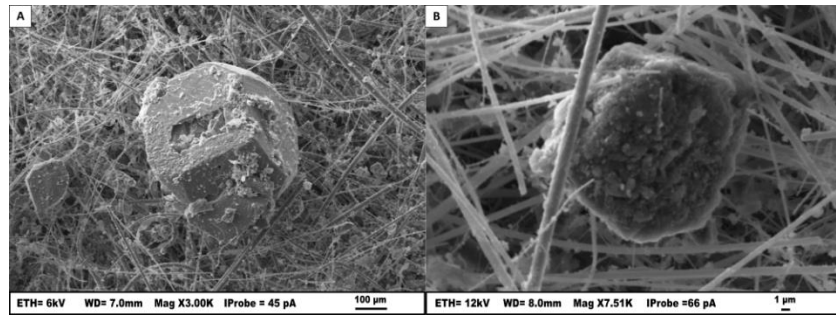


Figure 5.35 Images MEB des précipités WI sur le filtre. Image ES de calcite trigonale ; B) Image ES de particule silicatée.

❖ Grès Berea

Le grès de Berea est un grès du Mississippien. La formation de Berea se compose de deux unités distinctes. L'unité inférieure, appelée Orange Berea, se caractérise par sa couleur rouge-orange et ses gros grains mal triés (Figure 5.36.A). L'unité supérieure de grès de Berea est fréquemment utilisée dans les expériences d'inondation de carottes. Cette unité est composée de grains plus fins et bien triés et présente un litage plan étroitement espacé. Le grès de Berea est une formation importante pour la production de pétrole et de gaz dans le bassin du Michigan. (Churcher et al., 1991) La présence de quelques minéraux de muscovite, de calcite/dolomite et de kaolin a également été observée sur les coupes minces. On peut voir de la matière organique dans les pores. (Figure 5.36.B.C) Une étude basée sur des proxys géochimiques indique que la matière organique présente provient de sources marines (Hackley et al., 2021). La concentration de matière organique est plus élevée dans les schistes qui ont réagi que dans ceux qui n'ont pas réagi, mais on sait que la formation de Berea se situe entre des schistes riches en matière organique dont les concentrations varient.

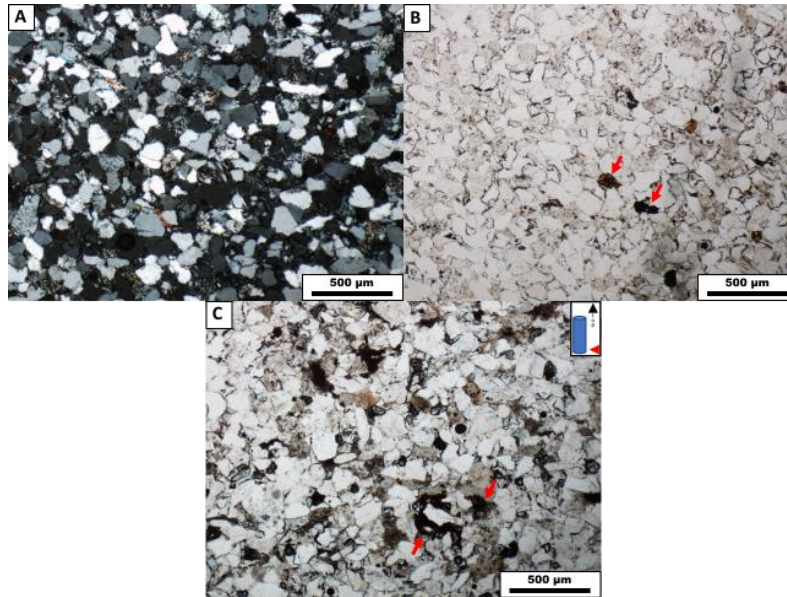


Figure 5.36 Microphotographie optique d'une coupe fine du grès Berea.

A) Carotte de grès Berea non réagi ; B) Matière organique dans la carotte de grès Berea non réagi (flèche rouge) ; C) Matière organique dans la carotte de grès Berea réagi (flèches rouges) ; L'image du cylindre dans le coin supérieur droit indique l'emplacement de l'observation dans la carotte.

Les microphotographies du grès de Berea non réagi (BE-1) montrent une porosité intergranulaire et des grains grossiers bien triés, d'une taille supérieure à 100µm, principalement reliés par un ciment siliceux (Figure 5.37.A). Une fine couche de ciment siliceux sur les grains et sur les jonctions entre les grains est également visible à une échelle inférieure (Figure 5.37.B). La porosité globale est principalement remplie par quelques minéraux argileux tels que la kaolinite. Le quartz avec des faces polyédriques et des morceaux cassés provient principalement du polissage ou d'un processus de dissolution antérieur (Figure 5.37.C). Les images ER montrent également des variations de densité dues à la présence de calcite, de feldspath ou de dolomite entre les grains de quartz.

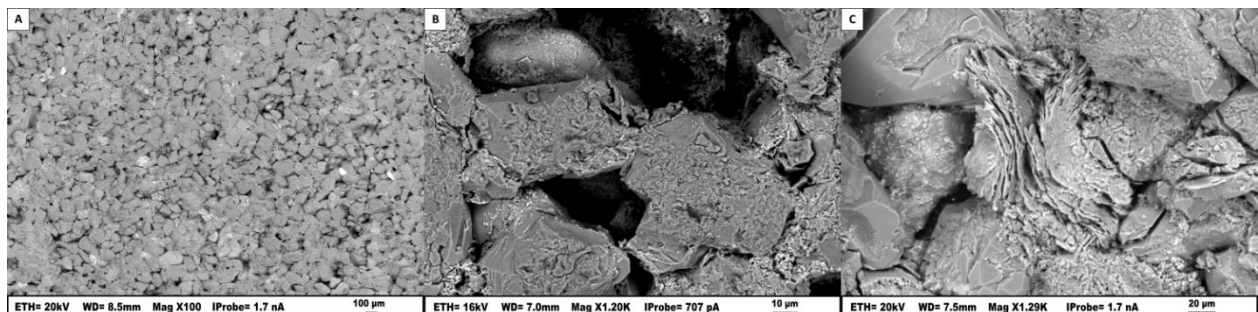


Figure 5.37 Images MEB de BE-1.

A) Image ER de la surface de BE-1 et des pores intergranulaires ; B) Image ER des pores de BE-1 avec des grains de quartz joints par un ciment siliceux ; C) Image ER de feuilles de kaolinite et de quartz avec des faces polyédriques et brisées.

Les images des carottes légèrement attaquées (BE-0) montrent une porosité intergranulaire plus marquée due à la lixiviation acide qui a dissous le ciment argileux et certains minéraux (Figure 5.38.A). Il en va de même pour les feuilles de kaolinite, qui sont plus délaminiées. Certains grains de quartz présentent des motifs de dissolution et des morceaux cassés (Figure 5.38.B). Les images ER montrent une variation de densité moins importante que pour BE-1.

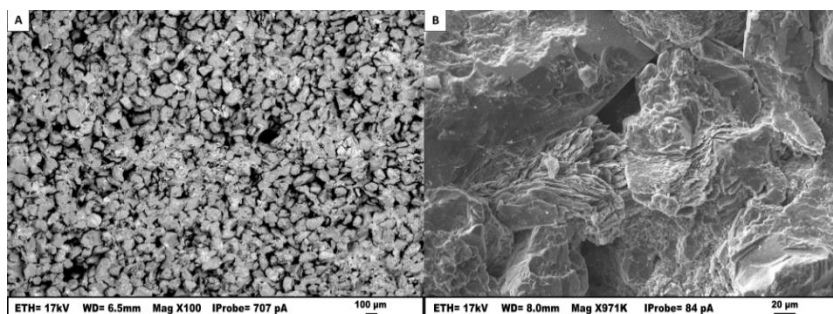


Figure 5.38 Images MEB de BE-0.

A) Image ER de la surface de BE-0 et des pores intergranulaires ; B) Image ES des pores de BE-0 avec des grains de quartz à faces polyédriques et brisées ainsi que des feuilles de kaolinite.

Dans les images MEB de Berea après réaction (BE-2), la porosité globale semble être presque la même que pour BE-1, à l'exception de certains grains de quartz qui ont été délaminiés, exposant la porosité intergranulaire (Figure 5.39.A). A plus fort grossissement, on observe un schéma de dissolution avec altération de l'argile et quelques faces polyédriques et morceaux de quartz brisés qui pourraient également être hérités des processus de polissage ou de dissolution (Figure 5.39.B).

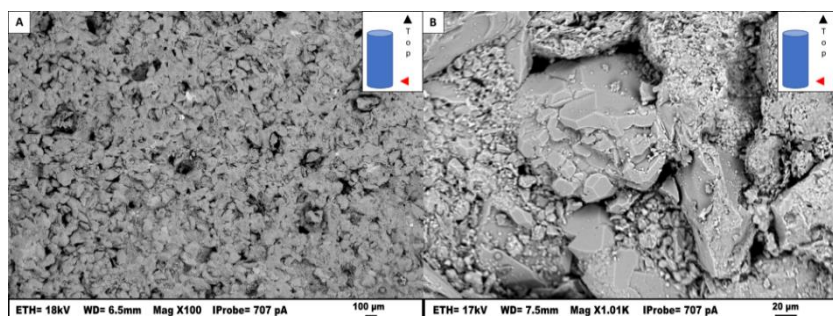


Figure 5.39 Images MEB de BE-2.

A) Image ER de la surface de BE-2 et des pores intergranulaires ; B) Image ER des pores de BE-2 avec des grains de quartz à faces polyédriques et brisées et de l'argile altérée.

Les précipités du grès de Berea présentent des particules de différentes tailles avec des bords angulaires ou lisses (Figure 5.40.A). La microphotographie à plus fort grossissement montre des agrégats multicomposants avec une fonction de variation de densité interne du minéral concerné (Figure 5.40.B). Ces agrégats présentent une composition variée de microfeuillets, de nodules

ou même de microcristaux en forme d'aiguilles sans orientation de croissance préférentielle (Figure 5.40.C). Les lectures SDE indiquent la présence d'une large composition chimique avec du magnésium, du calcium, du fer, du chrome, de l'aluminium, du silicium et du potassium.

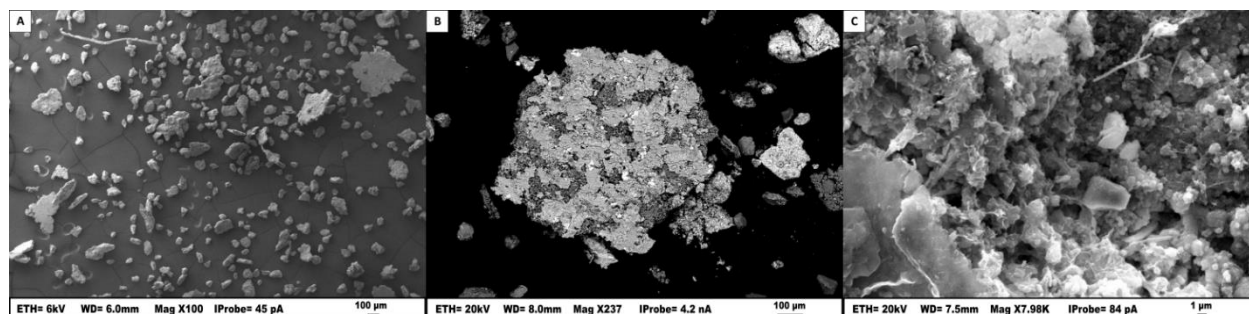


Figure 5.40 Images MEB des précipités BE.

A) Image ES de précipités BE ; B) Image ER d'un agrégat d'argile ; C) Image ES d'argile et de microcristaux de calcite à l'intérieur d'un agrégat d'argile.

5.3.5 Synthèse sur l'évolution des roches dans système CO₂-Saumure-Roche

❖ Calcaires

Les observations sur les calcaire Indiana et Carthage montrent des variations différentes de perméabilité et de porosité au contact du CO₂, bien que leur composition minéralogique et chimique déterminé à l'aide des analyses des ions majeurs, micro-FRX et DRX soient similaires (Figure 5.10 ; Figure 5.11 ; Tableau 5.4 ; Tableau 5.5). Les seuls paramètres qui différencient de façon notable les deux lithologies sont la porosité et la perméabilité initiale. Les calcaires Indiana et Carthage semblent montrer des diminutions relatives de porosité ainsi qu'une faible diminution de la perméabilité seulement pour le calcaire Indiana.

Le calcaire Indiana est un grainstone bioclastique avec une porosité de taille variable (du micromètre au millimètre) et un ciment sparitique dominant (Figure 5.16.A.B). Ce calcaire est marqué par la présence d'allochèmes comme les fossiles (gastéropodes, crinoïdes), ooïdes et péloïdes. Le calcaire Carthage, quant à lui, est un packstone bien trié, riche en fossiles (Figure 5.21.A), de composition majoritaire en calcite mais avec une porosité très faible.

Dans le calcaire d'Indiana, les observations au MEB montrent des bords lisses et des surfaces distinctes entre les allochèmes et le ciment calcique, avec peu de microporosités, ce qui contraste avec les carottes légèrement attaquées à l'acide et réagies qui présentent des microporosités plus marquées au niveau des allochèmes (Figure 5.18; Figure 5.19). Après réaction en réacteur, la dissolution au centre des allochèmes est observable en microscopie optique (Figure 5.16.D)

ainsi que des altérations des bords des pores. Le calcaire de Carthage, quant à lui, présente une surface homogène avec une porosité presque nulle dans l'échantillon non réagi (Figure 5.22.A), ce qui ne change pas significativement dans l'échantillon après test (Figure 5.24.A). En revanche nous pouvons observer des micro-calcites à très petite échelle (Figure 5.24.C) à la différence des échantillons attaqués à l'acide qui présentent des surfaces lisses sur les images MEB (Figure 5.22). Nous notons après interaction avec la saumure saturée en CO_2 , que des précipités de calcite secondaire se forment dans le fond du réacteur pour les deux calcaires (Figure 5.19.B; Figure 5.20; Figure 5.24.C; Figure 5.25). Les zones de dissolution localisées dans les allochèmes favorisent la recristallisation de la calcite dans le calcaire Indiana, menant à une redistribution de la porosité. Parfois, de petits cristaux de calcite de tailles variables comblent les vides créés par la dissolution initiale, réduisant faiblement la perméabilité comme indiqué par les mesures de perméabilité (Figure 5.9) dans le cas du calcaire Indiana. L'absence de variations de perméabilité dans le cas de Carthage semble indiquer que cette lithologie n'est pas concernée par ce cas de figure.

Ces observations sont en accord avec la modification du réseau poreux en raison de la dissolution majoritaire de la calcite (Berrezueta et al., 2017). Nous remarquons également la présence de précipités incorporant de la silice (Figure 5.20; Figure 5.25) pour les deux calcaires sont doute issus de l'altération des réactifs silicatés présents dans la composition initiale de la roche, qui réagissent rapidement au contact du CO_2 , aussi infime soit elle (Izgec et al., 2007; Khather et al., 2017).

❖ Dolomies

Les dolomies Silurian et Wisconsin testées dans cette étude possèdent des compositions minéralogiques et chimiques différentes estimées à l'aide des analyses des ions majeurs, micro-FRX et DRX (Figure 5.12 ; Figure 5.13 ; Tableau 5.4 ; Tableau 5.5). Tandis que la composition de l'échantillon Silurian est composé majoritairement de dolomie (99%) avec un faible pourcentage de quartz (1%), l'échantillon Wisconsin possède une importante part de quartz (18%) et un faible pourcentage de feldspath potassique. Les deux dolomies montrent des diminutions relatives de porosité ainsi qu'une diminution de la perméabilité dans le cas de Silurian tandis que la perméabilité initiale de Wisconsin ne présente aucun changement.

La dolomie Silurian présente une texture cristalline avec une porosité allant de quelques micromètres à plus de 100 μm au microscope optique. La dolomie Wisconsin, plus hétérogène, intègre du quartz et du feldspath dans une matrice de dolomite cristalline avec peu de porosité.

Les altérations post-réaction pour la dolomie Silurian se traduisent par des bords incurvés et des rhomboèdres altérés au microscope optique (Figure 5.26) et des précipités au sein des pores visible au MEB. Dans la dolomie Wisconsin, la structure cristalline de la dolomite est bien visible au MEB, avec une morphologie rhomboédrique dans les pores et une faible variation de densité dans la matrice, révélant une texture cristalline homogène (Figure 5.32). Après réaction, les dolomies Silurian et Wisconsin présentent des schémas de dissolution le long des plans cristallins de la dolomite et des fosses de dissolution sur les surfaces des rhomboèdres en accord avec les observations dans la littérature (Figure 5.34.C; Figure 5.29.B; Annexe 6) (Wang et al., 2021; Zhu, Wei, Li, et al., 2023).

La précipitation de minéraux secondaires est principalement observée sous forme de dolomite recristallisée dans les pores (Figure 5.29). Les zones de dissolution partielles dans la dolomie créent des conditions propices à la précipitation de nouveaux cristaux de dolomite, bien que de taille réduite. Dans le cas de la dolomie Silurian, la recristallisation tend à raffermir la matrice poreuse, réduisant l'extension de la porosité créée par la dissolution acide initiale (Figure 5.29).

❖ Grès

Le grès Berea proposé dans cette étude possède une composition minéralogique et chimique estimée à l'aide des analyses en ions majeurs, micro-FRX et DRX (Figure 5.14 ; Tableau 5.4 ;Tableau 5.5). L'échantillon affiche une diminution de porosité et une faible décroissance de la perméabilité.

Il s'agit d'un grès mal trié avec une porosité intergranulaire marquée. En microscopie optique et au MEB, les grains de quartz bien définis sont cimentés par la silice et certains minéraux argileux comme la kaolinite ou la calcite (Figure 5.36).

L'altération se manifeste, par la dissolution des minéraux argileux et carbonatés, et la formation de schémas de dissolution sur les grains de quartz (Figure 5.39). Les grains de quartz présentent des faces polyédriques avec quelques signes de dissolution du ciment. Après réaction, une altération de l'argile est visible avec des grains de quartz délamérés, augmentant la porosité intergranulaire (Figure 5.39) en accord avec la littérature (Al-Yaseri et al., 2017; Canal et al., 2013; Shiraki & Dunn, 2000). Le test avec le grès montre une formation secondaire de minéraux argileux, tels que l'illite ou la kaolinite, souvent à la suite de la dissolution des grains de feldspath.

Dans le cas du grès de Berea, des précipités d'argiles (Annexe 7) peuvent apparaître après l'altération chimique des grains ou de la matrice, contribuant parfois à réduire la perméabilité en

comblant les espaces intergranulaires. Des études antérieures ont montré une modification de la perméabilité et/ou de la porosité des roches gréseuses après l'injection de CO₂ en raison de la dissolution et de la migration de l'argile ainsi que des minéraux carbonatés qui compose les grès (Farquhar et al., 2015; Fischer et al., 2010).

❖ Ensemble des lithologies

La porosité de l'ensemble des carottes de roche testées dans les mêmes conditions a diminué avec une faible voire pas de diminution des valeurs de perméabilité dans certains cas. Les observations au MEB quant à elles montrent des variations notables dans les lithologies Indiana, Silurian et Berea tandis qu'elles se font plus ténues dans le cas des lithologies Carthage et Wisconsin.

La porosité initiale joue un rôle crucial dans l'ampleur et l'étendue des réactions chimiques se produisant au sein des pores des roches. Une porosité élevée offrirait une surface réactive plus grande, permettant une interaction plus étendue entre la saumure et les minéraux de la roche (Yasuda et al., 2013). Cela facilite l'accès des fluides aux minéraux réactifs, accélérant ainsi les processus de dissolution et de précipitation. Une étude montre que les réactions de dissolution/précipitation dans les carbonates entraîne des modifications variables de la géométrie du réseau poreux à long terme par l'élargissement ou l'obstruction des pores de la roche (Wang et al., 2021). Cela aboutit à des variations de porosité et de perméabilité différentes après test en fonction des lithologies et des conditions impliquées (Azin et al., 2015; Berrezueta et al., 2017).

Cette étude montre une tendance avec des variations de perméabilité légèrement plus prononcées et des indices d'altération plus visibles en fonction de la porosité et de la perméabilité initiale, comme établi dans l'étude de Gaus (2010). Elle indique que la porosité initiale affecte également la dynamique des réactions de précipitation minérale, pouvant entraîner une modification des propriétés mécaniques de la roche et une réduction progressive de la porosité au fil du temps. Dans le cas de la lithologie Berea, la littérature stipule que la porosité de grès, en conditions statiques, montre des signes de dissolution et un élargissement de la porosité en accord avec les observations de cette étude (Al-Yaseri et al., 2017; Bertier et al., 2006). Elle mentionne également une compaction et une cimentation ou bien la migration de particules dans les pores pouvant justifier la diminution de porosité et de perméabilité que nous constatons dans les mesures avant et après réaction, bien que nous ne les observons pas au microscope (Olu-Ojo, 2020; Wang et al., 2023).

Le MEB met en évidence des réponses différentes à la dissolution et aux attaques acides entre ces trois lithologies. Les calcaires présentent principalement des schémas de dissolution des allochèmes et une augmentation de la microporosité, tandis que les dolomies montrent des altérations cristallines le long des plans de clivage, et un élargissement des pores, et le grès de Berea expose des altérations des argiles et des carbonates ainsi qu'une porosité intergranulaire visible accrue. La formation de minéraux secondaires et de précipités au sein des différentes lithologies varie en fonction de la composition chimique et des réactions au contact avec des fluides réactifs.

En conclusion, chaque lithologie présente des minéraux secondaires spécifiques formés en réponse aux altérations chimiques. Le calcaire tend à former des précipités de calcite, la dolomie développe des minéraux secondaires magnésiens, et le grès voit ses minéraux carbonatés être dissous avec les argiles.

Ces observations mettent en lumière les différences fondamentales dans la composition et les altérations de chaque type de roche en fonction de leur réaction dans le système triphasique CO₂-Roche-Saumure.

5.4 Analyses isotopiques et leur apport méthodologique

5.4.1 Cartes élémentaires et choix des lithologies

Pour l'étude des isotopes agglomérés des carbonates, des cartes élémentaires FRX ont été utilisées pour cibler les échantillons à analyser par micro-forage, mais aussi comme complément aux analyses DRX en termes de distribution élémentaire et d'hétérogénéité au sein des échantillons (Tableau 5.5). De plus, la précision moyenne de la DRX pour la présence de certaines phases minérales est de 5%. Par conséquent, certaines phases minérales détectées jusqu'à 1% pourraient se situer dans cette marge d'erreur. Alors que certaines études récentes se concentrent sur l'amélioration de la μ -FRX pour l'analyse quantitative de la cartographie (Garreoet et al., 2015; Kaskes et al., 2021), nous nous concentrons sur l'hétérogénéité de l'échantillon afin d'identifier d'éventuelles phases carbonatées distinctes précipitées à différents moments sous des conditions physico-chimiques variées ou encore des contaminants qui nuiraient à l'analyse. Des cartes élémentaires quantitatives sont présentées pour les éléments chimiques dont les concentrations sont les plus élevées dans toutes les lithologies, y compris celles constituant les carbonates d'intérêt, ainsi que pour le soufre, qui peut interférer avec les

analyses des isotopes agglomérés du CO₂. Des cartes élémentaires qualitatives sont utilisées pour déterminer l'hétérogénéité de l'échantillon pour les éléments traces restants.

Tableau 5.5 Éléments quantitatifs de la cartographie FRX normalisés en %wt pour chaque carte de carotte après les essais.

Élément	Composé	IN-10-2 (wt.%)	CA-10-2 (wt.%)	SI-10-2 (wt%)	WI-10-2 (wt.%)	BE-10-2 (wt.%)
Calcium	CaO	96,8	97,4	61,3	38,5	0,6
Magnésium	MgO	0,6	0,4	35,0	22,0	0,1
Silice	SiO ₂	1,3	1,0	1,2	35,2	91,6
Aluminium	Al ₂ O ₃	0,3	0,5	0,3	2,1	4,7
Souffre	SO ₃	0,2	0,2	0,6	0,1	0,0
Fer	Fe ₂ O ₃	0,4	0,3	1,3	0,2	1,1
Potassium	K ₂ O	0,0	0,1	0,0	1,4	1,6
Sodium	Na ₂ O	0,3	0,2	0,1	0,0	0,3
Chlore	Cl	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0

❖ Calcaire Indiana

L'analyse quantitative par μ -FRX a été effectuée sur la surface de la section radiale épaisse (cf. Figure 4.10) et montre une composition relativement homogène avec 96,8% wt de Ca, 1,3%wt de Si et des traces (0,6% et moins) de Mg, Al, S, Fe, K, Na, et Cl (Tableau 5.5). Les cartes μ -FRX pour les éléments les plus abondants (+ Fer et soufre) montrent une distribution relativement homogène des éléments chimiques dans le calcaire de l'Indiana avec seulement des quantités mineures de Si et Fe apparemment distribuées au hasard dans l'échantillon (Figure 5.41). Très peu de soufre est détecté sur la carte FRX.

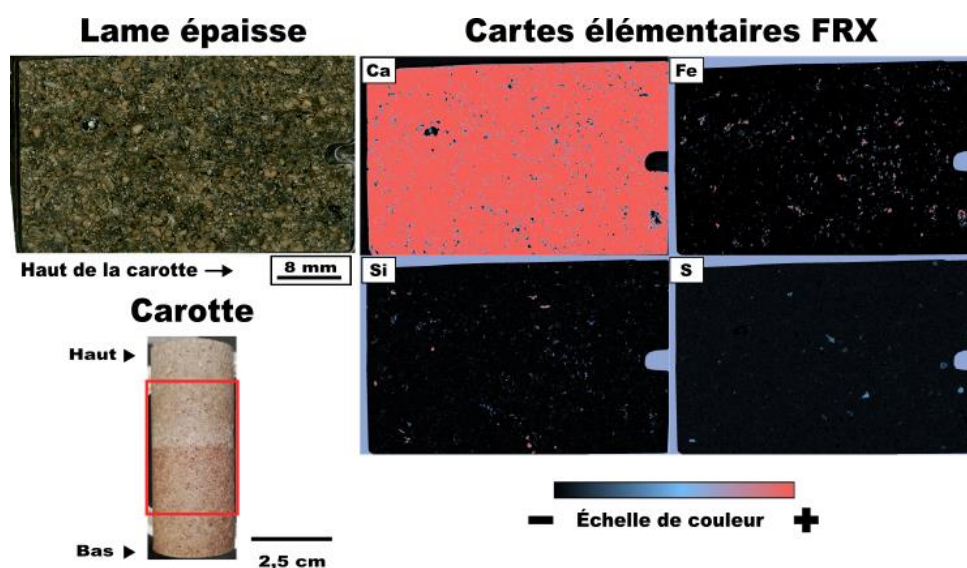


Figure 5.41 Cartes μ -FRX des éléments Ca, Fe, Si et S.

L'échelle des couleurs relatives s'applique à chaque carte FRX, du noir (valeur RGB = 0) au rouge (valeur RGB = 255) qui correspondent respectivement au pixel avec l'amplitude de pic la plus faible et la plus élevée de cet élément sur la carte.

Pour les éléments traces (Al, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na et Ti), les cartes μ -FRX (Figure 5.42) illustrent les faibles niveaux d'Al, Cl, Na, K et Ti, parfois sous la limite de détection. Un modèle de distribution distinctif est observé pour Cu et Mn et semble localement corrélé dans l'espace.

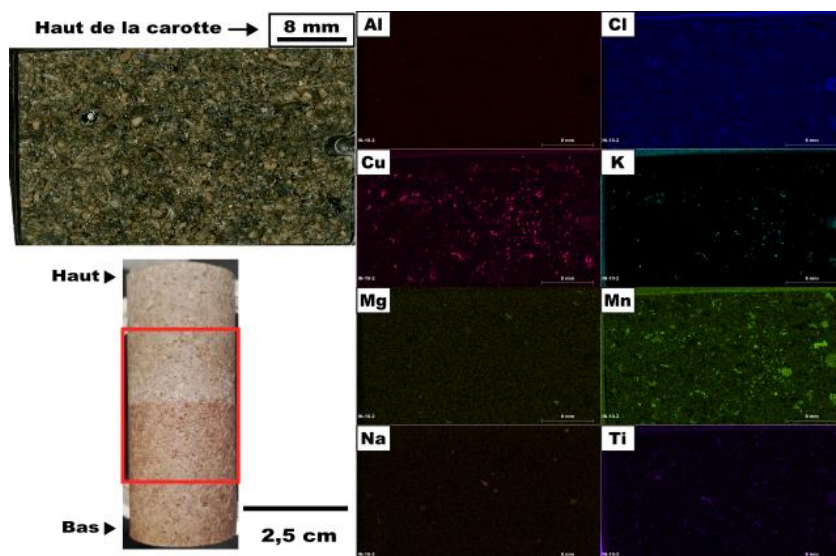


Figure 5.42 Cartes μ -FRX des éléments traces. Aucune normalisation n'a été appliquée sur les cartes d'éléments traces. Les cartes indiquent la présence des éléments mais l'échelle de couleur ne représente pas la concentration élémentaire.

Les carbonates ciblés pour l'analyse des isotopes agglomérés du CO₂ sont uniformément répartis et omniprésents dans l'échantillon. De plus, les éléments interférents potentiels tels que le soufre sont présents en quantités minimales et peuvent facilement être évités lors du micro-échantillonnage avec Micro-drill. Ces critères en plus des indices de réactivités présentés dans la partie précédente font de cette lithologie un bon candidat pour l'analyse des isotopes agglomérés des carbonates.

❖ Calcaire Carthage

L'analyse quantitative par μ -FRX a été effectuée sur la surface de la section radiale épaisse (cf.) et montre une composition relativement homogène avec 97,4 % wt de Ca, 1 % de Si et des traces (0,5 % et moins) de Mg, Al, S, Fe, K, Na et Cl (Tableau 5.5).

Les cartes μ -FRX pour les éléments les plus abondants (+ Fer et soufre) montrent une distribution relativement homogène des éléments chimiques dans le calcaire de Carthage avec seulement des quantités mineures de Si et Fe apparemment distribuées au hasard dans l'échantillon (Figure 5.43). Peu de soufre est détecté sur la carte FRX.

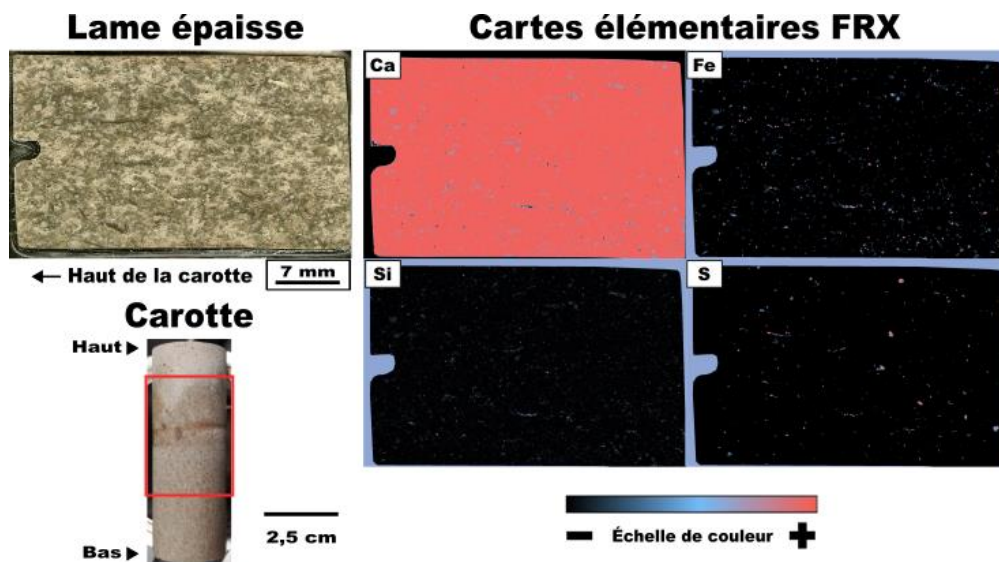


Figure 5.43 Cartes μ -FRX des éléments Ca, Fe, Si et S.

L'échelle de couleurs relative s'applique à chaque carte FRX, du noir (valeur RGB = 0) au rouge (valeur RGB = 255) qui correspondent respectivement au pixel avec l'amplitude de pic la plus faible et la plus élevée de cet élément sur la carte.

Pour les éléments traces (Al, Cl, Na, Mg, Mn et K), les cartes μ -FRX (Figure 5.44) illustrent les faibles niveaux, parfois sous la limite de détection, de tous les éléments chimiques, à l'exception de Mn où un modèle légèrement distinctif est observé, mais cela reste difficile à interpréter.

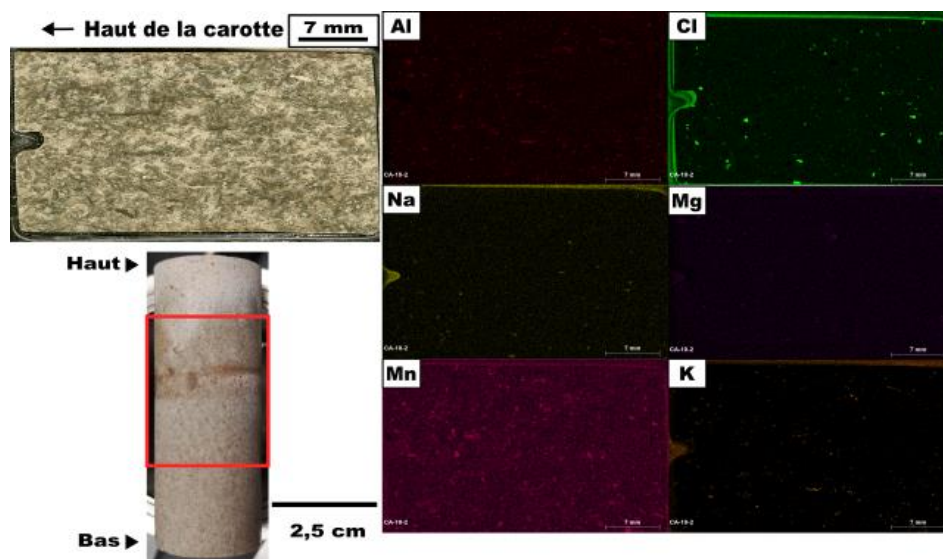


Figure 5.44 Cartes μ -FRX des éléments traces. Aucune normalisation n'a été appliquée sur les cartes d'éléments traces. Les cartes indiquent la présence des éléments mais l'échelle de couleur ne représente pas la concentration élémentaire.

Les carbonates utilisés pour l'analyse des isotopes agglomérés du CO_2 sont uniformément répartis et omniprésents dans l'échantillon. De plus, les éléments interférents potentiels tels que le soufre sont présents en quantités minimales et peuvent être facilement évités lors du micro-échantillonnage avec Micro-drill. Néanmoins, la faible réactivité de cette lithologie, observée dans la partie précédente, font que cette lithologie ne semble pas correspondre comme candidat pour l'analyse des isotopes agglomérés des carbonates.

❖ Dolomie Silurien

L'analyse quantitative par μ -FRX a été réalisée sur la surface de la section radiale épaisse (cf. Figure 4.10) et montre une composition relativement homogène avec 61,3 % wt de Ca, 35 % wt de Mg (rapport 2:1 de Ca et Mg), 1,2 % de Si, 1,3 % de Fe et des traces (0,6 % et moins) pour S, Al, K, Na et Cl (Tableau 5.5).

Les cartes μ -FRX pour les éléments les plus abondants (+ Fer et soufre) montrent une distribution relativement homogène des éléments chimiques dans la dolomie Silurien avec seulement des quantités mineures de Si et Fe apparemment distribuées au hasard dans l'échantillon (Figure 5.45). Quelques zones des cartes élémentaires du fer et du soufre sont corrélées indiquant la présence potentielle de sulfures de fer.

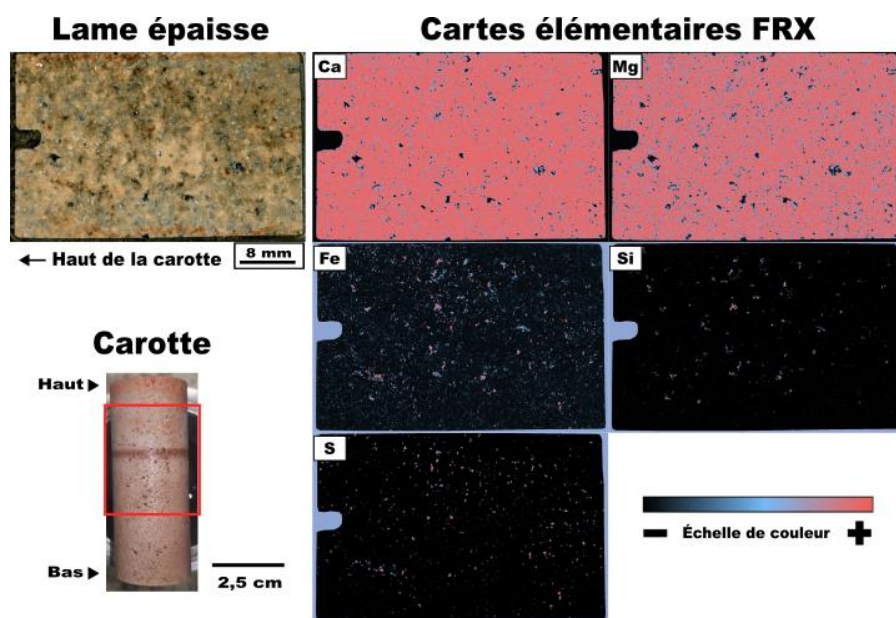


Figure 5.45 Cartes μ -FRX des éléments Ca, Mg, Fe, Si et S.

L'échelle de couleur relative s'applique à chaque carte FRX, du noir (valeur RGB = 0) au rouge (valeur RGB = 255) qui correspondent respectivement au pixel avec l'amplitude de pic la plus faible et la plus élevée de cet élément sur la carte.

Pour les éléments traces (Al, Cl, Cu, Na, Mn et K), les cartes μ -FRX (Figure 5.46) illustrent les faibles niveaux, parfois sous la limite de détection, de tous les éléments chimiques. Un modèle de distribution distinctif est observé pour Cu et Mn, qui semble être localement corrélé dans l'espace.

Les carbonates utilisés pour l'analyse des isotopes agglomérés du CO_2 sont uniformément répartis dans l'échantillon. De plus, les éléments interférents potentiels tels que le soufre sont présents en quantités minimales et peuvent être facilement évités lors du micro-échantillonnage avec Micro-drill. Ces critères, en plus des indices de réactivités présentés dans la partie précédente, font de cette lithologie un bon candidat pour l'analyse des isotopes agglomérés des carbonates.

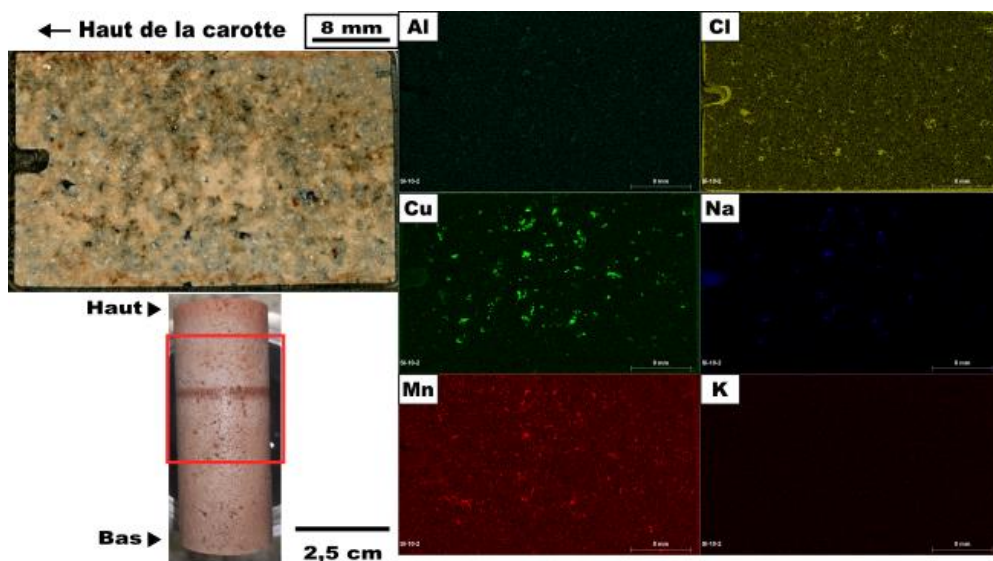


Figure 5.46 Cartes μ -FRX des éléments traces. Aucune normalisation n'a été appliquée sur les cartes d'éléments traces. Les cartes indiquent la présence des éléments mais l'échelle de couleur ne représente pas la concentration élémentaire.

❖ Dolomie Wisconsin

L'analyse quantitative par μ -FRX a été réalisée sur la surface de la section radiale épaisse (cf. Figure 4.10) et montre une composition relativement homogène avec 38,5 % wt de Ca, 22 % wt de Mg (rapport 2:1 de Ca et Mg), 35,2 % wt de Si, 2,1 % wt d'Al, 1,4 % wt de K et des traces (0,2 % et moins) de Fe, S, Al, Na et Cl (Tableau 5.5).

Les cartes μ -FRX révèlent une distribution hétérogène des éléments chimiques dans la dolomie du Wisconsin, avec de grandes quantités de silicium localisées dans les veines contenant du fer dans l'échantillon (Figure 5.47). Peu ou pas de soufre est détecté sur la carte FRX. Le magnésium, le calcium et le soufre sont anti-corrélés avec le silicium et le fer.

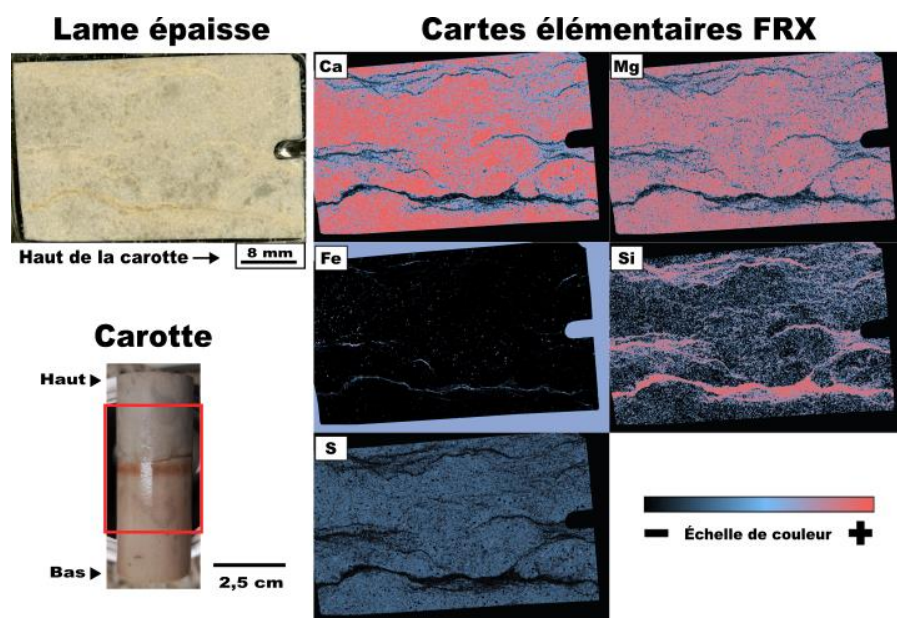


Figure 5.47 Cartes μ -FRX des éléments Ca, Mg, Fe, Si et S.

L'échelle de couleurs relative s'applique à chaque carte FRX, du noir (valeur RGB = 0) au rouge (valeur RGB = 255) qui correspondent respectivement au pixel avec l'amplitude de pic la plus faible et la plus élevée de cet élément sur la carte.

Les cartes μ -FRX (Figure 5.48) ont montré de faibles niveaux d'éléments traces (Al, Cl, K, Na et Ti), parfois sous la limite de détection. Al, K, Na et Ti ont été localisés dans les veines en même temps que Fe et Si, montrant une forte corrélation dans le schéma de distribution.

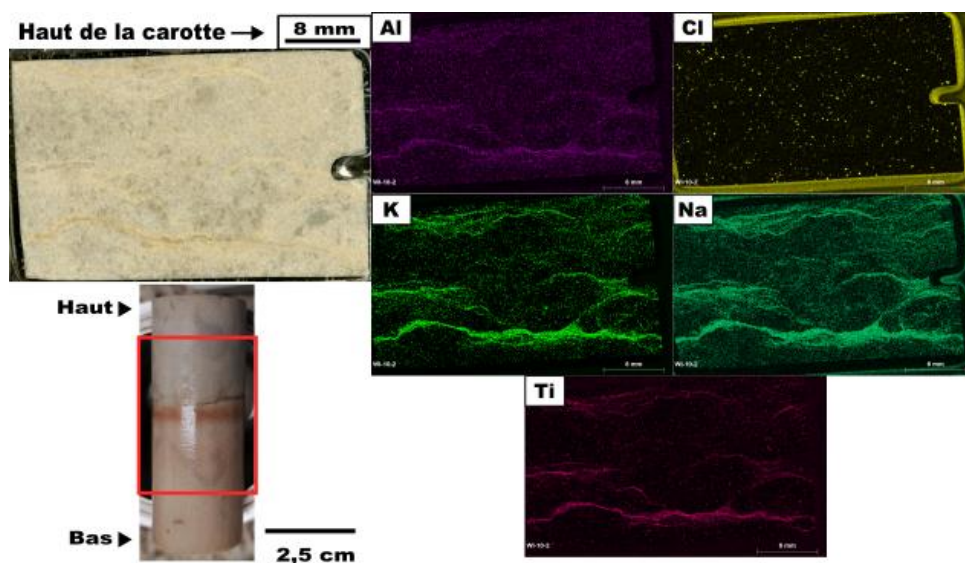


Figure 5.48 Cartes μ -FRX des éléments traces.

Aucune normalisation n'a été appliquée sur les cartes d'éléments traces. Les cartes indiquent la présence des éléments mais l'échelle de couleur ne représente pas la concentration élémentaire.

Les carbonates utilisés pour l'analyse des isotopes agglomérés du CO₂ sont répartis hors des veines de quartz dans l'échantillon et les éléments interférents potentiels tels que le soufre sont présents en quantités minimales. Cependant, la roche étant très hétérogène, il est difficile d'éviter les éléments non carbonatés ou sources d'interférences lors du micro-échantillonnage même entre les veines de quartz. Ces critères et les indices de réactivités présentés dans la partie précédente font que cette lithologie n'est pas un candidat adéquat pour l'analyse des isotopes agglomérés des carbonates.

❖ Grès Berea

L'analyse quantitative par μ -FRX a été réalisée sur la surface de la section radiale épaisse (cf. Figure 4.10) et montre une composition relativement homogène avec 91,6 % wt de Si, 4,7 % wt d'Al, 1,6 % de K, 1,1 % de Fe et des traces (0,6 % et moins) de Mg, S, Ca, K, Na, et Cl (Tableau 5.5).

Les cartes μ -FRX pour les éléments les plus abondants (+Calcium, Fer et Soufre) montrent une distribution relativement homogène des éléments chimiques dans le grès de Berea avec un peu d'Al et des quantités mineures de K et de Fe apparemment distribuées au hasard dans l'échantillon (Figure 5.49). Peu de soufre est détecté sur la carte FRX.

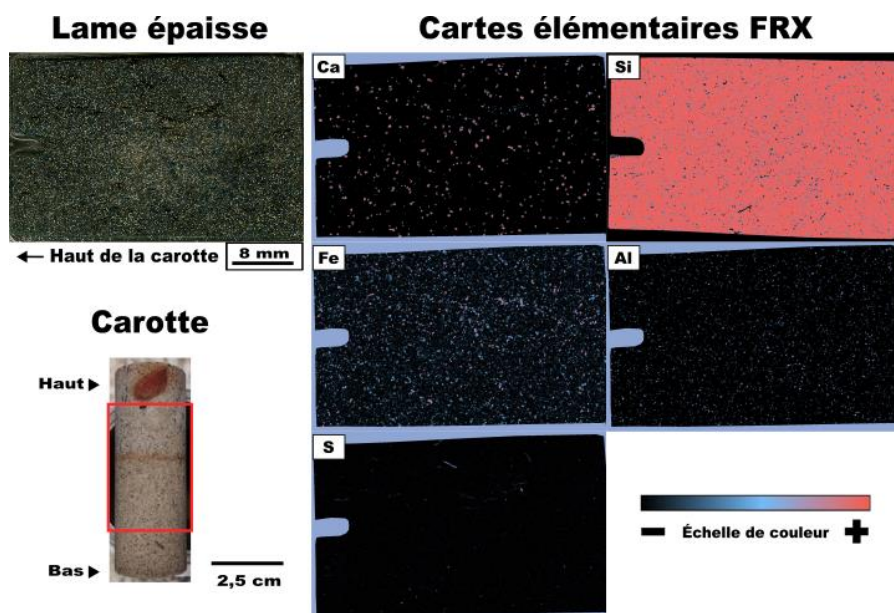


Figure 5.49 Cartes μ -FRX des éléments Ca, Si, Fe, Al et S.

L'échelle de couleur relative s'applique à chaque carte FRX, du noir (valeur RGB = 0) au rouge (valeur RGB = 255) qui correspondent respectivement au pixel avec l'amplitude de pic la plus faible et la plus élevée de cet élément sur la carte.

Pour les éléments traces (Ti, Cl, Na, Mn et K), les cartes μ -FRX (Figure 5.50) illustrent les faibles niveaux de tous les éléments chimiques. Aucun schéma de distribution ne peut être observé, car la distribution des différents éléments semble dispersée dans l'échantillon et reste donc difficile à interpréter.

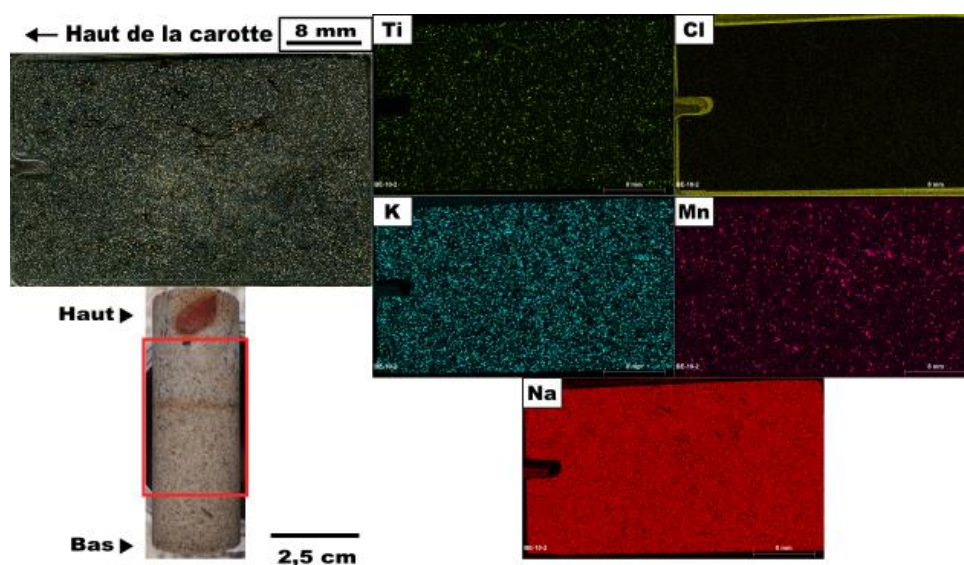


Figure 5.50 Cartes μ -FRX des éléments traces. Aucune normalisation n'a été appliquée sur les cartes d'éléments traces. Les cartes indiquent la présence des éléments mais l'échelle de couleur ne représente pas la concentration élémentaire.

Les carbonates utilisés pour l'analyse des isotopes agglomérés du CO_2 sont dispersés dans l'échantillon et en très faible quantité compte tenu de la composition silicatée du grès. En outre, la quantité de carbonates est insuffisante et est difficilement prélevable lors du micro-échantillonnage avec Micro-drill. Pour cette raison, cette lithologie n'est pas un candidat viable pour les analyses isotopiques agglomérés des carbonates.

5.4.2 Isotopes agglomérés des carbonates

L'usage de la géochimie isotopique est courant en géologie dans le cadre de la reconstitution des processus géologique (détermination des sources, datation, processus physique et chimique) (Fantle & Higgins, 2014; Garcia et al., 2012; Gras et al., 2017; Guo & Eiler, 2007; Haeri-Ardakani et al., 2012; Higgins et al., 2018).

Dans ce cadre, une approche plus récente, l'analyse des isotopes agglomérés, a été explorée pour mieux comprendre les environnements liés au stockage géologique du CO₂. L'étude de Holdsworth et al. (2024) sur la reconstruction des températures et l'origine de la minéralisation du CO₂ est la première faisant usage des analyses des isotopes agglomérés des carbonates pour les CSC. Cependant, cette étude se base sur un contexte et une lithologie différente de notre étude. En effet, le projet Carbfix, basé en Islande, consiste à l'injection de CO₂/H₂S dans une lithologie basaltique à des fins de carbonatation minérale. Les premières injections de CO₂ datant de 2012, l'étude d'Holdsworth possède déjà des évidences de formation de carbonates sur lesquelles se baser, en réponse au projet d'injection (Matter et al., 2016; Pogge von Strandmann et al., 2019; Snæbjörnsdóttir et al., 2017). Cette étude tente de vérifier si la géochimie des isotopes agglomérés peut être utilisée comme outil en laboratoire permettant de déterminer une influence post-expérience sur les carottes de roches sédimentaires (carbonates, grès), et de retracer les processus physico-chimiques impliqués.

Deux des cinq lithologies (calcaire Indiana et dolomie Silurian) candidates ont été retenues pour les analyses des isotopes agglomérés des carbonates, sur la base des données de caractérisation des solides et des analyses micro-XRF. Les autres ont été écartées en raison d'une absence de variation de perméabilité, d'une répartition peu favorable des carbonates ou d'une hétérogénéité trop importante.

Pour interpréter les analyses des isotopes agglomérés sur ces deux lithologies, une étude de leur contexte de formation et de l'histoire géologique a été effectuée. Les résultats de Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ sont interprétés et comparés aux différents processus géologiques impliqués avant test pour discerner si les signatures isotopiques sont modifiées à la suite des expériences en réacteur.

❖ Calcaire Indiana

Le calcaire Indiana provient des calcaires oolithiques de Bedford dans l'Indiana. Il est aussi connu sous le nom de formation de Salem (Patton & Carr, 1982). Le calcaire Indiana s'est déposé dans des eaux marines chaudes, claires et peu profondes. Les températures étaient suffisamment chaudes pour abriter une abondante faune d'invertébrés et suffisamment claires pour n'avoir produit presque aucune argile, ni aucun autre sédiment inorganique. De plus, la faible profondeur de dépôt a permis à l'action des vagues et aux courants marins de brasser les plus grandes unités bioclastiques. L'orientation bimodale du litage croisé suggère que ces sables marins se sont déplacés d'avant en arrière sur une pente inclinée en réponse aux courants de marée de flux et de reflux (Patton & Carr, 1982).

L'étude isotopique faite dans Dodd et al. (1993) qui nous sert de référence, a été effectuée sur le complexe de bancs de Salem au niveau de la carrière de Dark Hollow, situé à côté de la carrière de Bedford d'où provient l'échantillon. Elle recense des signatures isotopiques allant de +2,5 à +3,3‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) et de -3,4 à -5,1‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ (VPDB) (Dodd et al., 1993). Les signatures isotopiques de l'oxygène mesurées sur des fossiles du Mississippien indiquent une température de l'eau de formation entre 19 et 35°C (Grossman & Joachimski, 2022). Dans la région de Bedford, une étude basée sur des mesures dans des inclusions fluides au sein de sphalérites, relate une stylolithisation au niveau de la couche de Salem s'étant produite à une pression de 292 bars et 108°C. Ces conditions seraient en accord avec un gradient géothermique de 32,5°C/km du bassin des Appalaches et produirait les températures mesurées pour une pression hydrostatique correspondant à une profondeur d'enfouissement de 2,7km (Ambers, 2001).

Les valeurs de Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ pour le calcaire Indiana ont été compilées avec leur températures associées en tenant compte des écarts types et des erreurs standards correspondants. (Tableau 5.6)

Tableau 5.6 Valeurs de Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ pour le calcaire Indiana avec leur écart types ainsi que les températures de formation des échantillons associés établis selon la relation T- Δ_{47} de la calcite (Fosu et al., 2023) (I-CDES = InterCarb - Carbon Dioxide Equilibration Scale; ES=Erreur Standard; ET=Écart type).

Échantillon	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB (ET)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB (ET)	Δ_{47} (‰) I-CDES	Δ_{47} (‰) I-CDES (ET)	Δ_{47} (‰) I-CDES (ES)	T(Δ_{47}) (°C)	T(°C) (ES)
IN-1	2,9	0,1	− 3,9	0,1	0,559	0,026	0,006	37	2
IN-2	2,9	0,2	− 4	0,3	0,573	0,035	0,009	32	3
IN-3	2,9	0,1	− 3,6	0,3	0,591	0,027	0,008	26	3
IN-4	3	0,2	− 3,9	0,5	0,565	0,030	0,009	35	3
IN-5	3	0,1	− 3,9	0,2	0,561	0,045	0,013	37	5
IN-6	3	0,2	− 4,1	0,4	0,549	0,049	0,013	41	5
IN-7	3	0,1	− 3,9	0,2	0,573	0,028	0,009	32	3
IN-8	2,9	0,1	− 4,3	0,2	0,558	0,024	0,007	38	3
IN-9	2,9	0,1	− 4,1	0,2	0,558	0,024	0,008	38	3
IN-10	3	0,1	− 4	0,2	0,557	0,032	0,009	38	3
IN-11	3	0,1	− 4,1	0,2	0,589	0,030	0,009	27	3

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ varient de $-3,6\text{‰}$ à $-4,3\text{‰}$ et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ varient de $+2,9\text{‰}$ à $+3\text{‰}$. Les valeurs de Δ_{47} varient de $0,549\text{‰}$ à $0,591\text{‰}$ pour des températures associées de 26 à 41°C. L'ensemble des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du Δ_{47} sont similaires dans la marge d'erreur analytique excepté pour le Δ_{47} des échantillons IN-3 et IN-11 correspondant aux échantillons prélevés dans le centre haut de la carotte (Figure 5.51.A.C). De même, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont similaires dans la marge d'erreur à l'exception le $\delta^{18}\text{O}$ de IN-3. Nous observons également que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur le calcaire Indiana sont comprises dans les gammes de valeurs issues de l'étude de Dodd et al. (1993) (Figure 5.51.B).

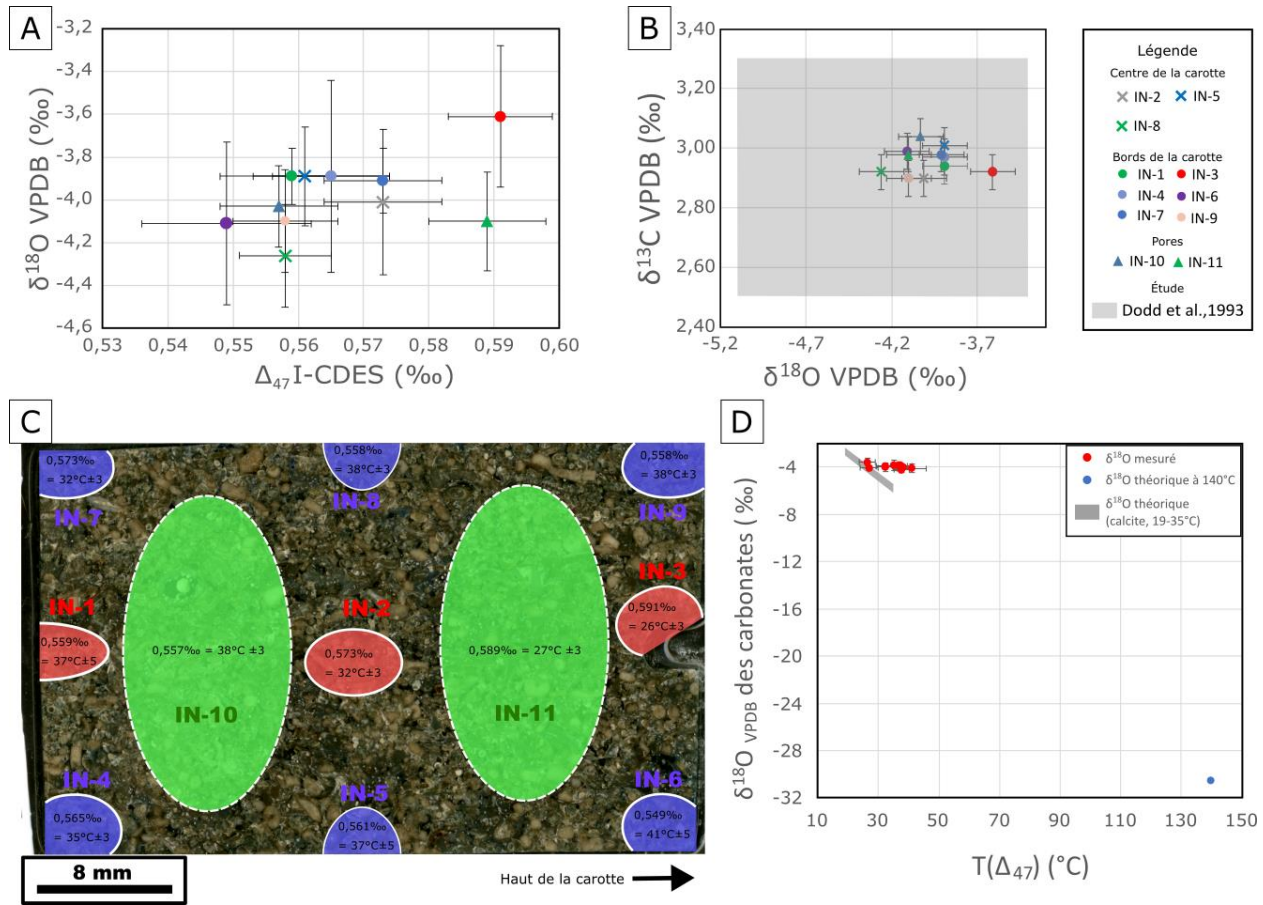


Figure 5.51 Jeu de données isotopiques pour le calcaire Indiana.

A) Diagramme Δ_{47} - $\delta^{18}\text{O}$; B) Diagramme $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$, la zone grise correspond aux valeurs isotopiques de l'étude de Dodd et al. (1993); C) Carte des zones d'échantillonnage avec les valeurs Δ_{47} et les températures de formations des carbonates associées pour le calcaire Indiana; D) Diagramme de $\delta^{18}\text{O}$ - $T(\Delta_{47})$, les données en rouge correspondent aux valeurs mesurées, la donnée bleue, à la valeur théorique des carbonates formés durant l'expérience et les données grises aux valeurs théoriques associées aux températures des eaux de formation du Mississippien. Les valeurs théoriques du $\delta^{18}\text{O}$ pour la calcite formée au Mississippien sont calculées selon l'équation de Kim and O'Neil (1997) avec un $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau Mississippien}}$ (VSMOW) de $-1,5\text{‰}$ à $-0,8\text{‰}$ pour des températures de 19-35°C (Grossman & Joachimski, 2022). La valeur théorique du $\delta^{18}\text{O}$ pour la calcite formée au cours de l'expérience à 140°C est calculée selon la même équation avec un $\delta^{18}\text{O}_{\text{eau contemporaine}}$ (VSMOW) de $-11,87\text{‰}$ correspondant à l'eau de la saumure utilisée en laboratoire (Bhuiyan et al., 2023).

Les $T(\Delta_{47})$ du calcaire Indiana vont de 26°C à 41°C et présentent donc un écart de 99°C à 114°C par rapport à la température de l'expérience (140°C) (Figure 5.51.D).

Pour la lithologie Indiana, les $T(\Delta_{47})$ de formation des carbonates sont en parti dans la gamme de température de l'eau de mer du Mississippien (19 – 35°C) (Figure 5.51.D). Les températures ayant une marge d'erreur de 2 à 5 °C, on peut dire que les échantillons à l'exception de IN-6 (41°C), ont sans doute préservé une composition isotopique proche de la composition initiale de formation. Cette hypothèse est confortée par une composition bulk $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, des échantillons

analysés, comprise dans celle énoncées par Dodd et al. (1993) ainsi que celle présentée dans l'étude de Mii et al. (1999)

D'après les simulations expérimentales de réorganisation à l'état solide (Passey & Henkes, 2012), les températures seuils pouvant provoquer la réorganisation à l'état solide sont d'environ 100°C sur des périodes de 10^6 à 10^8 ans pour la calcite (Stolper & Eiler, 2015). Dans notre étude, l'hypothèse d'une réorganisation solide au cours de l'expérience est impossible dans la mesure où la température de 140°C n'a été maintenue que pendant 7 jours. En revanche, il est possible qu'une faible réorganisation solide des carbonates antérieure à notre expérience ait eu lieu. Un mélange de phase pourrait être également impliqué dans la mesure où la formation du complexe de bancs de Salem est constituée de composants relativement hétérogènes (bioclastes, ciment sparitique, micrite) qui peuvent également expliquer les légères différences de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ entre les échantillons. Certaines de ces phases s'étant potentiellement formées lors de la diagénèse ou durant l'expérience à des températures plus élevées, elles pourraient modifier le Δ_{47} de l'échantillon concerné.

❖ **Dolomie Silurian**

La dolomie Silurian provient du complexe récifal de Thornton en bordure du bassin du Michigan. Elle est connue comme la formation Guelph en Ontario. La région de formation des dolomies Guelph était inondée par des mers chaudes et peu profondes au cours du Silurien. La formation de Guelph est dominée par des carbonates de plateforme et récifaux développés sur une rampe à faible pendage. La croissance latérale et verticale progressive du complexe banc récifal a fini par former une barrière presque continue et a entraîné la transformation du bassin du Michigan en un bassin d'évaporation isolé, caractérisé pendant la majeure partie du Silurien restant, par des dépôts cycliques d'évaporite-carbonate (Coniglio et al., 2003; Haeri-Ardakani et al., 2012).

Les études faites sur cette formation indiquent une dolomitisation complète de la matrice initiale au cours de la diagénèse (remplacement à 95% par de la dolomie) entre le dépôt et la discordance au début du Dévonien moyen. Des données d'isotopes stables suggèrent une dolomitisation par une eau souterraine composée d'eau de mer et d'eau douce (McGovney, 1988). À la période Silurienne, l'eau de mer de formation des carbonates était de $33 \pm 7^\circ\text{C}$ (Grossman & Joachimski, 2022). La couche sédimentaire dont est issu l'échantillon aurait subi une recristallisation des carbonates jusqu'à une profondeur de 2km (Coniglio et al., 2003) et le bassin du Michigan aurait un gradient géothermique de 25-30°C/km (Cercione, 1984).

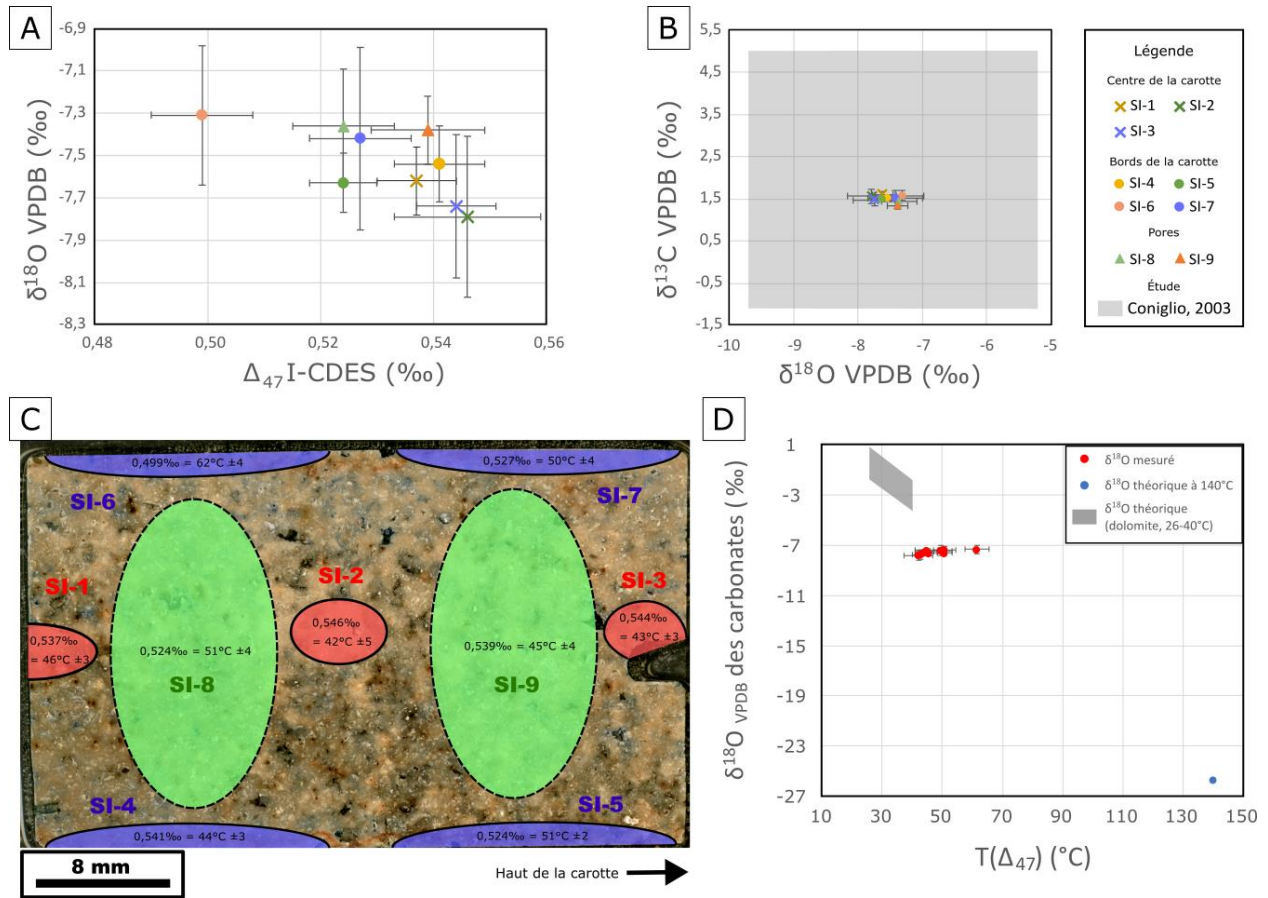
Les valeurs isotopiques retrouvées dans l'étude de Coniglio et al. (2003) sont situées respectivement entre -1.1 et $+5\text{‰}$ (PDB) pour le $\delta^{13}\text{C}$ et entre -5.2 et -9.7‰ (PDB) pour le $\delta^{18}\text{O}$. Ces gammes de valeurs isotopiques semblent montrer une tendance de diminution du $\delta^{18}\text{O}$ de la plateforme au bas de la pente du bassin. Ces variations seraient interprétées comme étant liées à une différence d'enfouissement et de température en allant vers le centre du bassin (Coniglio et al., 2003).

Les valeurs de Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ pour la dolomie Silurian ont été compilées avec leurs températures associées en tenant compte des écarts types et des erreurs standards correspondants. (Tableau 5.7)

Tableau 5.7 Valeurs de Δ_{47} , $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ pour la dolomie Silurian avec leur écart types ainsi que les températures de formation des échantillons associés établis selon la relation T- Δ_{47} (Équation 4.13) (I-CDES = InterCarb - Carbon Dioxide Equilibration Scale; ES=erreur standard; ET=Écart type).

Échantillon	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) VPDB (ET)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VPDB (ET)	Δ_{47} (‰) I-CDES	Δ_{47} (‰) I-CDES (ET)	Δ_{47} (‰) I-CDES (ES)	T(Δ_{47}) (°C)	T (°C) (ES)
SI-1	1,6	0,1	- 7,6	0,2	0,537	0,026	0,007	46	3
SI-2	1,6	0,2	- 7,8	0,4	0,546	0,048	0,013	42	5
SI-3	1,5	0,1	- 7,7	0,3	0,544	0,021	0,007	43	3
SI-4	1,5	0,1	- 7,5	0,2	0,541	0,031	0,008	44	3
SI-5	1,5	0,1	- 7,6	0,1	0,524	0,022	0,006	51	2
SI-6	1,6	0,1	- 7,3	0,3	0,499	0,032	0,009	62	4
SI-7	1,5	0,2	- 7,4	0,4	0,527	0,032	0,009	50	4
SI-8	1,4	0,1	- 7,4	0,3	0,524	0,031	0,009	51	4
SI-9	1,3	0,1	- 7,4	0,2	0,539	0,030	0,010	45	4

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ varient de $-7,3\text{‰}$ à $-7,8\text{‰}$ et les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ varient de $+1,3\text{‰}$ à $+1,6\text{‰}$. Les valeurs de Δ_{47} varient de $0,499\text{‰}$ à $0,546\text{‰}$ pour des températures associées de 42 à 62°C. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ en fonction du Δ_{47} présentent quelques écarts avec des marges d'erreur qui se chevauchent pour la plupart (Figure 5.52.A). On note une exception pour le Δ_{47} de l'échantillon SI-6 correspondant à l'échantillon prélevé sur le bord bas de la carotte dont la valeur est supérieure de 11°C par rapport à la seconde valeur mesurée (SI-5 et SI-8), qui est de 51°C (Figure 5.52.C). De même, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ forment un groupe de valeurs (Figure 5.52.B) bien qu'une grande partie des marges d'erreur ne se chevauchent pas.



Les $T(\Delta_{47})$ de la dolomie Silurienne vont de 42°C à 62°C et présentent donc un écart de 78°C à 98°C par rapport à la température de l'expérience (140°C). Par ailleurs, les températures de formation des carbonates sont en parti hors de la gamme de température de l'eau de mer du Silurien ($26\text{--}40^\circ\text{C}$) (Figure 5.52.D). Ces écarts de température suggèrent soit que l'expérience en réacteur a potentiellement modifié l'abondance de l'agglomération isotopique, soit qu'elles sont héritées d'autres processus s'étant produits entre la formation des carbonates et le passage de la carotte de roche dans le réacteur.

Une hypothèse est d'envisager les processus de réorganisation solide pour expliquer la hausse de température enregistrée. D'après les simulations expérimentales de réorganisation à l'état solide, la température seuil de réorganisation à l'état solide dans ce cas, est d'environ 150°C pour 10⁸ ans pour la dolomite (Lloyd et al., 2018). Cela signifie que la température seuil n'a pas été franchie pour la dolomite durant l'expérience donc une réorganisation solide au cours de cette étude est peu probable. Il en va de même pour une réorganisation solide durant l'enfouissement de la roche en raison du gradient géothermique. La température estimée (50-60°C) à la profondeur maximale d'enfouissement (2km) ne permet pas de dépasser la température seuil de réorganisation solide pour la dolomite.

D'autre part, le $T(\Delta_{47})$ de formation des carbonates est au moins 2-22°C plus élevées que la température maximale tropicale de l'eau de mer au Silurien (33 ± 7 °C). On sait que les processus de dolomitisation entre le moment de formation et le Dévonien sont en partie responsables de la modification des signatures isotopiques (Coniglio et al., 2003). On ne peut pas exclure non plus le mélange entre différentes phases diagenétique et notre expérience qui a pu donner un Δ_{47} de mélange différent du Δ_{47} primaire.

❖ **Conclusions sur les analyses des isotopes agglomérés des carbonates**

Dans cette étude, les données obtenues sur la chimie des saumures et des solides pour la caractérisation du système triphasique CO₂-saumure-roche sont complémentées avec des analyses sur les isotopes agglomérés des carbonates. Dans un premier temps, la faisabilité des analyses des isotopes agglomérés des carbonates sur les lithologies Indiana et Silurian a pu être évalué.

Pour les deux lithologies, les analyses ont permis de reconstruire certaines conditions diagenétiques. Cela a permis de conforter les théories avancées dans la littérature.

Il subsiste l'hypothèse que la mesure des isotopes agglomérés des carbonates de cette étude soit le résultat du mélange entre différentes phases carbonatés (primaires et néo-formées). Bien que l'échantillonnage soit relativement précis (à l'échelle microscopique et 3mg de matériel par échantillons) et que les signatures isotopiques bulk $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ n'indiquent pas de variations importantes, on ne peut pas exclure un mélange intra-échantillon des signatures isotopiques des carbonates à petite échelle. Cela signifie que notre étude ne permet pas de conclure sur l'efficacité des mesures d'isotopes agglomérés des carbonates pour retracer les effets de notre expérience dans un système triphasique (CO₂-saumure-roche).

6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les tests effectués, la méthode appliquée et les différentes techniques d'analyse offrent un aperçu global des réactions au sein du système triphasique CO₂-saumure-roche, en fonction des minéralogies impliquées (calcaires Indiana et Carthage, dolomies Silurian et Wisconsin, grès Berea). Les expériences en réacteur fermé, à 140 °C et 103,4 bar pendant 7 jours, ont permis de simuler les conditions post-injection typiques des réservoirs géologiques profonds. Elles ont mis en évidence des processus de dissolution et de précipitation à la suite de l'injection de CO₂ supercritique, traduits par des modifications des paramètres physico-chimiques et structuraux du système.

Ces transformations sont confirmées par des observations au microscope (optique et MEB), par l'augmentation des concentrations en carbone dissous (CID), ainsi que par les variations de pH, de conductivité et des concentrations ioniques en solution (Ca : 72,6–447,3 mg/L ; Mg : 32,7–115,8 mg/L ; Fe : 2,7–3,1 mg/L ; Si : 69,9–93,8 mg/L ; K : 16,5–180,8 mg/L ; S : 4–195,4 mg/L ; Na : 144–2687 mg/L). Les altérations restent toutefois à l'échelle microscopique, et ne reflètent pas encore les ordres de grandeur rencontrés lors de projets in situ à plus grande échelle. Des précipités secondaires (calcite, dolomite, argiles) ont été identifiés dans tous les systèmes, avec des intensités et des modalités variables selon la composition minéralogique initiale et la porosité de la roche.

Parmi les différents mécanismes de séquestration du CO₂, la solubilisation dans la saumure est bien observée à travers la baisse du pH et l'augmentation du carbone dissous. Elle est suivie de la dissolution des minéraux primaires (calcite, dolomie, silicates, feldspaths) et de la précipitation de phases secondaires, telles que des carbonates (calcite néoformée), des minéraux magnésiens, ou des argiles (illite, kaolinite). La porosité initiale des roches joue un rôle crucial dans ces processus, en facilitant ou limitant les échanges fluides-minéraux. Les tests révèlent une réactivité chimique différenciée selon la lithologie, fortement contrôlée par la composition minéralogique, la texture pétrographique et les propriétés pétrophysiques initiales.

Les résultats indiquent une réactivité plus importante pour les lithologies Indiana (calcaire grainstone bioclastique poreux) et Silurian (dolomie cristalline), qui présentent des variations nettes de porosité et des signes marqués d'altération. À l'inverse, le calcaire Carthage (packstone compact) et la dolomie Wisconsin (riche en quartz et feldspath) montrent des réponses plus modérées, avec peu de variation de perméabilité ou de porosité. Le grès de Berea, mal trié et

riche en argiles, révèle quant à lui une dissolution marquée des phases argileuses et carbonatées, suivie de précipitations secondaires pouvant localement obstruer les pores.

Le suivi de la pression dans le système fermé constitue un apport original de cette étude. Deux tendances ont été observées : (1) un plateau de pression atteint entre 2 et 3 jours pour les calcaires Indiana, Carthage et la dolomie Silurian, et (2) une augmentation continue jusqu'au 7^{ème} jour pour la dolomie Wisconsin et le grès Berea, en lien probable avec une composition minéralogique plus siliceuse. Ces évolutions sont influencées par la solubilisation du CO₂, les réactions minérales (dissolution/précipitation), et potentiellement par des phénomènes thermiques liés au gradient vertical dans le réacteur. Des chutes de pression sporadiques, observées également dans les tests sans roche, suggèrent l'influence de l'absorption chimique du CO₂ et des processus de précipitation sur la dynamique du système. Cela ouvre la voie à l'utilisation de la pression comme potentiel traceur indirect de l'avancement réactionnel en milieu fermé, bien qu'un travail supplémentaire soit nécessaire pour établir ce lien avec certitude.

Si certaines techniques d'analyse sont couramment utilisées pour caractériser les interactions dans un système fermé, l'application des isotopes agglomérés des carbonates (Δ_{47}) dans ce contexte constitue une innovation méthodologique. Les mesures isotopiques réalisées sur les lithologies Indiana et Silurian renseignent sur des processus postérieurs à la formation des lithologies étudiées, à condition qu'un historique détaillé des altérations post-genèse soit établi pour distinguer les effets de l'expérience des effets de l'histoire géologique. L'hypothèse d'un mélange entre phases carbonatées primaires et néoformées, à l'échelle microscopique, ne peut être exclue malgré un échantillonnage ciblé. Ainsi, bien que prometteuse, la méthode des isotopes agglomérés nécessite un protocole de séparation plus rigoureux pour distinguer les effets expérimentaux des signatures héritées.

L'ensemble des résultats obtenus permet ainsi de répondre aux objectifs initiaux de l'étude. D'une part, l'expérimentation en système fermé CO₂-saumure-roche a permis de reproduire à l'échelle du laboratoire les conditions d'un réservoir profond post-injection, et d'observer les principales réactions géochimiques associées (dissolution, précipitation, échanges ioniques). D'autre part, la comparaison inter-lithologique a permis de mettre en évidence l'influence de la composition minérale, de la porosité et de la perméabilité sur les cinétiques et mécanismes de réactivité. Enfin, l'application conjointe d'outils conventionnels (chimie de l'eau, microscopie, DRX) et innovants (isotopes agglomérés du CO₂) a permis de développer une méthode analytique robuste et transférable pour l'évaluation expérimentale du potentiel de stockage géologique du carbone.

En conclusion, cette étude démontre la pertinence d'un dispositif expérimental fermé pour simuler les conditions post-injection dans un contexte de séquestration géologique du CO₂. Elle met en lumière la variabilité des réponses géochimiques selon la nature lithologique, l'importance des propriétés pétrophysiques initiales, et le potentiel d'outils comme le suivi de la pression ou l'analyse isotopique pour évaluer la dynamique des réactions en réacteur. Malgré certaines limites liées à l'échelle expérimentale, elle constitue une base solide pour les futurs travaux en laboratoire et pour le développement d'outils d'évaluation de la réactivité des réservoirs à l'injection de CO₂.

Recommandations et perspectives

Plusieurs pistes d'amélioration peuvent être envisagées pour optimiser la reproductibilité, la précision et la portée des résultats obtenus. D'abord, la réalisation d'expériences supplémentaires avec des temps de réaction prolongés permettrait d'approcher un état d'équilibre, probablement non atteint pour certaines lithologies. Le ciblage plus précis de l'échantillonnage serait également à privilégier pour renforcer la représentativité des données et réduire les biais liés à l'hétérogénéité de la roche. Dans cette optique, des analyses isotopiques détaillées des roches avant expérimentation seraient nécessaires pour mieux comprendre la variabilité initiale, en effectuant plusieurs mesures à différents endroits d'un même échantillon.

L'intégration d'un système de prélèvement sans dépressurisation constituerait un avantage important, en limitant les perturbations liées aux fluctuations de pression. La mise en place de sondes intégrées pour des mesures en continu (pH, conductivité) permettrait également un suivi en temps réel, et donc une meilleure résolution temporelle des processus. Par ailleurs, l'usage d'un réacteur conçu avec des matériaux chimiquement inertes (ex. : doublure en téflon) réduirait les interactions indésirables entre les parois du réacteur et le système étudié, minimisant ainsi les contaminations croisées et améliorant la fiabilité des données.

Enfin, même si une modélisation numérique à l'aide de logiciels tels que PHREEQC ou TOUGHREACT n'a pas été entreprise ici, elle constituerait un outil complémentaire pertinent pour approfondir la compréhension des réactions géochimiques observées et de l'évolution des conditions en réacteur. Toutefois, la littérature actuelle fournit déjà un ensemble d'arguments et de résultats expérimentaux suffisants pour soutenir la discussion des processus analysés dans ce travail.

Ces recommandations visent à renforcer l'efficacité des protocoles expérimentaux et analytiques, et à affiner l'interprétation des données générées en contexte de séquestration du CO₂. En les

appliquant, il sera possible de mieux cerner les mécanismes en jeu dans un système fermé, et d'ouvrir la voie à des investigations plus poussées dans des conditions plus représentatives de la réalité terrain.

7 BIBLIOGRAPHIE

- Adisoemarta, P., Frailey, S. M., & Lawal, A. S. (2004). *Measurement of Z-factors for carbon dioxide sequestration*. American Institute of Chemical Engineers.
- Ahmat, K., Cheng, J., Yu, Y., Zhao, R., & Li, J. (2022). CO₂-Water-Rock Interactions in Carbonate Formations at the Tazhong Uplift, Tarim Basin, China. *Minerals*, 12(5).
- Ajayi, T., Gomes, J. S., & Bera, A. (2019). A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches. *Petroleum Science*, 16(5), 1028-1063.
- Al-Ghussain, L. (2019). Global warming: review on driving forces and mitigation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 38(1), 13-21.
- Al-Yaseri, A., Zhang, Y., Ghasemizarani, M., Sarmadivaleh, M., Lebedev, M., Roshan, H., & Iglauer, S. (2017). Permeability Evolution in Sandstone Due to CO₂ Injection. *Energy & Fuels*, 31(11), 12390-12398.
- Ambers, C. P. (2001). Evidence of elevated pressure and temperature during burial of the Salem Limestone in south-central Indiana, USA, and its implications for surprisingly deep burial. *Sedimentary Geology*, 143(3-4), 245-257.
- Arvidson, R. S., Ertan, I. E., Amonette, J. E., & Luttge, A. (2003). Variation in calcite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(9), 1623-1634.
- Audigane, P., Gaus, I., Czernichowski-Lauriol, I., Pruess, K., & Xu, T. (2007). Two-dimensional reactive transport modeling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea. *American Journal of Science*, 307, 974-1008.
- Azin, R., Mehrabi, N., Osfour, S., & Asgari, M. (2015). Experimental Study of CO₂ – Saline Aquifer-Carbonate Rock Interaction during CO₂ Sequestration. *Procedia Earth and Planetary Science*, 15, 413-420.
- 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. (2003). Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, 44(3), 277-289.
- Bachu, S. (2008). CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2), 254-273.
- Bachu, S., & Bennion, B. (2007). Effects of in-situ conditions on relative permeability characteristics of CO₂-brine systems. *Environmental Geology*, 54(8), 1707-1722.
- Bachu, S., Brydie, J., Hauck, T., Lakeman, B., Palombi, D., Stoakes, F., Wendte, J., Lawton, D., Darvish, M.-P., Hawkes, C., Chalaturnyk, R., Krawec, T., & Sawchuk, W. (2011). The Heartland Area Redwater CO₂ Storage Project (HARP): Results of Phase I site characterization. *Energy Procedia*, 4, 4559-4566.
- Bachu, S., Melnik, A., & Bistran, R. (2014). Approach to Evaluating the CO₂ Storage Capacity in Devonian Deep Saline Aquifers for Emissions from Oil Sands Operations in the Athabasca Area, Canada. *Energy Procedia*, 63, 5093-5102.

- Bashir, A., Ali, M., Patil, S., Aljawad, M. S., Mahmoud, M., Al-Shehri, D., Hoteit, H., & Kamal, M. S. (2024). Comprehensive review of CO₂ geological storage: Exploring principles, mechanisms, and prospects. *Earth-Science Reviews*, 249.
- Bateman, K., Turner, G., Pearce, J. M., Noy, D. J., Birchall, D., & Rochelle, C. A. (2006). Large-Scale Column Experiment: Study of CO₂, Porewater, Rock Reactions and Model Test Case. *Oil & Gas Science and Technology*, 60(1), 161-175.
- Benson, S. M., & Cole, D. R. (2008). CO₂ Sequestration in Deep Sedimentary Formations. *Elements*, 4(5), 325-331.
- Berrezueta, E., Kovacs, T., Herrera-Franco, G., Mora-Frank, C., Caicedo-Potosí, J., Carrion-Mero, P., & Carneiro, J. (2023). Laboratory studies on CO₂-brine-rock interaction: an analysis of research trends and current knowledge. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 123.
- Berrezueta, E., Kovacs, T., & Luquot, L. (2017). Qualitative and Quantitative Changes of Carbonate Rocks Exposed to SC CO₂ (Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain). *Applied Sciences*, 7(11).
- Bertier, P., Swennen, R., Laenen, B., Lagrou, D., & Dreesen, R. (2006). Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1-3), 10-14.
- Bhuiyan, S. A., Jameel, Y., Chartrand, M. M., St-Jean, G., Gibson, J., & Bataille, C. P. (2023). Spatial variations in tap water isotopes across Canada: Tracing water from precipitation to distribution and assess regional water resources. *PLoS Water*, 2(1), e0000068.
- Black, J. R., Carroll, S. A., & Haese, R. R. (2015). Rates of mineral dissolution under CO₂ storage conditions. *Chemical Geology*, 399, 134-144.
- Canada, E. e. C. c. (2023). *Rapport d'inventaire National 1990–2021 : Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada*.
- Canal, J., Delgado-Martín, J., Barrientos, V., Juncosa, R., Rodríguez-Cedrún, B., & Falcón-Suarez, I. (2014). Effect of supercritical CO₂ on the Corvio sandstone in a flow-thru triaxial experiment. In *Rock Engineering and Rock Mechanics: Structures in and on Rock Masses* (pp. 1357-1362).
- Canal, J., Delgado, J., Falcon, I., Yang, Q., Juncosa, R., & Barrientos, V. (2013). Injection of CO₂-saturated water through a siliceous sandstone plug from the Hontomin test site (Spain): experiment and modeling. *Environ Sci Technol*, 47(1), 159-167.
- Carter, J. L. (1968). New genera and species of Early Mississippian brachiopods from the Burlington Limestone. *Journal of Paleontology*, 1140-1152.
- Cercione, K. R. (1984). Thermal history of Michigan basin. *AAPG Bulletin*, 68(2), 130-136.
- Chahal, R. (2015). *Capteurs optiques en fibres de verre de chalcogénure dopées terres rares appliqués à la surveillance du stockage géologique de CO₂* Université de Rennes 1.
- Churcher, P. L., French, P. R., Shaw, J. C., & Schramm, L. L. (1991). *Rock Properties of Berea Sandstone, Baker Dolomite, and Indiana Limestone* SPE International Symposium on Oilfield Chemistry,
- Coniglio, M., Zheng, Q., & Carter, T. R. (2003). Dolomitization and recrystallization of middle Silurian reefs and platformal carbonates of the Guelph Formation, Michigan Basin, southwestern Ontario. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 51(2), 177-199.

- Coplen, T. B. (1988). Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 72(4), 293-297.
- Davies, A. J., & John, C. M. (2017). Reducing contamination parameters for clumped isotope analysis: The effect of lowering Porapak Q trap temperature to below -50 degrees C. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 31(16), 1313-1323.
- Dawson, G. K. W., Pearce, J. K., Biddle, D., & Golding, S. D. (2015). Experimental mineral dissolution in Berea Sandstone reacted with CO₂ or SO₂ -CO₂ in NaCl brine under CO₂ sequestration conditions. *Chemical Geology*, 399, 87-97.
- Defliese, W. F., & Lohmann, K. C. (2015). Non-linear mixing effects on mass-47 CO₂ clumped isotope thermometry: Patterns and implications. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29(9), 901-909.
- Diedro, F. (2009). *Influence de la variabilité pétrophysique et minéralogique des réservoirs géologiques sur le transfert réactif. Application au stockage du CO₂* Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Dodd, J., Thompson, T., & Petzold, D. (1993). *Anatomy of the Grainstone Shoal Facies of the Salem Limestone (Mississippian) of Southern Indiana:(a Preliminary Report)*. Indiana University.
- Dong, S., Subhas, A. V., Rollins, N. E., Naviaux, J. D., Adkins, J. F., & Berelson, W. M. (2018). A kinetic pressure effect on calcite dissolution in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 411-423.
- Dufresne, J.-L., & Treiner, J. (2011). L'effet de serre atmosphérique: plus subtil qu'on ne le croit! *La météorologie*, 2011(72), 31-41.
- Duong, C., Bower, C., Hume, K., Rock, L., & Tessarolo, S. (2019). Quest carbon capture and storage offset project: Findings and learnings from 1st reporting period. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 89, 65-75.
- Edger, R., Howard, C., Lem, M., Zigby, J., Pétrin-Desrosiers, C., Doyle, H., Kitching, G., Luo, O., Cohen, A., & Wu, K. (2020). Healthy recovery plan: for a safe and sustainable future. *Toronto (ON): Association Canadienne des médecins pour l'environnement*.
- Ehrenberg, S., Eberli, G., Keramati, M., & Moallemi, S. (2006). Porosity-permeability relationships in interlayered limestone-dolostone reservoirs. *AAPG Bulletin*, 90(1), 91-114.
- Eiler, J. M. (2007). "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3-4), 309-327.
- Eiler, J. M., & Schauble, E. (2004). 18O13C16O in Earth's atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23), 4767-4777.
- El-Maghraby, R. M., & Blunt, M. J. (2012). Residual CO₂ trapping in Indiana limestone. *Environ Sci Technol*, 47(1), 227-233.
- Energy, A. D. o. (2022). *Quest Carbon Capture and Storage Project ANNUAL SUMMARY REPORT*.
- Falcon-Suarez, I., Papageorgiou, G., Chadwick, A., North, L., Best, A. I., & Chapman, M. (2018). CO₂ -brine flow-through on an Utsira Sand core sample: Experimental and modelling. Implications for the Sleipner storage field. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 68, 236-246.

- Fantle, M. S., & Higgins, J. (2014). The effects of diagenesis and dolomitization on Ca and Mg isotopes in marine platform carbonates: Implications for the geochemical cycles of Ca and Mg. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142, 458-481.
- Farquhar, S. M., Pearce, J. K., Dawson, G. K. W., Golab, A., Sommacal, S., Kirste, D., Biddle, D., & Golding, S. D. (2015). A fresh approach to investigating CO₂ storage: Experimental CO₂–water–rock interactions in a low-salinity reservoir system. *Chemical Geology*, 399, 98-122.
- Fischer, S., Liebscher, A., & Wandrey, M. (2010). CO₂–brine–rock interaction — First results of long-term exposure experiments at in situ P–T conditions of the Ketzin CO₂ reservoir. *Geochemistry*, 70, 155-164.
- Fosu, B. R., Jautzy, J. J., Yong, W., & Secco, R. A. (2023). Introducing the “Franken-Kiel” Carbonate Device: First Application to $\Delta 47$ -T Calibrations of Calcite and Dolomite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 24(10).
- Gahn, F. J., & Kammer, T. W. (2002). The Cladid Crinoid *Barycrinus* from the Burlington Limestone (Early Osagean) and the Phylogenetics of Mississippian Botryocrinids. *Journal of Paleontology*, 76(1), 123-133.
- Garcia, B., Billiot, J. H., Rouchon, V., Mouronval, G., Lescanne, M., Lachet, V., & Aimard, N. (2012). A Geochemical Approach for Monitoring a CO₂ Pilot Site: Rousse, France. A Major gases, CO₂-Carbon Isotopes and Noble Gases Combined Approach. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 67(2), 341-353.
- Garrevoet, J., Vekemans, B., Bauters, S., Demey, A., & Vincze, L. (2015). Development and Applications of a Laboratory Micro X-ray Fluorescence (muXRF) Spectrometer Using Monochromatic Excitation for Quantitative Elemental Analysis. *Anal Chem*, 87(13), 6544-6552.
- Gaudette, H., Eades, J., & Grim, R. (1964). The nature of illite. *Clays and Clay Minerals*, 13, 33-48.
- Gaus, I. (2010). Role and impact of CO₂–rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 73-89.
- Gaus, I., Audigane, P., André, L., Lions, J., Jacquemet, N., Durst, P., Czernichowski-Lauriol, I., & Azaroual, M. (2008). Geochemical and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it? *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(4), 605-625.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E. A., Schrag, D., & Eiler, J. M. (2006). ¹³C–¹⁸O bonds in carbonate minerals: A new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(6), 1439-1456.
- Ghosh, P., & Brand, W. A. (2003). Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research. *International Journal of Mass Spectrometry*, 228(1), 1-33.
- Gras, A., Beaudoin, G., Molson, J., Plante, B., Bussière, B., Lemieux, J. M., & Dupont, P. P. (2017). Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 60, 10-23.
- Grgic, D. (2011). Influence of CO₂ on the long-term chemomechanical behavior of an oolitic limestone. *Journal of Geophysical Research*, 116(B7).
- Grossman, E. L., & Joachimski, M. M. (2022). Ocean temperatures through the Phanerozoic reassessed. *Scientific Reports*, 12(1), 8938.

- Gunter, W., Wiwehar, B., & Perkins, E. (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.
- Gunter, W. D., Longworth, H., & Innovates, A. (2013). *Overcoming the barriers to commercial CO₂-EOR in Alberta, Canada*. Alberta Innovates-Energy and Environment Solutions.
- Guo, W., & Eiler, J. M. (2007). Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(22), 5565-5575.
- Hackley, P. C., Parris, T. M., Eble, C. F., Greb, S. F., & Harris, D. C. (2021). Oil–source correlation studies in the shallow Berea Sandstone petroleum system, eastern Kentucky. *AAPG Bulletin*, 105(3), 517-542.
- Hadley, S. W., Erickson, D. J., Hernandez, J. L., Broniak, C. T., & Blasing, T. J. (2006). Responses of energy use to climate change: A climate modeling study. *Geophysical Research Letters*, 33(17).
- Haeri-Ardakani, O., Al-Aasm, I., & Coniglio, M. (2012). Fracture mineralization and fluid flow evolution: an example from Ordovician–Devonian carbonates, southwestern Ontario, Canada. *Geofluids*, 13(1), 1-20.
- Hangx, S., van der Linden, A., Marcelis, F., & Bauer, A. (2013). The effect of CO₂ on the mechanical properties of the Captain Sandstone: Geological storage of CO₂ at the Goldeneye field (UK). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 609-619.
- Hares, R., McCoy, S., & Layzell, D. B. (2022). *Review of Carbon-Dioxide Storage Potential in Western Canada: Blue Hydrogen Roadmap to 2050*. (2562-6264). (Transition Accelerator Reports, Issue.
- Hau, K. P., Brehme, M., Shokri, A. R., Malakooti, R., Nickel, E., Chalaturnyk, R. J., & Saar, M. O. (2024). Development of an Integrated Reservoir and Production System Modelling (IPSM) Workflow for simulating CO₂-Plume Geothermal (CPG) Systems at the Aquistore CCS Site.
- Hepple, R. P., & Benson, S. M. (2004). Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. *Environmental Geology*, 47(4), 576-585.
- Higgins, J. A., Blättler, C. L., Lundstrom, E. A., Santiago-Ramos, D. P., Akhtar, A. A., Crüger Ahm, A. S., Bialik, O., Holmden, C., Bradbury, H., Murray, S. T., & Swart, P. K. (2018). Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 220, 512-534.
- Holdsworth, C. M., John, C. M., Snæbjörnsdóttir, S. Ó., Johnson, G., Sigfússon, B., Leslie, R., Haszeldine, R. S., & Gilfillan, S. M. V. (2024). Reconstructing the temperature and origin of CO₂ mineralisation in CarbFix calcite using clumped, carbon and oxygen isotopes. *Applied Geochemistry*, 162.
- Höök, M., & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy Policy*, 52, 797-809.
- Huntington, K. W., Eiler, J. M., Affek, H. P., Guo, W., Bonifacie, M., Yeung, L. Y., Thiagarajan, N., Passey, B., Tripathi, A., Daeron, M., & Came, R. (2009). Methods and limitations of 'clumped' CO₂ isotope (Delta47) analysis by gas-source isotope ratio mass spectrometry. *J Mass Spectrom*, 44(9), 1318-1329.

- Huntington, K. W., & Lechler, A. R. (2015). Carbonate clumped isotope thermometry in continental tectonics. *Tectonophysics*, 647-648, 1-20.
- Huntington, K. W., & Petersen, S. V. (2023). Frontiers of Carbonate Clumped Isotope Thermometry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 51(1), 611-641.
- Institute, G. C. (2024). Global status of CCS 2024. Collaborating for a net-zero future. In.
- IPCC. (2018). *Global warming of 1.5° C: An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5° C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty*. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- IPCC. (2022). Synthesis report of the IPCC sixth assessment report (AR6). 85.
- Islam, A., Sun, A. Y., & Yang, C. (2016). Reactive Transport Modeling of the Enhancement of Density-Driven CO₂ Convective Mixing in Carbonate Aquifers and its Potential Implication on Geological Carbon Sequestration. *Sci Rep*, 6, 24768.
- Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., & Akin, S. (2007). CO₂ Injection into Saline Carbonate Aquifer Formations II: Comparison of Numerical Simulations to Experiments. *Transport in Porous Media*, 73(1), 57-74.
- Jacob, R., & Saylor, B. Z. (2016). CO₂ solubility in multi-component brines containing NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂ at 297 K and 1–14 MPa. *Chemical Geology*, 424, 86-95.
- Jautzy, J. J., Savard, M. M., Dhillon, R. S., Bernasconi, S. M., & Smirnov, A. (2020). Clumped isotope temperature calibration for calcite: Bridging theory and experimentation. *Geochemical Perspectives Letters*, 36-41.
- Ji, Y., Baud, P., & Vajdova, V. (2012). Characterization of Pore Geometry of Indiana Limestone in Relation to Mechanical Compaction. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 67(5), 777-786.
- Johns, T. C., Gregory, J. M., Ingram, W. J., Johnson, C. E., Jones, A., Lowe, J. A., Mitchell, J. F. B., Roberts, D. L., Sexton, D. M. H., Stevenson, D. S., Tett, S. F. B., & Woodage, M. J. (2003). Anthropogenic climate change for 1860 to 2100 simulated with the HadCM3 model under updated emissions scenarios. *Climate Dynamics*, 20(6), 583-612.
- Jung, J.-W., & Wan, J. (2012). Supercritical CO₂ and Ionic Strength Effects on Wettability of Silica Surfaces: Equilibrium Contact Angle Measurements. *Energy & Fuels*, 26(9), 6053-6059.
- Kalam, S., Olayiwola, T., Al-Rubaii, M. M., Amaechi, B. I., Jamal, M. S., & Awotunde, A. A. (2020). Carbon dioxide sequestration in underground formations: review of experimental, modeling, and field studies. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 11(1), 303-325.
- Kaskes, P., Déhais, T., de Graaff, S. J., Goderis, S., & Claeys, P. (2021). Micro-X-ray fluorescence (μXRF) analysis of proximal impactites: High-resolution element mapping, digital image analysis, and quantifications. In *Large Meteorite Impacts and Planetary Evolution VI* (pp. 171-206).
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., & Snow, M. G. (2003). Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, 18(7), 1065-1080.

- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., & Snow, M. G. (2005). Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology*, 217(3-4), 277-293.
- Khandoozi, S., Hazlett, R., & Fustic, M. (2023). A critical review of CO₂ mineral trapping in sedimentary reservoirs – from theory to application: Pertinent parameters, acceleration methods and evaluation workflow. *Earth-Science Reviews*, 244.
- Kharaka, Y. K., Cole, D. R., Thordsen, J. J., Kakouros, E., & Nance, H. S. (2006). Gas–water–rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 89(1-3), 183-186.
- Khather, M., Saeedi, A., Rezaee, R., Noble, R. R. P., & Gray, D. (2017). Experimental investigation of changes in petrophysical properties during CO₂ injection into dolomite-rich rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 59, 74-90.
- Kim, S.-T., & O'Neil, J. R. (1997). Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16), 3461-3475.
- Kitamura, K., Honda, H., Takaki, S., Nishihara, M., Christensen, K. T., & Mitani, Y. (2017). Experimental Study of Two-phase Fluid Flow in the Porous Sandstone by P-wave Velocity and Electrical Impedance Measurement. *Energy Procedia*, 114, 4948-4953.
- Kjøller, C., Weibel, R., Bateman, K., Laier, T., Nielsen, L. H., Frykman, P., & Springer, N. (2011). Geochemical impacts of CO₂ storage in saline aquifers with various mineralogy—Results from laboratory experiments and reactive geochemical modelling. *Energy Procedia*, 4, 4724-4731.
- Krevor, S. C. M., Pini, R., Zuo, L., & Benson, S. M. (2012). Relative permeability and trapping of CO₂ and water in sandstone rocks at reservoir conditions. *Water Resources Research*, 48(2).
- Lamb, W. F., Wiedmann, T., Pongratz, J., Andrew, R., Crippa, M., Olivier, J. G. J., Wiedenhofer, D., Mattioli, G., Khourdajie, A. A., House, J., Pachauri, S., Figueroa, M., Saheb, Y., Slade, R., Hubacek, K., Sun, L., Ribeiro, S. K., Khennas, S., de la Rue du Can, S., . . . Minx, J. (2021). A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental Research Letters*, 16(7).
- Larmagnat, S., Lavoie, D., Rajaobelison, M., & Raymond, J. (2019). Geothermal assessment of a conventional hydrocarbon reservoir in eastern Quebec: preliminary field and petrophysical data.
- Latif, W. M. S. M., Sabdullah, N. M., Aenun, S. N., & Bosamah, N. A. (2024). A review of global carbon capture and storage (CCS) and carbon capture, utilization, and storage (CCUS). E3S Web of Conferences,
- Lebedev, M., Zhang, Y., Sarmadivaleh, M., Barifcani, A., Al-Khdheewi, E., & Iglauer, S. (2017). Carbon geosequestration in limestone: Pore-scale dissolution and geomechanical weakening. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 66, 106-119.
- Lee, H., Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P., Trisos, C., Romero, J., Aldunce, P., & Barrett, K. (2023). *Climate change 2023: synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. The Australian National University.
- Li, S., Zhang, S., Xing, H., & Zou, Y. (2022). CO₂–brine–rock interactions altering the mineralogical, physical, and mechanical properties of carbonate-rich shale oil reservoirs. *Energy*, 256.

- Lin, H., Fujii, T., Takisawa, R., Takahashi, T., & Hashida, T. (2007). Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/rock minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2307-2315.
- Liu, B., Zhao, F., Xu, J., & Qi, Y. (2019). Experimental Investigation and Numerical Simulation of CO₂–Brine–Rock Interactions during CO₂ Sequestration in a Deep Saline Aquifer. *Sustainability*, 11(2).
- Liu, F., Lu, P., Griffith, C., Hedges, S. W., Soong, Y., Hellevang, H., & Zhu, C. (2012). CO₂–brine–caprock interaction: Reactivity experiments on Eau Claire shale and a review of relevant literature. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7, 153-167.
- Liu, Z., Deng, Z., Davis, S., & Ciais, P. (2023). Monitoring global carbon emissions in 2022. *Nat Rev Earth Environ*, 4(4), 205-206.
- Liu, Z., Yuan, D., & Dreybrodt, W. (2005). Comparative study of dissolution rate-determining mechanisms of limestone and dolomite. *Environmental Geology*, 49(2), 274-279.
- Lloyd, M. K., Ryb, U., & Eiler, J. M. (2018). Experimental calibration of clumped isotope reordering in dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 242, 1-20.
- Luczaj, J. A. (2006). Evidence against the Dorag (mixing-zone) model for dolomitization along the Wisconsin arch. A case for hydrothermal diagenesis. *AAPG Bulletin*, 90(11), 1719-1738.
- Luo, X., Ren, X., & Wang, S. (2019). Supercritical CO₂-water-shale interactions and their effects on element mobilization and shale pore structure during stimulation. *International Journal of Coal Geology*, 202, 109-127.
- Luo, Y., Gerten, D., Le Maire, G., Parton, W. J., Weng, E., Zhou, X., Keough, C., Beier, C., Ciais, P., Cramer, W., Dukes, J. S., Emmett, B., Hanson, P. J., Knapp, A., Linder, S., Nepstad, D. A. N., & Rustad, L. (2008). Modeled interactive effects of precipitation, temperature, and [CO₂] on ecosystem carbon and water dynamics in different climatic zones. *Global Change Biology*, 14(9), 1986-1999.
- Luquot, L., & Gouze, P. (2009). Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chemical Geology*, 265(1-2), 148-159.
- M, M., Simo, J., & K, B. (2001). Correlation of hydraulic conductivity with stratigraphy in a fractured-dolomite aquifer, northeastern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal*, 9(6), 570-583.
- Ma, J., Querci, L., Hattendorf, B., Saar, M. O., & Kong, X. Z. (2019). Toward a Spatiotemporal Understanding of Dolomite Dissolution in Sandstone by CO₂-Enriched Brine Circulation. *Environ Sci Technol*, 53(21), 12458-12466.
- Maljean-Dubois, S. (2020). Quelles perspectives pour la mise en œuvre de l'Accord de Paris? In.
- Markwart, C. (2023). *Clive D-3A Enhanced Oil Recovery Project - Annual report*.
- Maroto-Valer, L. a. (2011). Parameters affecting mineral trapping of CO₂ sequestration in brines.
- Matter, J. M., Stute, M., Snæbjörnsdóttir, S. Ó., Oelkers, E. H., Gislason, S. R., Aradóttir, E. S., Sigfusson, B., Gunnarsson, I., Sigurdardóttir, H., & Gunnlaugsson, E. (2016). Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. *Science*, 352(6291), 1312-1314.
- Matthews, H. D., Gillett, N. P., Stott, P. A., & Zickfeld, K. (2009). The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions. *Nature*, 459(7248), 829-832.

- McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., Ryan, J. N., & Ball, J. W. (2012). A new method of calculating electrical conductivity with applications to natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77, 369-382.
- McCrea, J. M. (1950). On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 849-857.
- McGovney, J. E. (1988). Thornton reef, Silurian, northeastern Illinois.
- Messabeb, H. (2017). *Caractérisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur des systèmes CO₂–eaux salées dans des conditions de hautes températures et hautes pressions* Pau].
- Messabeb, H., Contamine, F., Cézac, P., Serin, J. P., & Gaucher, E. C. (2016). Experimental Measurement of CO₂ Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61(10), 3573-3584.
- Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., & Meyer, L. (2005). *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Meunier, A., Velde, B., & Velde, B. (2004). *Illite: Origins, evolution and metamorphism*. Springer Science & Business Media.
- Mii, H.-s., Grossman, E. L., & Yancey, T. E. (1999). Carboniferous isotope stratigraphies of North America: Implications for Carboniferous paleoceanography and Mississippian glaciation. *Geological Society of America Bulletin*, 111(7), 960-973.
- Mito, S., Xue, Z., & Ohsumi, T. (2008). Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO₂ injection site, Japan. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(3), 309-318.
- Morse, J. W., & Arvidson, R. S. (2002). The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, 58(1-2), 51-84.
- Morse, J. W., & Berner, R. A. (1972). Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water; I, A kinetic origin for the lysocline. *American Journal of Science*, 272(9), 840-851.
- Munnecke, A., & Servais, T. (1996). Scanning electron microscopy of polished, slightly etched rock surfaces: a method to observe palynomorphs in situ. *Palynology*, 20(1), 163-176.
- Nomeli, M. A., Tilton, N., & Riaz, A. (2014). A new model for the density of saturated solutions of CO₂–H₂O–NaCl in saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 31, 192-204.
- Norby, R. J., & Luo, Y. (2004). Evaluating ecosystem responses to rising atmospheric CO₂ and global warming in a multi-factor world. *New Phytologist*, 162(2), 281-293.
- Oelkers, E. H., Gislason, S. R., & Matter, J. (2008). Mineral Carbonation of CO₂. *Elements*, 4(5), 333-337.
- Okamoto, I., Li, X., & Ohsumi, T. (2005). Effect of supercritical CO₂ as the organic solvent on cap rock sealing performance for underground storage. *Energy*, 30(11-12), 2344-2351.
- Okhovat, M. R., Hassani, K., Rostami, B., & Khosravi, M. (2020). Experimental studies of CO₂-brine-rock interaction effects on permeability alteration during CO₂-EOR. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(6), 2293-2301.
- Olu-Ojo, T. (2020). *Permeability Evolution in Sandstone and Carbonate after Fracture Induced by CO₂ Injection* Curtin University].

- Osmond, J. C. (1954). Dolomites in Silurian and Devonian of east-central Nevada. *AAPG Bulletin*, 38(9), 1911-1956.
- Paquette, J., & Reeder, R. J. (1995). Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace element incorporation in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(4), 735-749.
- Passey, B. H., & Henkes, G. A. (2012). Carbonate clumped isotope bond reordering and geospeedometry. *Earth and Planetary Science Letters*, 351-352, 223-236.
- Patton, J. B., & Carr, D. D. (1982). *The salem limestone in the indiana building-stone district* (0149-2470).
- Pearce, J. K., Dawson, G. K. W., Sommacal, S., & Golding, S. D. (2019). Experimental and Modelled Reactions of CO₂ and SO₂ with Core from a Low Salinity Aquifer Overlying a Target CO₂ Storage Complex. *Geosciences*, 9(12).
- Pearce, J. K., Golab, A., Dawson, G. K. W., Knuefing, L., Goodwin, C., & Golding, S. D. (2016). Mineralogical controls on porosity and water chemistry during O₂-SO₂-CO₂ reaction of CO₂ storage reservoir and cap-rock core. *Applied Geochemistry*, 75, 152-168.
- Peck, W. D., Bailey, T. P., Liu, G., Klenner, R. C. L., Gorecki, C. D., Ayash, S. C., Steadman, E. N., & Harju, J. A. (2014). Model development of the Aquistore CO₂ storage project. *Energy Procedia*, 63, 3723-3734.
- Peng, C., Crawshaw, J. P., Maitland, G. C., & Trusler, J. P. M. (2015). Kinetics of calcite dissolution in CO₂-saturated water at temperatures between (323 and 373) K and pressures up to 13.8 MPa. *Chemical Geology*, 403, 74-85.
- Peter, A., Yang, D., Eshiet, K. I.-I. I., & Sheng, Y. (2022). A Review of the Studies on CO₂-Brine-Rock Interaction in Geological Storage Process. *Geosciences*, 12(4).
- Petersen, S. V., Winkelstern, I. Z., Lohmann, K. C., & Meyer, K. W. (2016). The effects of Porapak trap temperature on delta(18)O, delta(13)C, and Delta47 values in preparing samples for clumped isotope analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 30(1), 199-208.
- Pimienta, L., Esteban, L., Sarout, J., Liu, K., Dautriat, J., Delle Piane, C., & Clennell, M. B. (2017). Supercritical CO₂ injection and residence time in fluid-saturated rocks: Evidence for calcite dissolution and effects on rock integrity. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 67, 31-48.
- Pogge von Strandmann, P. A. E., Burton, K. W., Snaebjornsdottir, S. O., Sigfusson, B., Aradottir, E. S., Gunnarsson, I., Alfredsson, H. A., Mesfin, K. G., Oelkers, E. H., & Gislason, S. R. (2019). Rapid CO₂ mineralisation into calcite at the CarbFix storage site quantified using calcium isotopes. *Nat Commun*, 10(1), 1983.
- Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., & Schott, J. (2005). Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology*, 217(3-4), 239-255.
- Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., Schott, J., & Castillo, A. (2009). Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 265(1-2), 20-32.
- Pokrovsky, O. S., & Schott, J. (1999). Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. II. kinetics and mechanism of magnesite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6), 881-897.

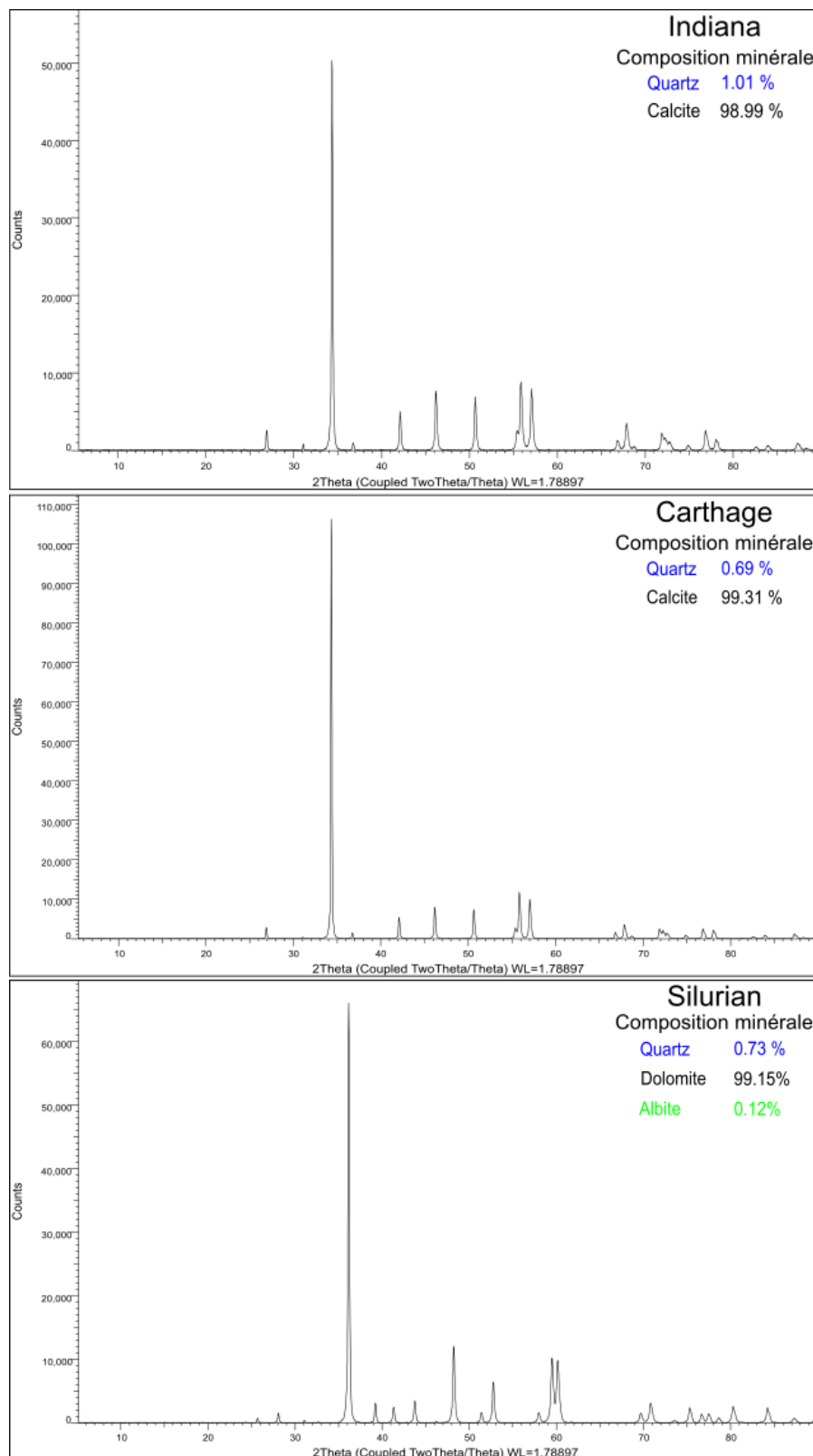
- Purser, B., Brown, A., & Aissaoui, D. (1994). Nature, origins and evolution of porosity in dolomites. *Dolomites: A volume in honour of Dolomieu*, 281-308.
- Regnault, O., Lagneau, V., Catalette, H., & Schneider, H. (2005). Étude expérimentale de la réactivité du CO₂ supercritique vis-à-vis de phases minérales pures. Implications pour la séquestration géologique de CO₂. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(15), 1331-1339.
- Reichle, D. (1999). Carbon sequestration research and development.
- Ren, B. (2018). Local capillary trapping in carbon sequestration: Parametric study and implications for leakage assessment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 78, 135-147.
- Rock, L., O'Brien, S., Tessarolo, S., Duer, J., Bacci, V. O., Hirst, B., Randell, D., Helmy, M., Blackmore, J., Duong, C., Halladay, A., Smith, N., Dixit, T., Kassam, S., & Yaychuk, M. (2017). The Quest CCS Project: 1st Year Review Post Start of Injection. *Energy Procedia*, 114, 5320-5328.
- Rosenbauer, R. J., Koksalan, T., & Palandri, J. L. (2005). Experimental investigation of CO₂–brine–rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15), 1581-1597.
- Saadatpoor, E., Bryant, S. L., & Sepehrnoori, K. (2010). New Trapping Mechanism in Carbon Sequestration. *Transport in Porous Media*, 82(1), 3-17.
- Sacuta, N., & Movahedzadeh, Z. (2024). Aquistore Third Well Project: Examining a CO₂-saturated aquifer in SE Saskatchewan, and How a New Observation Well Can Inform Projects about MMV and Public Engagement.
- Sage, B. H., & Lacey, W. N. (1955). *Some Properties of the Lighter Hydrocarbons, Hydrogen Sulfide, and Carbon Dioxide: Monograph on API Research Project 37*. American Petroleum Institute.
- Santos, H. S., Nguyen, H., Venâncio, F., Ramteke, D., Zevenhoven, R., & Kinnunen, P. (2023). Mechanisms of Mg carbonates precipitation and implications for CO₂ capture and utilization/storage. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 10(9), 2507-2546.
- Schlissel, D. (2021). Boundary Dam 3 Coal Plant Achieves Goal of Capturing 4 Million Metric Tons of CO₂ but Reaches the Goal Two Years Late. *Ohio Institute for Energy Economics & Financial Analysis*.
- Sharp, Z. (2017). Principles of stable isotope geochemistry.
- Shell, A. (2023). *SHELL CANADA LIMITED - Quest Carbon Capture and Storage Project - 2023 ANNUAL STATUS REPORT*.
- Shiraki, R., & Dunn, T. L. (2000). Experimental study on water–rock interactions during CO₂ flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Applied Geochemistry*, 15(3), 265-279.
- Smith, S. A., Sorensen, J. A., Steadman, E. N., & Harju, J. A. (2009). Acid gas injection and monitoring at the Zama oil field in Alberta, Canada: A case study in demonstration-scale carbon dioxide sequestration. *Energy Procedia*, 1(1), 1981-1988.
- Snæbjörnsdóttir, S. Ó., Oelkers, E. H., Mesfin, K., Aradóttir, E. S., Dideriksen, K., Gunnarsson, I., Gunnlaugsson, E., Matter, J. M., Stute, M., & Gislason, S. R. (2017). The chemistry and saturation states of subsurface fluids during the in situ mineralisation of CO₂ and H₂S at

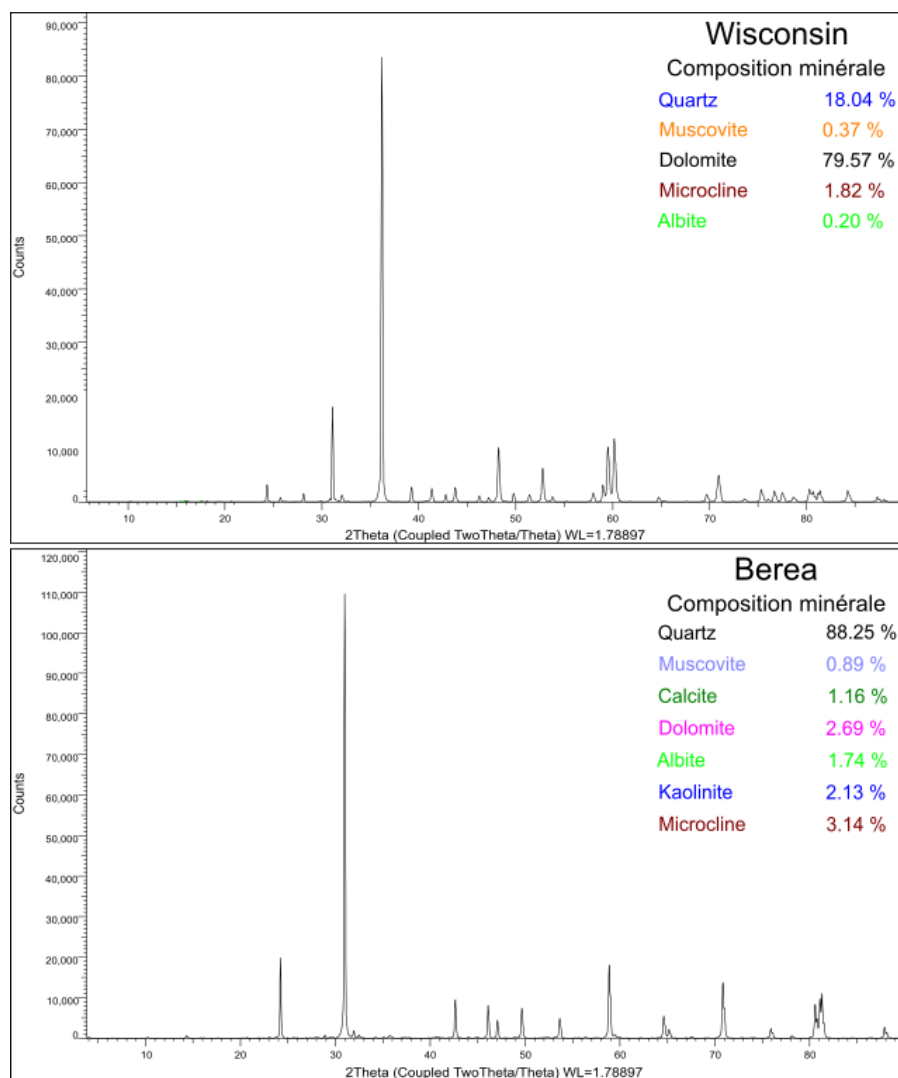
- the CarbFix site in SW-Iceland. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 58, 87-102.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Averyt, K., & Marquis, M. (2007). *Climate change 2007-the physical science basis: Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC* (Vol. 4). Cambridge university press.
- Sorensen, J. A., Gorecki, C. D., Botnen, L. S., Steadman, E. N., & Harju, J. A. (2013). Overview, Status, and Future of the Fort Nelson CCS Project. *Energy Procedia*, 37, 3630-3637.
- Spencer, C., & Kim, S.-T. (2015). Carbonate clumped isotope paleothermometry: a review of recent advances in CO₂ gas evolution, purification, measurement and standardization techniques. *Geosciences Journal*, 19(2), 357-374.
- Springer, F. (1884). ART. XIV.--On the occurrence of the Lower Burlington Limestone in New Mexico. *American Journal of Science (1880-1910)*, 27(158), 97.
- Spycher, N., Pruess, K., & Ennis-King, J. (2002). CO₂-H₂O mixtures in the geologic sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 degrees C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(LBNL-50991).
- Stéphenne, K. (2014). Start-up of World's First Commercial Post-combustion Coal Fired CCS Project: Contribution of Shell Cansolv to SaskPower Boundary Dam ICCS Project. *Energy Procedia*, 63, 6106-6110.
- Sterpenich, J., Sausse, J., Pironon, J., Géhin, A., Hubert, G., Perfetti, E., & Grgic, D. (2009). Experimental ageing of oolitic limestones under CO₂ storage conditions. *Chemical Geology*, 265(1-2), 99-112.
- Stolper, D. A., & Eiler, J. M. (2015). The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: A study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*, 315(5), 363-411.
- Tabasinejad, F., Moore, R. G., Mehta, S. A., Van Fraassen, K. C., Barzin, Y., Rushing, J. A., & Newsham, K. E. (2011). Water solubility in supercritical methane, nitrogen, and carbon dioxide: measurement and modeling from 422 to 483 K and pressures from 3.6 to 134 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(7), 4029-4041.
- Tang, Y., Hu, S., He, Y., Wang, Y., Wan, X., Cui, S., & Long, K. (2021). Experiment on CO₂-brine-rock interaction during CO₂ injection and storage in gas reservoirs with aquifer. *Chemical Engineering Journal*, 413.
- Thubé, F. (2016). COP 21 et éducation | Compte-rendu. *Éducation relative à l'environnement*(Volume 13 - 1).
- Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., Warthmann, R., & Bernasconi, S. M. (2005). Calibration of the $\delta^{18}\text{O}$ paleothermometer for dolomite precipitated in microbial cultures and natural environments. *Geology*, 33(4), 317-320.
- Visconti, F., De Paz, J. M., & Rubio, J. L. (2010). An empirical equation to calculate soil solution electrical conductivity at 25°C from major ion concentrations. *European Journal of Soil Science*, 61(6), 980-993.
- Vos, K., Vandenbergh, N., & Elsen, J. (2014). Surface textural analysis of quartz grains by scanning electron microscopy (SEM): From sample preparation to environmental interpretation. *Earth-Science Reviews*, 128, 93-104.
- Wang, H., Alvarado, V., Bagdonas, D. A., McLaughlin, J. F., Kaszuba, J. P., Grana, D., Campbell, E., & Ng, K. (2021). Effect of CO₂-brine-rock reactions on pore architecture and

- permeability in dolostone: Implications for CO₂ storage and EOR. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 107.
- Wang, W., Lin, C., Zhang, X., Dong, C., Ren, L., & Lin, J. (2023). Diagenesis, Diagenetic Facies and Their Relationship with Reservoir Sweet Spot in Low-Permeability and Tight Sandstone: Jiaying Area of the Xihu Sag, East China Sea Basin. *Minerals*, 13(3).
- Wang, Z., Zhou, Q., Guo, H., Yang, P., & Lu, W. (2018). Determination of water solubility in supercritical CO₂ from 313.15 to 473.15 K and from 10 to 50 MPa by in-situ quantitative Raman spectroscopy. *Fluid Phase Equilibria*, 476, 170-178.
- Weibel, R., Kj  ller, C., Bateman, K., Nielsen, L. H., Frykman, P., Springer, N., & Laier, T. (2011). Mineral changes in CO₂ experiments — Examples from Danish onshore saline aquifers. *Energy Procedia*, 4, 4495-4502.
- Wigand, M., Carey, J., Sch  tt, H., Spangenberg, E., & Erzinger, J. (2008). Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. *Applied Geochemistry*, 23(9), 2735-2745.
- Wunsch, A., Navarre-Sitchler, A. K., Moore, J., & McCray, J. E. (2014). Metal release from limestones at high partial-pressures of CO₂. *Chemical Geology*, 363, 40-55.
- Xu, R., Li, R., Ma, J., He, D., & Jiang, P. (2017). Effect of Mineral Dissolution/Precipitation and CO(2) Exsolution on CO(2) transport in Geological Carbon Storage. *Acc Chem Res*, 50(9), 2056-2066.
- Yang, B., Shao, C., Hu, X., Ngata, M. R., & Aminu, M. D. (2023). Advances in Carbon Dioxide Storage Projects: Assessment and Perspectives. *Energy & Fuels*, 37(3), 1757-1776.
- Yasuda, E. Y., Santos, R. G. d., & Vidal Trevisan, O. (2013). Kinetics of carbonate dissolution and its effects on the porosity and permeability of consolidated porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112, 284-289.
- Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In *Advances in Carbon Capture* (pp. 3-28).
- Yu, Z., Liu, L., Yang, S., Li, S., & Yang, Y. (2012). An experimental study of CO₂–brine–rock interaction at in situ pressure–temperature reservoir conditions. *Chemical Geology*, 326-327, 88-101.
- Zhang, K., Lau, H. C., & Chen, Z. (2023). The contribution of carbon capture and storage to Canada's net-zero plan. *Journal of Cleaner Production*, 404.
- Zhang, X., Wei, B., Shang, J., Gao, K., Pu, W., Xu, X., Wood, C., & Sun, L. (2018). Alterations of geochemical properties of a tight sandstone reservoir caused by supercritical CO₂-brine-rock interactions in CO₂-EOR and geosequestration. *Journal of CO₂ Utilization*, 28, 408-418.
- Zhang, Y., & Dawe, R. A. (2000). Influence of Mg²⁺ on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chemical Geology*, 163(1-4), 129-138.
- Zhao, D. F., Liao, X. W., & Yin, D. D. (2015). An experimental study for the effect of CO₂-brine-rock interaction on reservoir physical properties. *Journal of the Energy Institute*, 88(1), 27-35.
- Zhu, G., Wei, Z., Li, W., Yang, X., Cao, S., Wu, X., & Li, Y. (2023). Interface dissolution kinetics and porosity formation of calcite and dolomite (110) and (104) planes: An implication to the stability of geologic carbon sequestration. *J Colloid Interface Sci*, 650(Pt B), 1003-1012.

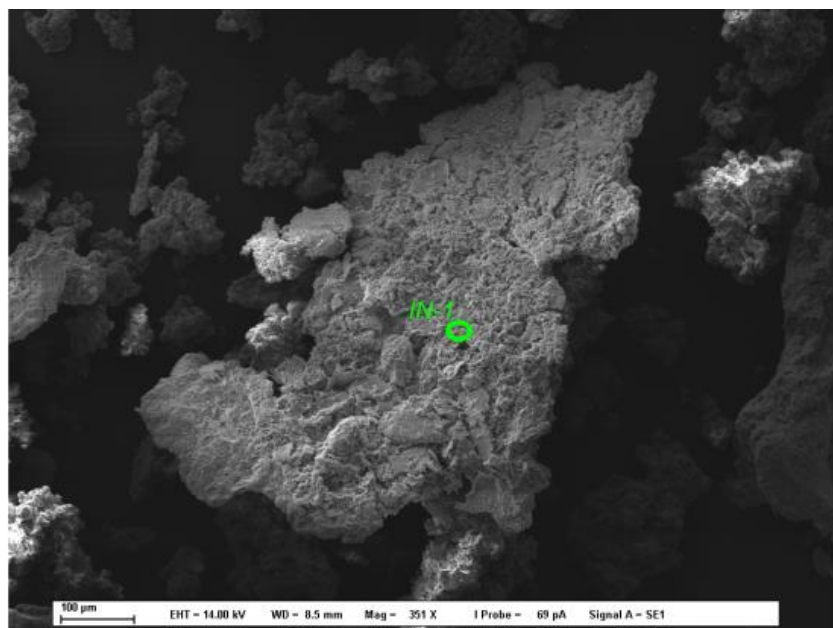
Zhu, G., Wei, Z., Wu, X., & Li, Y. (2023). New insights into the dolomitization and dissolution mechanisms of dolomite-calcite (104)/(110) crystal boundary: An implication to geologic carbon sequestration process. *Sci Total Environ*, 904, 166273.

8 ANNEXES



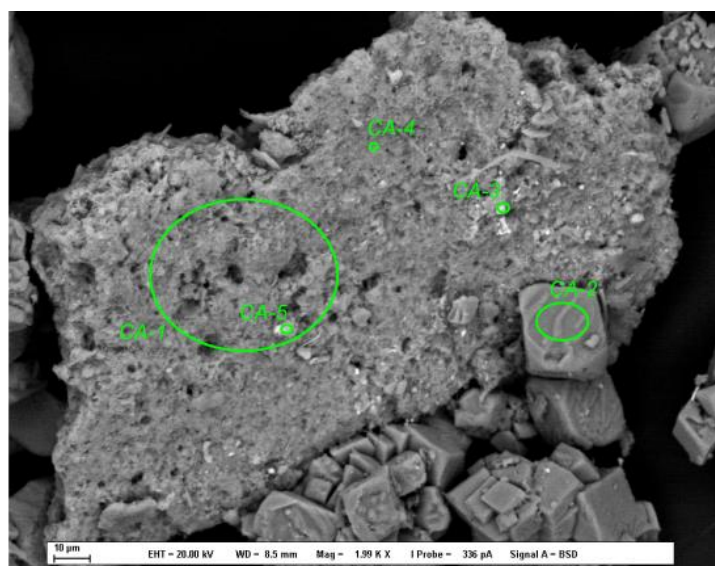


Annexe 1 **Spectre de diffraction des rayons-X des différentes lithologies étudiées.**



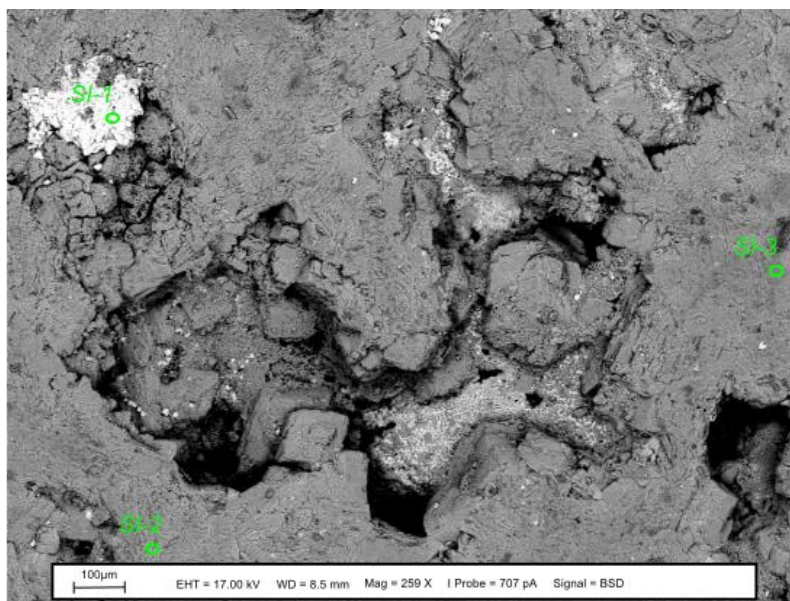
Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Magnésium	Aluminium	Silice	Calcium	Fer	
IN-1	20,7	56,7	6,0	2,4	11,3	1,3	1,6	

Annexe 2 Images MEB d'un précipité Indiana ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



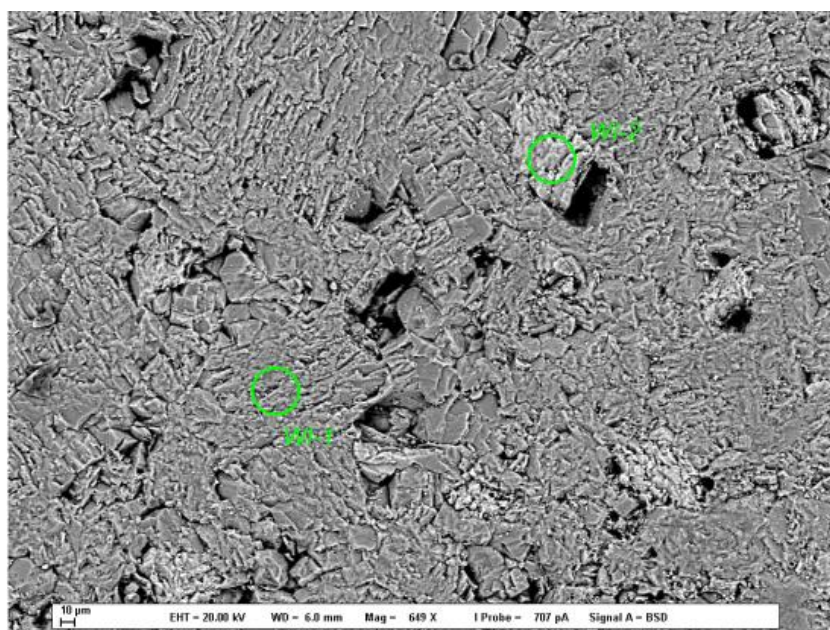
Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Magnésium	Aluminium	Silice	Calcium	Fer	Nickel
CA-1	21,3	38,0	4,7	3,4	23,4	5,6		3,5
CA-2	12,7	43,8				43,4		
CA-3	24,2	26,3		1,3	6,7	9,9	31,6	
CA-4	24,7	52,1	3,0	2,1	14,8	3,3		
CA-5	16,6	36,4	7,1	1,7	8,9	4,6	24,6	

Annexe 3 Images MEB d'un précipité Carthage ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



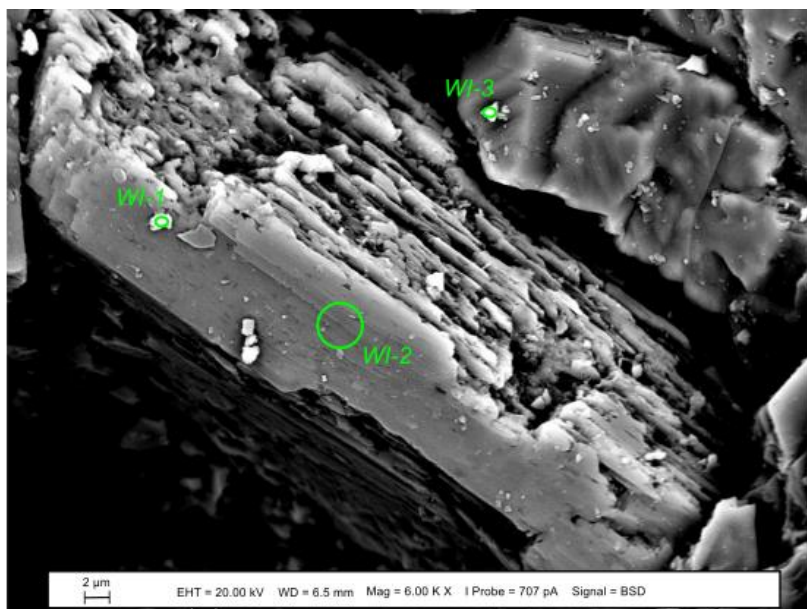
Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Sodium	Magnésium	Soufre	Chlore	Calcium	Fer	Zircon
SI-1	38,0	47,5		5,7			8,1		0,7
SI-2	47,8	39,5	2,7			1,4	0,8	7,2	0,7
SI-3	76,9	14,8	0,6		5,2			2,2	0,3

Annexe 4 Images MEB de la surface des pores de SI-7j (SI-2) ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



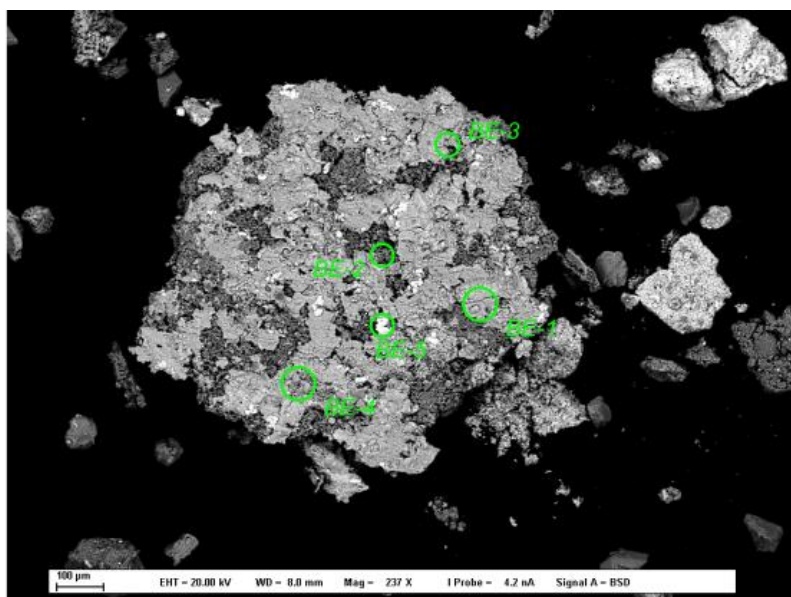
Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Magnésium	Aluminium	Silice	Potassium	Calcium
WI-1	21,2	37,3		8,6	23,1	9,8	
WI-2	22,4	46,5	8,8				22,4

Annexe 5 Images MEB de la surface de WI-7j (WI-2) ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



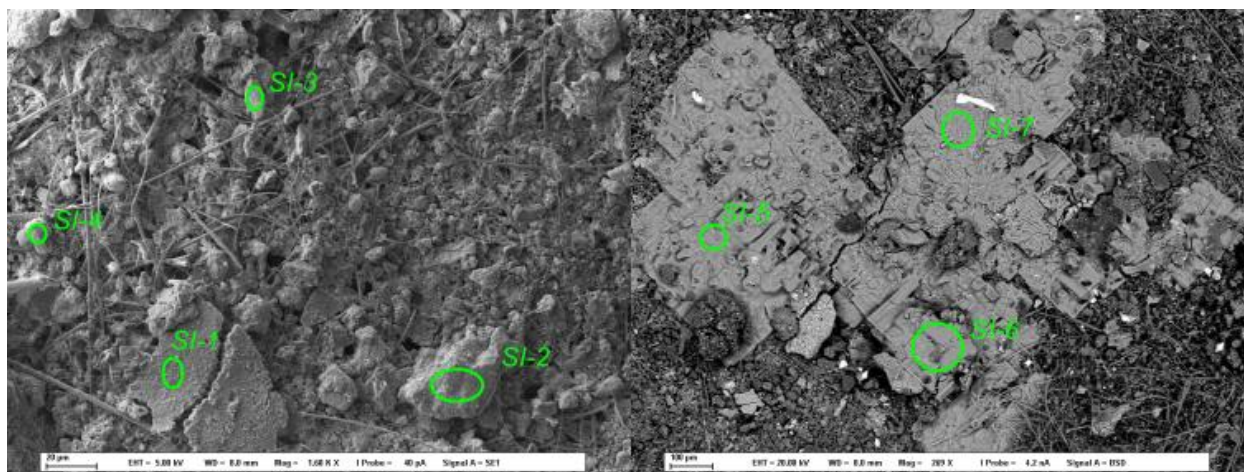
Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Sodium	Magnésium	Aluminium	Silice	Potassium	Calcium	Fer	Zircon
WI-1	32,7	50,0			3,0	7,6	3,3	3,5		
WI-2		63,9			7,9	20,2	8,1			
WI-3	37,2	51,2	1,1	4,1	0,5	0,8		3,7	0,6	0,8

Annexe 6 Images MEB d'un minéral WI-7j (WI-2) ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



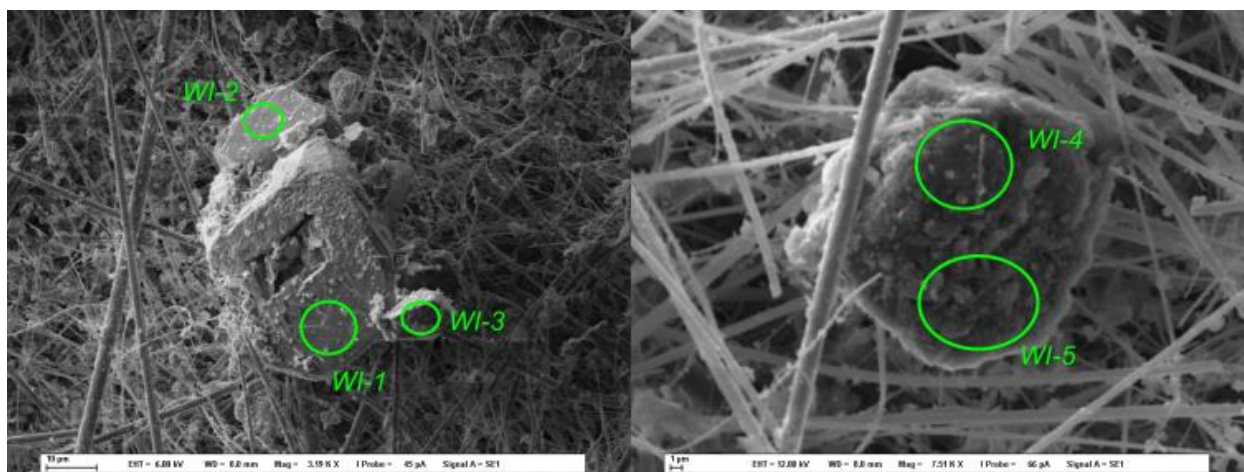
Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Magnésium	Aluminium	Silice	Soufre	Chlore	Potassium	Calcium	Chrome	Fer	Nickel
BE-1	11,9	43	7,2	1,1	18,2			1,3	2,8	2	3,47	9
BE-2		53,2	14,7		11,7				13,9		3,2	3,3
BE-3	49,3	7,4			14,9		1,1	1,9	15		2,8	7,8
BE-4	12	45	7,1		14,8		1,1	2,1	3,8	2,5	3,9	7,7
BE-5			4,4		12,7	4			5,9	13,5		33,7

Annexe 7 Images MEB d'un précipité de PBE-7j ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Magnésium	Silicium	Sodium	Potassium	Calcium	Chlore	Chrome	Fer
SI-1	0	35,91	2,07	1,95	0	2,03	17,03	5,97	29,81	5,23
SI-2	9,07	41,18	13,3	9,45	0	0	12,15	4,6	0	10,25
SI-3	0	55,69	10,95	6,29	0	0	22,99	4,09	0	0
SI-4	10,62	34,07	1,74	2,37	0	0	2,85	2,62	0	45,72
SI-5	0	0	0	0	43,3	0	27,51	29,19	0	0
SI-6	0	0	0	0	49,66	0	0	50,34	0	0
SI-7	0	0	0	0	48,81	0	0	51,19	0	0

Annexe 8 Images MEB des précipités Silurien sur le filtre ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.



Point d'analyse	Carbone	Oxygène	Magnésium	Silicium	Sodium	Potassium	Calcium	Aluminium	Fer
WI-1	14,42	56,34	0	0	0	0	29,24	0	0
WI-2	14,69	60,01	0	3,2	0	0	22,1	0	0
WI-3	13,15	58,44	0	2,76	2,05	0	23,6	0	0
WI-4	10,61	43,97	16,54	21,42	0,96	0	0,93	1,12	4,44
WI-5	10,07	38,65	13,4	23,43	1,66	0,91	2,01	1,55	8,32

Annexe 9 Images MEB des précipité Wisconsin sur le filtre ainsi que la composition chimique en %wt obtenu par analyse SDE.