



HAL
open science

Caractérisation expérimentale et modélisation de l'altération des ciments fracturés en conditions de stockage du CO₂

Halidi Abdoulghafour

► **To cite this version:**

Halidi Abdoulghafour. Caractérisation expérimentale et modélisation de l'altération des ciments fracturés en conditions de stockage du CO₂. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Montpellier 2, 2012. Français. NNT: . tel-01038034

HAL Id: tel-01038034

<https://theses.hal.science/tel-01038034>

Submitted on 23 Jul 2014

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

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

UNIVERSITE MONTPELLIER II
-Sciences et Techniques du Languedoc-

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Sciences de la Terre et de l'Univers
Ecole Doctorale : Systèmes Intégrés en Biologie, Agronomie,
Géosciences, Hydrosociences, Environnement

Caractérisation expérimentale et modélisation de l'altération des
ciments fracturés en conditions de stockage du CO₂

Date de soutenance : 18 décembre 2012

Halidi ABDOULGHAFOR

JURY

Philippe GOUZE	Chargé de Recherche CNRS-Montpellier	Directeur de thèse
Philippe PEZARD	Directeur de Recherche CNRS-Montpellier	Directeur de thèse
Jacques PIRONON	Directeur de Recherche CNRS-Nancy	Rapporteur
Jordi CAMA	Chargé de Recherche CSIC-Barcelone	Rapporteur
Moulay.S. EL-YOUSSOUFI	Professeur Université Montpellier 2	Examineur
Vincent LAGNEAU	Maître de Recherche ENSMP	Examineur
Bruno HUET	Ingénieur de Recherche LAFARGE	Invité

REMERCIEMENTS

Ecrire ces quelques mots me permet de témoigner ma reconnaissance et ma gratitude à toutes les personnes physiques et morales qui ont contribué à la réalisation et à l'aboutissement de ce travail.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire géosciences Montpellier au sein de l'équipe « transport en milieu poreux (TMP) ». Elle a bénéficié d'un vaste partenariat à travers les projets **ANR-coliner**, **FP7Mustang** et **FP7Panacea** d'une part et à travers un financement de la bourse de mérite de la **Banque Islamique de Développement (BID)** d'autre part. Mes remerciements vont à l'endroit des partenaires, en particulier à la BID.

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs **Philippe Gouze** et **Philippe Pezard** pour m'avoir accueilli et intégré au sein de l'équipe et m'avoir offert de bonnes conditions de travail. Je remercie particulièrement **Philippe Gouze** pour la qualité de son encadrement et de conseils scientifiques ciblés. J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Moulay-Said-El-Youssoufi** qui a présidé le jury de cette thèse, à Messieurs **Jacques Pironon** et **Jordi Cama** pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse et pour la richesse des commentaires et des recommandations. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs **Vincent Lagneau** et **Bruno Huet** d'avoir jugé et examiné ce travail avec beaucoup d'attention.

Je suis très reconnaissant envers mademoiselle **Linda Luquot** pour l'intérêt porté à ce travail et à la qualité de ses conseils. J'ai beaucoup appris en travaillant avec toi. Un grand merci à Monsieur **Richard Leprovost** pour sa disponibilité et à la rapidité de réaction à chaque fois que le dispositif expérimental a besoin de son intervention. Messieurs **Gérard Lods** et **Paul Jouanna** sont remerciés pour les discussions enrichissantes autour des paramètres hydrodynamiques et géochimiques. Je remercie Monsieur **Rémi Barbarulo** et Madame **Barbara Lothenbach** qui m'ont initié sur les matériaux cimentaires et leur caractérisation. Je remercie **Olivier Maudens** pour son aide à la mise en place de la plateforme de traitement et d'analyse matricielle des spectres Raman.

Je souhaite remercier Madame **Bernadette Marie-Hurson** pour l'accueil toujours avec le sourire qu'elle réserve aux visiteurs de son bureau.

Je remercie mon ami **Darkawi** et toutes les personnes que j'ai côtoyé au laboratoire géosciences Montpellier, en particulier mes collègues de l'équipe « TMP » : **O. Rodriguez, Vanessa, Ousmane, Charlotte, Supti, Steve, Samia...**

Mes remerciements s'adressent à mes anciens **formateurs** du département des sciences de la terre à la faculté des sciences de Sfax et ceux de l'ENIS (Tunisie).

Je ne peux pas clore ces remerciements sans avoir une pensée particulière à ma famille et mes proches, qui m'ont soutenus et encouragés durant de longues années.

RESUME

L'objectif de cette thèse était de modéliser à partir des expériences de percolation-réactive, les processus hydrodynamique et réactionnel qui gouvernent l'altération des ciments de puits. Différentes expériences ont été réalisées dans des conditions représentatives de celles du stockage du CO₂. Des échantillons fracturés ont été utilisés pour injecter une saumure enrichie en CO₂ à 60°C et 10MPa et à différentes pressions partielles de CO₂. Le débit d'injection variait en fonction des propriétés hydrauliques de l'échantillon exposé. L'injection d'une saumure enrichie en CO₂ à débit constant à travers une fracture supposée plane a permis d'étudier les modifications des propriétés hydrodynamiques et ces conséquences sur la géochimie et la microstructure du ciment altéré. L'impact dynamique de l'évolution microstructurale a été mis en évidence. Les expériences conduites sur des échantillons présentant de larges ouvertures, réalisées sur une durée de 5 h, ont montré que la perméabilité était maintenue constante le long de l'expérience. Trois couches d'altération se sont développées consécutivement à la dissolution de la portlandite et la décalcification des CSH. L'altération a entraîné la précipitation des carbonates et de la silice amorphe à proximité de la fracture. Dans le cas d'une expérience longue durée appliquant les mêmes conditions que précédemment on a observé que la croissance de la silice amorphe a entraîné la diminution de la perméabilité. Par ailleurs les expériences effectuées sur des échantillons présentant de faibles ouvertures, ont indiqué que la conversion de la portlandite en calcite conduit au colmatage de la fracture. L'évolution des assemblages de phases conduisant à la formation des carbonates et de la silice amorphe a été modélisée à partir du code géochimique GEMS. Les mécanismes de diffusion et les processus de mise en place des couches d'altération ont été étudiés à partir d'un modèle analytique et d'un modèle de transport réactif à partir du code géochimique PHREEQC.

Mots clés

Percolation-réactive, processus hydrodynamique et thermochimique, altération, ciments de puits, stockage du CO₂, modélisation.

ABSTRACT

Title: “Experimental characterization and modelling of the alteration of fractured cement under CO₂ storage conditions.”

The main purpose of this thesis was to characterize and to model the hydrodynamic and thermochemical processes leading to the alteration of the wellbore cement materials under borehole conditions. Percolation experiments were performed on fractured cement samples under CO₂ storage conditions (60°C and 10MPa). Injection flow rate was dictated by the fracture aperture of each sample. CO₂ enriched brine was flowed along the fracture aperture, and permeability changes as well as chemical evolution of major cations were continuously acquired during the experiment time. Reaction paths developed by the alteration of the cement were characterized using microtomography and ESEM images.

The experiments conducted using samples presenting large fracture apertures during 5h showed that permeability was maintained constant during the experiment time. Three reacted layers were displaying by the alteration of portlandite and CSH. Long term experiment (26h) conducted with large initial fracture aperture showed a decrease of the permeability after 15hours of CO₂ exposure. Otherwise, experiments performed on samples presenting narrow apertures indicated the conversion of portlandite and CSH to calcite leading to the permeability reduction and the fracture clogging. Assemblages of phases and chemical changes were modelled using GEMS-PSI speciation code. We studied also using a coupled transport-reactive model the conditions leading to the cement alteration and the formation of associated layers.

Key words:

Hydrodynamic and thermochemical processes, alteration, wellbore cement, CO₂ storage, percolation experiments, numerical modeling.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS

RESUME

ABSTRACT

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE..... 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 12

CHAPITRE 1

PREREQUIS SUR LES CIMENTS 13

1.1. Les différents Types de ciment 13

1.1.1. Le ciment portland ordinaire OPC 13

1.1.2. Le ciment portland de type puits pétrolier 14

1.2. Hydratation du ciment 18

1.2.1. Processus de l'hydratation du ciment 19

1.2.2. Aspect cinétique du processus d'hydratation du ciment 21

1.3. Caractéristiques structurales et durabilité de la pate de ciment. 24

1.3.1. Propriétés mécaniques des ciments 25

1.3.2. Structure de la pate de ciment 26

1.3.3. Nature de l'eau présente au sein des hydrates de ciment. 27

1.3.4. Structures physiques des hydrates 28

1.3.5. Propriétés de transfert des matériaux cimentaires 30

CHAPITRE 2

ECOULEMENT ET TRANSPORT DE REACTIFS DANS LES MILIEUX

FRACTURES..... 35

2.1. Etude des milieux fracturés 36

2.1.1. Système hydraulique en milieu fracturé simple 36

2.1.2. Géométrie de la fracture et adaptation de la loi cubique 38

2.2. Couplage chimie transport en milieu poreux/fracturé 41

2.2.1. Equations de transport 42

2.2.2. Cas des milieux fracturé : plans parallèles 43

2.2.3. Impact du transport réactif sur la géométrie de l'écoulement 46

2.3. Mécanismes réactionnels et cinétique de réaction 48

2.3.1. Quelques généralités sur le CO₂ 49

2.3.2. Equilibre des réactions de dissolution-précipitation 54

2.3.3. Cinétique de réaction : cas de carbonatation de la portlandite. 55

CHAPITRE 3	
DEGRADATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES EN PRESENCE DE CO₂	57
3.1 Dégradation de la pate de ciment sous conditions atmosphériques	58
3.1.1 Carbonatation de la portlandite	58
3.1.2 Carbonatation des CSH	59
3.1.3 Carbonatation des autres composés de la pate de ciment	60
3.1.4 Facteurs influençant la carbonatation de la pate de ciment	61
3.1.5 Etude de la vitesse de carbonatation et des modèles associés	63
3.1.6 Effet de la carbonatation sur la microstructure	64
3.1.7 Effet de la carbonatation sur la perméabilité de la pate durcie	65
3.2 Dégradation des ciments en milieu confiné statique	66
3.3 Dégradation d'une pate de ciment à l'état fracturé	73
3.4 Dégradation des ciments en milieu confiné dynamique	75
3.5 Dégradation des matériaux cimentaires en présence du CO ₂ : cas des analogues de terrain	79
3.6 Techniques et protocole de caractérisation de l'altération des matériaux cimentaires.	81
3.7 Récapitulatifs	83
METODOLOGIE EXPERIMENTALE	86
CHAPITRE 4	
METHODOLOGIE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	87
4.1 Présentation des matériaux de l'étude	87
4.1.1 Les matériaux : deux ciments différents	87
4.1.2 Caractérisation physique et structurale des ciments et des pates.	91
4.1.2.1 Propriétés physiques	91
4.1.2.2 Hydratation des ciments	92
4.1.2.3 Préparation et conservation des échantillons	92
4.1.3 Caractérisation de la microstructure des pâtes de ciments	94
4.2 Procédure et dispositif expérimental	96
4.2.1 Principe des expériences	96
4.2.2 Dispositif expérimental ICARE 1	97
4.3 Le protocole expérimental	100
4.3.1 Préparation des fluides	100
4.3.2 Mise en place des échantillons et lancement des expériences.	101
4.4 Validation de la loi cubique : calcul de la perméabilité des fractures.	102
CHAPITRE 5	
PROTOCOLE ANALYTIQUE	104
5.1 Analyse par technique d'imagerie	104
5.1.1 Microtomographie par rayon X (XCMT)	104
5.1.1.1 Principe d'acquisition des images XCMT	105
5.1.1.2 Acquisition des données de microtomographie à rayons X	105
5.1.1.3 Traitement et analyse des images	107
5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)	108
5.2 Autres techniques d'analyses structurales	110

5.2.1	La Microsonde électronique	110
5.2.2	La micro-spectroscopie Raman	111
5.3	Analyses chimiques	112
5.3.1	La diffraction par rayons X (DRX)	112
5.3.2	Analyses thermo-gravimétriques (ATG/ATD)	112
5.3.3	Analyses sur roche totale	113
5.3.4	Analyses chimiques des fluides percolés	114
PRESENTATION DES RESULTATS		115
CHAPITRE 6		
SUIVI HYDRODYNAMIQUE DE L'ALTERATION DU CIMENT PORTLAND FRACTURE SOUMIS A UNE SAUMURE RICHE EN CO2		116
6.1	Introduction	117
6.2	Materials and methods	121
6.2.1	<i>Preparation and composition of cement samples</i>	121
6.2.2	<i>Cement structure</i>	123
6.2.3	<i>Flow-through experiments</i>	124
6.2.4	<i>Rock and fluid analysis</i>	127
6.3	Results	128
6.3.1	<i>Permeability and fracture aperture.</i>	128
6.3.2	<i>Fluid chemistry</i>	130
6.3.3	<i>Cement phase characterization</i>	131
6.4	Discussion	135
6.4.1	<i>Mass balance</i>	135
6.4.2	<i>Control of the flow rate on mass transfers and fracture permeability</i>	137
6.4.3	<i>Numerical modeling</i>	140
6.5	Conclusions and perspectives	143
CHAPITRE 7		
ETUDES DES PROPRIETES DE TRANSFERTS ET LEUR IMPACT SUR L'HYDRAULIQUE D'UNE FRACTURE		150
7.1	Expérience sur l'échantillon de ciment noté « G4 »	151
7.1.1	Suivi de la perméabilité de la fracture et de l'évolution hydro-chimique de la pâte	151
7.1.2	Caractérisation chimique et microstructurale de l'échantillon	153
7.2	Expériences réalisées avec les échantillons G1 et G2	154
7.2.1	Introduction	155
7.2.2	Material and experimental procedure	157
7.2.3	Results	160
7.2.4	Discussion	166
CHAPITRE 8		
CARACTERISATION MULTI-ANALYSE DE LA VARIATION DE LA GEOMETRIE DE L'ECOULEMENT LE LONG DE LA FRACTURE ET DES PROCESSUS D'ALTERATION ASSOCIES		171
8.1	Introduction	172

8.2	<i>Experimental method</i>	174
8.2.1	<i>Experimental conditions</i>	174
8.2.2	<i>3D X-ray microtomography (XRMT) data acquisition</i>	176
8.3	<i>Results and discussion</i>	178
8.3.1	<i>Fracture aperture and cement alteration</i>	178
8.3.2	<i>Sample scale fracture alteration pattern</i>	179
8.3.3	<i>Alteration microstructures and mass transfers</i>	186
8.4	<i>Conclusion</i>	189
 CHAPITRE 9		
MODELISATION DES PROCESSUS HYDRODYNAMIQUES ET CHIMIQUES		
9.1	Modélisation dynamique de la stabilité de fuite	194
9.1.1	Modèles conceptuels	194
9.1.2	Application du modèle de stabilité de fuite de Dremble et al. (2011).	195
9.2	Modélisation expérimentale	197
9.2.1	Préparation des échantillons et lancement des expériences	197
9.2.2	Présentation des résultats expérimentaux	199
9.3	Ajustement allométrique des expériences	208
 CHAPITRE 10		
MODELISATION NUMERIQUE : GEOCHIMIE ET TRANSPORT REACTIF		
10.1	Modélisation géochimique et thermodynamique	212
10.1.1	Description du système	213
10.1.2	Modification des assemblages minéralogiques	214
10.1.3	Composition des espèces aqueuses	216
10.2	Modélisation du transport réactif	219
10.2.1	Description du système	219
10.2.2	Présentation des résultats et discussion du modèle.	221
 CONCLUSION GENERALE		229
 BIBLIOGRAPHIE		236
 ANNEXES		249

INTRODUCTION GENERALE

Le dioxyde de carbone est le principal gaz à effet de serre, présent dans l'atmosphère. Le renforcement de sa concentration (par rapport au début de l'ère industrielle), est incontestablement lié au développement industriel. Cette accumulation conduit au réchauffement de la planète et des changements climatiques (GIEC, 2001). Le quatrième rapport du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'évolution du Climat (GIEC, 2007), a indiqué que les changements physiques et biologiques observés sur certains écosystèmes sont directement ou indirectement imputables aux émissions anthropiques de gaz à effet de serre, en particulier le CO₂. Les fortes concentrations de CO₂ enregistrées au cours des trois dernières décennies, concordent avec un réchauffement du système climatique, discernable à l'échelle globale (GIEC, 2007, Court, 2011). La demande mondiale grandissante en énergie conduira à un renforcement de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère. D'après les projections de l'administration américaine sur l'information et de l'énergie (IEA, 2011), la demande en combustible fossile doublera entre 2008 et 2035 et la quantité de CO₂ passera de 30.2Gt à 43.2Gt soit une augmentation de 43% par rapport au niveau actuel des émissions (cf. figure 1). Ainsi, la hausse et le renforcement de la concentration des gaz à effet de serre constituent l'une des préoccupations majeures de la communauté internationale (Portier, 2005).

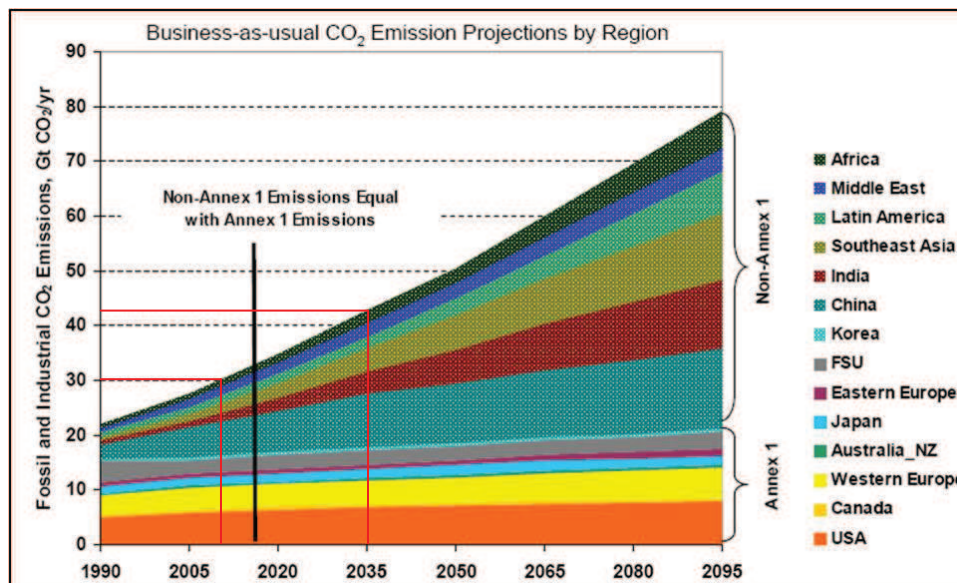


Figure 1 : Les émissions planétaires de CO₂ au cours du 21ème siècle. A noter que selon les estimations, les pays émergents produiront beaucoup plus de CO₂ que les pays industrialisés, à partir de 2015. (Tiré du cours de M. Dusseault, University of Waterloo).

Disposer des solutions pour réduire les émissions du CO₂ et ainsi limiter le réchauffement climatique constitue un engagement planétaire impliquant aussi bien les décideurs politiques, la communauté scientifique et la filière industrielle. La lutte contre les changements climatiques revient à limiter les émissions de CO₂ produites par la combustion des « fuels » fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel). Deux sources d'émissions de CO₂ par voies anthropiques ont été ainsi identifiées : les émissions à partir de sources diffuses (automobile, habitations) et les émissions à partir de sources ponctuelles (installations industrielles).

Les unités industrielles utilisant les combustibles fossiles sont responsables de la plus grande quantité annuelle de CO₂ rejetée dans l'atmosphère. Les centrales électriques, l'industrie du ciment, l'industrie pétrochimique et la sidérurgie constituent les principales filières émettrices de CO₂. La production en électricité est la principale source d'émission à hauteur de 40% et 17% des émissions proviennent de l'industrie. Le transport émet environ 21% du CO₂ tandis que 14% provient des résidences et des commerces. Les autres sources de CO₂ sont liées à la combustion de la biomasse.

- **Réduction des émissions de CO₂ dans l'atmosphère**

Plusieurs voies sont aujourd'hui explorées dans le but de parvenir à stabiliser dans un premier temps puis réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère (Pacala and Socolow,

2004). Toutes les options alternatives permettant de réduire la combustion des énergies fossiles (production à partir des énergies renouvelables, amélioration des rendements au niveau des convertisseurs d'énergie dans les moteurs à combustion et le développement de technologies minimisant les émissions de CO₂ telles que les moteurs hybrides) sont à considérer. La maîtrise de l'énergie et la réduction de la déforestation, sont également des solutions complémentaires en vue de la « mitigation » du réchauffement climatique. Une troisième option semble prometteuse d'un point de vue technologique, coût de l'opération et volume de CO₂ réduit. Il s'agit du captage du CO₂ à partir des sources émettrices et son injection dans les réservoirs géologiques profonds.

- **Captage et séquestration géologique du CO₂**

Il est bien établi que la combustion des ressources hydrocarbonées fossiles continuera de jouer un rôle prépondérant dans la fourniture d'énergie (au moins jusqu'en 2030, selon les prévisions les plus optimistes). Le captage du CO₂ à partir des unités industrielles (les centrales électriques, par exemple), permettra de le traiter suivant des procédés complexes mais maîtrisés et de l'injecter dans des réservoirs souterrains. Le stockage du CO₂ dans les couches géologiques est faisable sachant que les réservoirs ont pu contenir pendant de très longues périodes des fluides (liquide, gaz). Ainsi les hydrocarbures exploités pour les besoins énergétiques prennent naissance dans les bassins géologiques où ils se sont formés, muris durant plusieurs millions d'années, d'autres contiennent dans des proportions variées du dioxyde de carbone (Houchon, et al, 1998). Ceci explique la capacité de ces réservoirs de recevoir et de stocker le CO₂, durant de longues périodes d'au moins quelques milliers d'années. Cette solution a le mérite de permettre une transition énergétique efficace entre les combustibles fossiles et les énergies alternatives.

Le procédé de captage est classé en trois étapes de traitement du gaz. Le captage consiste à la purification des émissions pour obtenir du CO₂ à 100% dépourvu d'impuretés. Les études ont montré que c'est à ce niveau que s'engage le maximum du coût des opérations. En effet le captage et le traitement demande une source d'énergie importante, et donc des émissions supplémentaires de CO₂. Trois processus de traitement sont connus :

- la post-combustion qui consiste à la séparation du CO₂ avec la fumée émanant des installations industrielles
- l'oxy-combustion utilise l'oxygène comme carburant et permet d'obtenir de la fumée hautement concentrée en CO₂.

- La pré-combustion est un procédé très intéressant pour la réduction des émissions de CO₂ puisque la gazéification en amont des combustibles fossiles permet de séparer le CO₂ de l'hydrogène. L'hydrogène récupéré est une source d'énergie propre, et le CO₂ récupéré est destiné au stockage géologique.

Après le traitement, le CO₂ résultant est transporté vers la cible d'injection dans le milieu souterrain.

- **La séquestration géologique du CO₂**

La séquestration géologique (ou stockage) des gaz acides comme le CO₂ est une solution pragmatique pour limiter les émissions de gaz à effet de serre. L'opération offre plusieurs avantages. Sur le plan géographique, puisque les bassins géologiques sont bien distribués à travers le globe (Bachu et al, 2000). Sur le plan environnemental, la capacité de stockage des bassins sédimentaires est très large. Les estimations indiquent que les réservoirs souterrains sont susceptibles de stocker entre 1000 à 10000 milliards de tonnes de CO₂. Cette large fourchette s'explique par les incertitudes techniques sur la capacité exacte de certains réservoirs. Les réservoirs de pétrole et de gaz sont constitués de roche poreuse et perméable couverte d'une couche couverture imperméable. L'ensemble constitue un piège pétrolifère qui maintient sur place pendant plusieurs millions d'années des gisements d'hydrocarbure. On estime de cette manière que le CO₂ pourra occuper également les pores et se maintenir sur plusieurs centaines voir des milliers d'années.

La figure 2 montre que le piégeage géologique du CO₂ s'adresse à trois types de réservoirs. Les gisements pétroliers en fin d'exploitation, les veines de charbon non exploitées, et les aquifères salins profonds. Le stockage du CO₂ dans les gisements pétroliers et gaziers a comme seul inconvénient, le coût du transport entre les zones de captage et la zone d'injection et le risque de fuite le long du parcours. Les aquifères salins profonds sont les grands candidats pour le stockage du CO₂, puisqu'ils sont bien repartis à travers le globe et présentent des capacités de stockage très larges. Les roches basaltiques représentent également des sérieux candidats pour le stockage du CO₂. Cependant il est nécessaire de comprendre la sismicité et la stabilité géodynamique du milieu avant les tests de stockage dans ces réservoirs.

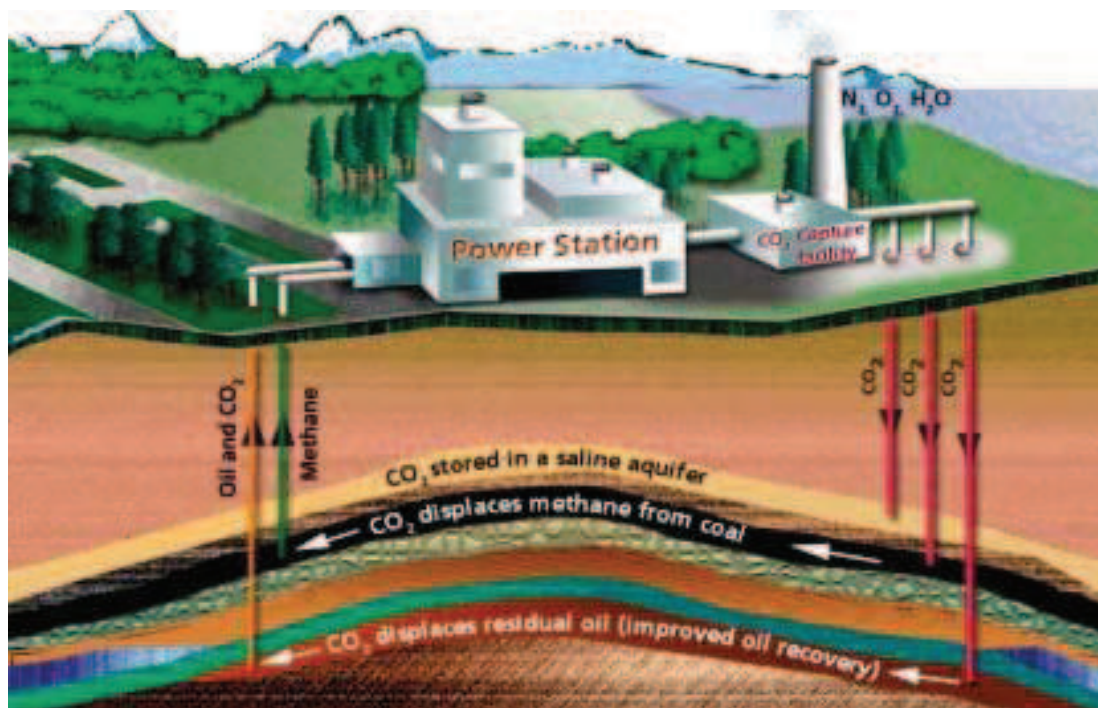


Figure 2 : Les différents niveaux du processus de stockage souterrain du CO₂, depuis le captage, le traitement et l'injection dans les différents réservoirs identifiés.

La technologie d'injection de CO₂ dans les réservoirs géologiques est bien maîtrisée par l'industrie pétrolière depuis 1950. La production des hydrocarbures est améliorée par l'injection du CO₂ dans les réservoirs. Le CO₂ injecté permet de maintenir la pression du réservoir. Il se dissout dans le fluide en place et diminue sa viscosité. Ceci facilite la récupération du pétrole et du gaz. La technologie est connue sous la récupération assistée des hydrocarbures (pétrole et méthane). L'injection du CO₂ dans les réservoirs de pétrole ou de gaz et dans les aquifères salins s'adressent à des profondeurs supérieures à 800 m où le CO₂ est à l'état supercritique ou dissout dans la saumure ou le pétrole. Quatre mécanismes de piégeage du CO₂ sont envisagés. Une fois injectée, le CO₂ peut se déplacer librement dans les couches réservoirs, recouvertes d'une roche couverture imperméable. Il s'agit de stockage hydro-stratigraphique ou structural. Le piégeage immobile ou résiduel résulte de la rétention du CO₂ par capillarité. Le piégeage par solubilité intervient par la dissolution progressive du CO₂ mobile et résiduel dans le fluide réservoir. La solubilité du CO₂ entraîne la baisse du pH du fluide réservoir et la dissolution de la roche encaissante. Lorsque les cations métalliques (Ca, Mg, Fe...) deviennent saturés par rapport au fluide, ces derniers s'associent avec le CO₂ aqueux pour précipiter des carbonates. Le piégeage

minéral est le plus stable, mais nécessite une échelle de temps de l'ordre du millénaire. Le piégeage stratigraphique est en revanche le moins stable.

La réussite d'opération d'injection de CO₂ dans un système géologique dépend à la fois de la capacité du réservoir à accueillir les quantités importantes de CO₂ et les stocker durant plusieurs années, de l'injectivité, qui définit la capacité du milieu géologique à accepter des débits d'injection plus ou moins importants. Elle dépend également d'un meilleur système de confinement qui garantit l'étanchéité et minimise la migration verticale.

Aujourd'hui trois principaux sites pilotes d'injection sont en opération pour stocker du CO₂. Le site de Sleipner (Norvège) est le premier site pilote au monde, opérationnel depuis 1996. Un million de tonne de CO₂ est injecté annuellement dans la formation gréseuse d'Utsira en mer du nord. Le CO₂ est injecté depuis 2000 dans le site de Weyburn (Canada), dans le but de récupération assistée du méthane. Environ 2 millions de tonne de CO₂ sont ainsi stockés. Le site d'In Salah (Algérie) représente également un laboratoire souterrain pour l'injection du CO₂. D'autres projets pilotes de moyenne importance sont opérationnels à travers le monde (Texas, Brésil, Turquie, Croatie...).

Problématique

Le stockage du CO₂ restera une solution pragmatique pour réduire les émissions, à condition que le système de stockage soit capable de contenir les quantités injectées sur de très longues périodes (plusieurs siècles). D'où la notion de durabilité et de sûreté du stockage en relation avec l'intégrité du système d'injection et du confinement. Dès lors que le CO₂ est injecté dans le réservoir, il se trouve sous la phase supercritique ou dissoute dans la saumure. Le CO₂ sous ces deux phases peut migrer latéralement dans les couches des réservoirs poreux. La migration verticale est entraînée par la force de gravité ou le déplacement le long des chemins préférentiels d'écoulement. Le CO₂ en déplacement peut rencontrer des zones de faiblesse structurale où il peut s'échapper à cause de la baisse du confinement. Il est à noter que le CO₂ supercritique possède un pouvoir solvant important sur la matière organique (Gombert and Farret, 2009). Son interaction avec les hydrocarbures conduit à la dissolution de ces derniers et la libération de composants toxiques (H₂S par exemple), qui pourraient passer dans le fluide de formation. L'élévation du CO₂ mélangé avec les produits toxiques entraînerait la contamination des ressources

hydriques, et pourrait affecter les écosystèmes. Les fuites de CO₂ à de fortes concentrations, pourraient engendrer des effets indésirables sur la santé publique.

L'évaluation des risques de fuite de CO₂ et de ses conséquences est un enjeu important pour l'intégrité et l'acceptabilité de l'opération de stockage. Elle permet d'estimer en cas de fuite, son taux et mettre en place les moyens d'intervention pour la minimiser ou la freiner. Les analyses ont montré que le CO₂ peut s'échapper à travers des discontinuités physiques sur les roches géologiques (failles et fractures, figure 3A), ou le long des interfaces des matériaux du puits d'injection et surtout des puits avoisinants souvent abandonnés (figure. 3B). Les études de Celia et al, 2004 et Noterborden et al, 2005 ont mis en évidence les différentes zones où peut se produire une fuite de CO₂. Elle peut avoir lieu par accumulation de pression le long des interfaces entre l'acier de cuvelage et le ciment d'isolation du fluide réservoir (Figure 3B, a et b), entre le ciment et la roche de couverture (Figure 3B, f), au sein du ciment annulaire ou au sein du bouchon étanche en cas d'abandon du puits (Figure 3B, c). La figure 4 détaille les différents conduits que peut emprunter le CO₂ pour s'échapper du système de stockage.

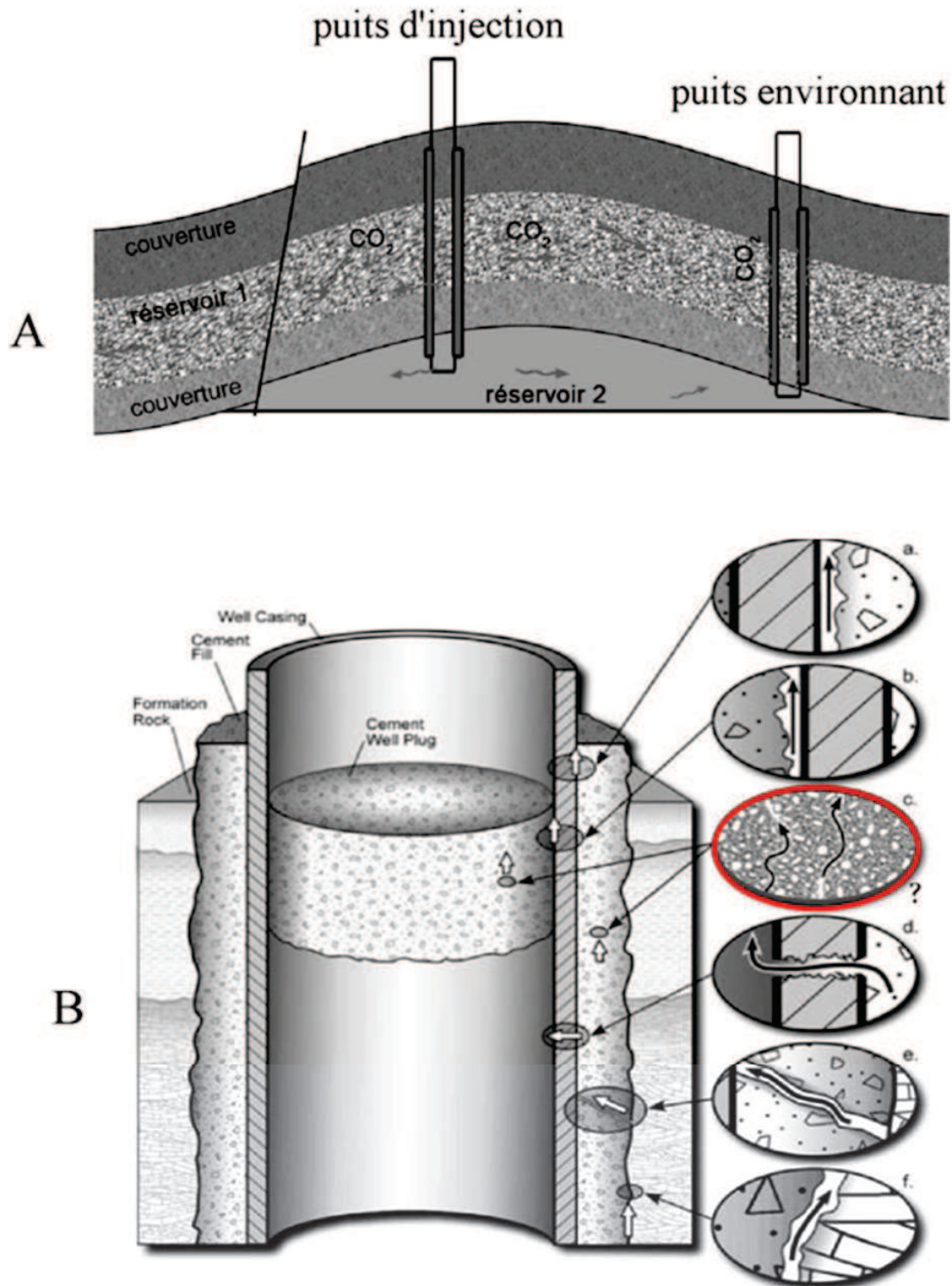


Figure 3 : (A) les différentes zones où peut se produire une fuite de CO₂, (B) les interfaces et conduits structuraux développés sur les matériaux du puits (Celia et al, 2004).

La figure 4 est un zoom de la zone qui fait l'objet de cette étude. Il s'agit de l'anneau de ciment qui isole le fluide réservoir ou du bouchon de ciment mise en place dans la lumière

du puits en cas d'abandon. La fracturation du ciment de puits peut entraîner la mise en contact du CO₂ stocké avec l'extérieur.

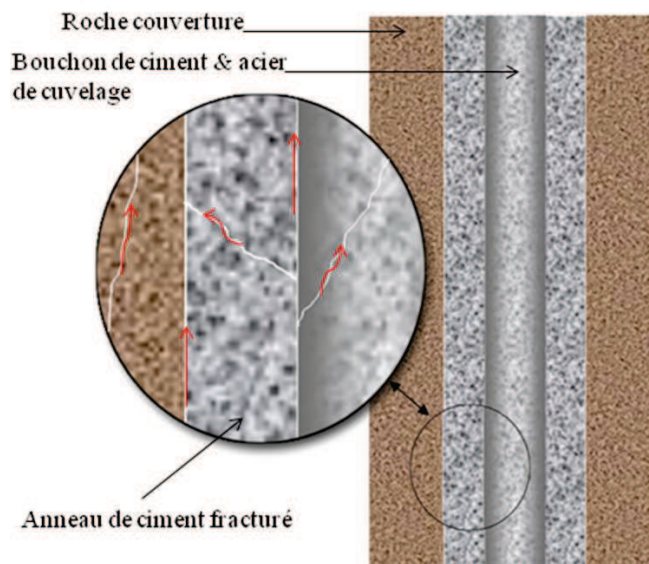


Figure 4 : Les différents endroits du ciment de puits où le CO₂ est susceptible de s'échapper pour rejoindre des niveaux subjacents.

Objectif de la thèse

Dans ce travail nous nous proposons d'étudier les interactions fluide-roche entre un flux de CO₂ et une pâte de ciment durcie et fracturée sous des conditions de stockage géologique. La procédure expérimentale développée permet de suivre en continu l'évolution des propriétés hydrodynamiques le long de la fracture et de comprendre les modifications structurales et chimiques du matériau. Le travail s'inscrit dans le cadre de l'évaluation de l'intégrité du puits, pris dans un système global de stockage de CO₂. L'expérimentation en laboratoire comparée à des analogues de terrain permet de prédire ce qui peut se produire au niveau du puits et aux alentours de ce dernier. Le but ultime de cette thèse étant de modéliser à partir des expériences de percolation réactive, les fuites de CO₂ le long de fissures présentes sur des pâtes de ciment durcies et évaluer l'effet de la réaction et du transport sur le taux de fuite. Ces expériences permettent de disposer d'une base de données expérimentale, servant d'entrées aux modèles numériques. Trois objectifs majeurs ont été visés pour comprendre le comportement du ciment de puits fracturé en présence d'une saumure enrichie en CO₂ :

- Suivi in-situ de l'évolution de la perméabilité hydraulique des fractures, qui renseigne sur le taux de fuite.
- Comprendre les mécanismes réactionnels et les processus de transport impliqués dans l'altération physico-chimiques des matériaux cimentaires, au cours de la percolation du fluide riche en CO₂.
- Modéliser les processus hydrodynamiques et géochimiques afin d'apporter des éléments de réponse sur le comportement des matériaux cimentaires soumis à une pression de CO₂ sous des conditions de stockage géologique.

Pour atteindre ces trois objectifs, l'étude menée est présentée selon trois grandes parties.

Après une présentation des connaissances requises sur les ciments, les processus physico-chimiques associés à son altération en milieu fracturé sont décrits dans la partie 1. Nous avons présenté également dans cette même partie un bilan des différentes études relatives à l'interaction ciment-CO₂ dans des conditions de stockage du CO₂. La deuxième partie décrit la procédure expérimentale développée pour étudier le transport du CO₂ et son interaction avec le ciment. Elle présente également l'ensemble du protocole analytique mis en place pour étudier les résultats des expériences de percolation. La troisième partie est celle présentant les résultats. Elle est composée de cinq chapitres (6 à 10). Au chapitre 6, il est question d'étudier les interactions hydrodynamiques et géochimiques entre une saumure riche en CO₂ percolant le long de fractures développées sur un ciment portland ordinaire. Dans le chapitre 7 nous démontrons le rôle de la couche amorphe de silice (qui correspond au stade ultime de l'altération d'une pâte de ciment) sur la perméabilité de la fracture. Nous présentons également dans ce même chapitre l'effet d'une fracture de faible épaisseur sur l'évolution hydrodynamique. Le chapitre 8 met en lumière le rôle de la géométrie de fracture sur la mise en place des chenaux préférentiels d'écoulements et l'évolution microstructurale en comparant différentes techniques d'analyses.

Au chapitre 9, nous présentons les différents modèles permettant d'évaluer les risques de fuite de CO₂ et les réactions associées avec les matériaux cimentaires. Un modèle semi-analytique permet de déterminer le taux de fuite en relation avec sa pérennisation ou au colmatage de la fracture. Il est également question d'une de modélisation expérimentale afin d'esquisser les mécanismes dominants et la cinétique relative à la mise en place de fronts de réaction sur le matériau cimentaire. Nous avons présenté également un modèle géochimique et thermodynamique (chapitre 10) pour montrer la succession des

assemblages minéralogiques lors de la carbonatation du ciment sous des conditions de stockage géologique. Le modèle couplé chimie transport présenté au chapitre 6 est amélioré ici par l'étude de la réaction de la portlandite et des autres hydrates de ciment en particulier les silicates de calcium hydratés (CSH).

PARTIE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

PREREQUIS SUR LES CIMENTS

Le ciment est une matière pulvérulente formant à partir du mélange avec l'eau une pâte liante capable de durcir et développer des propriétés physico-chimiques propres. Le clinker est le principal constituant d'un ciment. Il est obtenu par le mélange de 80% de calcaire (source de la chaux) et 20% d'argiles (source de silice, d'alumine et d'oxyde de fer). L'ensemble est cuit à chaud à une température de 1450°C et puis broyé. Le « cru » résultant est mélangé avec du sulfate de calcium hydraté (97% de clinker et 3% de gypse), pour former la poudre de ciment

1.1. Les différents Types de ciment

1.1.1. Le ciment portland ordinaire OPC

Le ciment portland ordinaire (OPC), référencé CEM I dans la norme européenne (NF EN 197-1), est le type de liant hydraulique communément utilisé surtout dans le domaine de la construction. La composition telle que nous la connaissons aujourd'hui a été découverte par Louis Vicat (1818), qui fabriqua de manière contrôlée un ciment à base de calcaire et d'argile. Le terme de ciment portland est apparu en 1824 en Grande Bretagne par l'intermédiaire de Joseph Aspidin qui a attribué le nom en se basant sur la coloration du produit qui ressemblait à celle de la formation Portland (calcaire oolithique) ayant été utilisée dans cette région pour la construction (MÖschner, 2007). Pour produire du liant, Aspidin mélangeait du calcaire préalablement broyé et calciné avec des argiles. Le mélange obtenu ramené sous forme de broyat fournit le « clinker » qu'il écrase en fines particules pour former le ciment portland. La fabrication du ciment moderne se base grossièrement sur la méthode d'Aspidin, et nécessite ainsi un mélange de matériaux argileux avec de la chaux traitée et mélangée pour fournir « le cru » que l'on chauffe dans un four rotatoire permettant

d'obtenir ce qu'on appelle « le clinker ». Cette fabrication a lieu dans des fourneaux à des températures extrêmes de l'ordre de 1450°C, suivis d'un refroidissement brusque. Le mélange est ensuite cobroyé en matières fines avec du sulfate de calcium (généralement du gypse) pour donner le ciment portland (Breciani, 2008, et Perlot, 2005). Les analyses chimiques sur le mélange permettent de déterminer la composition des différents oxydes et minéraux constituant le ciment portland. En chimie cimentaire, une nomenclature spécifique est utilisée pour désigner les oxydes constitutifs du clinker :

C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, S = SO₃, K = K₂O, N = Na₂O, H = H₂O, C = CO₂ (Taylor, 1997).

Les teneurs de ces composés telles qu'elles sont révélées par les analyses chimiques sont données dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition chimique moyenne du ciment portland (% massique)

CaO	62-67	MgO	0-3
SiO ₂	19-25	SO ₃	1-3
Al ₂ O ₃	2-9	K ₂ O	0.6
Fe ₂ O ₃	1-5	Na ₂ O	0.2

Le ciment portland est ainsi constitué majoritairement de la chaux et de silice. D'autres éléments en faible proportion mais significative entrent dans la composition des ciments portland tels que les oxydes d'aluminium, de fer, de magnésium, et de soufre. Ainsi les principaux constituants de la poudre de ciment ordinaire de classe CEM I ont une composition en oxyde supérieure à 2%.

Les différentes phases cristallographiques des ciments sont caractérisables à partir de l'analyse par diffraction aux rayons X (rapporté de Michelle 2009).

La minéralogie et la terminologie des constituants sont données au tableau 1.4.

1.1.2. Le ciment portland de type puits pétrolier (« OWC » ou Oil Well Cement)

Le ciment portland est utilisé depuis 1903 pour isoler les parois du puits contenant les fluides à intérêts économiques, et également dans le but de sécuriser les opérations de prospection et d'exploitation. Il est utilisé aussi comme bouchon pour isoler le fluide des puits abandonnés. La technique de cimentation des puits pétroliers s'est rapidement modernisée et développée surtout par l'emploi de catégories de liants hydrauliques

spécifiques développant des propriétés physico-chimiques particulières. La cimentation des puits est une opération très spéciale nécessitant l'injection d'un coulis de ciment autour des parois du puits par pompage à partir d'un bac placé à la surface. Le but principal de cette opération consiste à cimenter l'espace annulaire entre l'extérieur du tube de cuvelage et la paroi du puits (Fascicule de Brevet Européen, 2002). La cimentation concerne aussi la mise en place de bouchons pour sceller le système pétrolier contre les fuites. Les propriétés du ciment sont de telle sorte que la boue soit capable de chasser de l'espace annulaire le fluide présent dans le forage, mais aussi et surtout d'assurer l'étanchéité aux fluides de formation (gaz, huile et eau). Cette dernière fonction présente un intérêt particulier pour les pétroliers. Le ciment de puits joue également un rôle environnemental important dans les zones proches du forage puisqu'il permet d'isoler les nappes d'eau et éviter leur pollution par les autres types de fluides.

La cimentation s'adresse souvent à des puits situés entre 1000 et 4800m de profondeur. A ces profondeurs, le coulis est rapidement soumis à des conditions thermodynamiques extrêmes pouvant atteindre 180°C et 150MPa (Barron, 2009), d'où la nécessité de disposer de liants capables d'assurer un meilleur contrôle rhéologique. Sauki et Irawan (2010) ont montré qu'à des profondeurs atteignant 6096 m, la température du puits se situe à 175°C. Il s'agit de conditions extrêmes nécessitant des ciments spécifiques. Le ciment injecté dans le forage doit avoir des propriétés conférant au coulis une prise plus ou moins tardive, pour permettre à la boue de parvenir à la profondeur d'intérêt. Le premier ciment avec des propriétés retardant le durcissement a été développé en 1929 par la compagnie pacifique des ciments (« Pacific Portland cement compagny »). Depuis, plusieurs types de ciments ont été inventé avec le même objectif de retarder la prise et le durcissement tout en améliorant les capacités rhéologiques. La différence entre ces ciments réside sur le comportement rhéologique de chaque boue en fonction de la profondeur atteinte et son degré de résistance au sulfate.

Cinq classes de ciment pétrolier sont ainsi développées pour vérifier les propriétés pouvant palier tous les problèmes dynamiques exposés, mais aussi et surtout résister aux attaques chimiques en particulier celles des sulfates. Il s'agit des ciments de classe A, B, C, G, H. Ce sont les principales classes de ciment adaptées, définies par la norme de l'Institut Américain du Pétrole (API), pour être utilisé dans les puits pétroliers (Ghabezloo, 2008, Barron, 2009). Une des spécificités des ciments pétroliers est qu'ils contiennent une faible

teneur en aluminat (C_3A), phase de ciment qui favorise la sulfatation. La faible teneur en aluminat est également requise pour éviter le durcissement rapide de la boue. En effet, les ciments de classe G et H sont aujourd'hui les plus utilisées car se situent entre les gammes de résistance aux sulfates modérée (MSR) et de résistance aux sulfates élevée (HSR), dont la proportion pondérale en C_2A ne dépasse pas respectivement 8% pour les MSR et 3% pour les HSR. En termes d'eau de gâchage, les deux ciments pétroliers (G et H) diffèrent par le rapport eau/ciment optimal, et leur densité. Les ciments de classe G sont composés de particules de petites tailles offrant ainsi une hydratation rapide comparée au ciment de classe H. Pour le ciment G le rapport massique eau/ciment doit être compris entre 0.4 et 0.45, alors qu'il est de 0.38 pour le ciment de classe H. Le tableau 1.2 regroupe les propriétés physiques des différents ciments pétroliers répertoriés par l'API.

Tableau 1.2 : Caractéristiques physico-chimiques des ciments pétroliers.

Classe de ciment	A	B	C	G	H
propriétés	P = 2km, d = 15.6 ppg (additifs requis)	P = 2km, d = 15.6 ppg MSR-HSR	P = 2km, d = 14.8 ppg MSR-HSR	P = 2.5km, d = 15.8 ppg MSR-HSR	P = 2.5km, d = 16.5 ppg MSR-HSR

1ppg (pound per galion) = $0.12g/cm^3$, p est la profondeur maximale atteinte sans additif.

La composition élémentaire du ciment de classe G, rapportée dans le tableau 1.3 montre clairement que contrairement au ciment portland ordinaire (CEM I), le contenu en aluminium est faible, ce qui justifie la résistance du ciment aux attaques sulfatiques, pouvant entraîner un gonflement.

Tableau 1.3 Les principaux composants du ciment de classe G et leur teneur en % massique (Kasdi et al, 2003)

CaO	64.00	MgO	1.77
SiO ₂	20.20	SO ₃	2.64
Al ₂ O ₃	3.77	K ₂ O	0.41
Fe ₂ O ₃	4.92	Na ₂ O	0.17

Les données rapportées dans le tableau 1.4, comparent la composition normative d'un ciment portland ordinaire (« OPC » ordinary portland cement) répertorié « CEM I » dans la

norme européenne et un ciment pétrolier de classe G. Le tableau montre également que l'aluminate et le gypse constituent les phases à faible concentration pour un ciment pétrolier vis-à-vis d'un ciment portland. Ceci permet de réduire l'agressivité de l'oxyde de soufre sur le ciment, limitant ainsi les risques d'expansion ou de retrait.

Tableau 1.4 : Comparaison de la composition chimique et minéralogique moyenne d'un ciment portland et un ciment pétrolier de classe G

Nom	Formule	Notation	%massique du ciment portland	%massique ciment de classe G
Alite	Ca_3SiO_5	C_3S	50-70	48-65
Belite	Ca_2SiO_4	C_2S	15-25	20-30
Aluminate	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	5-12	3-8
Ferrite	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$	C_3AF	4-15	8-15
gypse	$\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	CSH_2	3	1.4

Le ciment de type « oil cement » peut être utilisé pour des profondeurs importantes (jusqu'à 2500m) s'il est utilisé seul, alors qu'il peut couvrir de plus grandes profondeurs s'il est utilisé avec des additifs spécifiques (retardant, plastifiants, anti-mousses). Ces produits présentent plusieurs avantages (faible chaleur d'hydratation, faible viscosité, maniabilité) justifiant leur usage dans les puits pétroliers et évidemment dans les puits servant pour l'injection et le stockage du CO_2 . La figure 1.1 montre une opération de cimentation d'un puits pétrolier (à gauche) et les différents scénarios attendus pour le coulis selon la nature du ciment et les conditions rhéologiques (à droite).

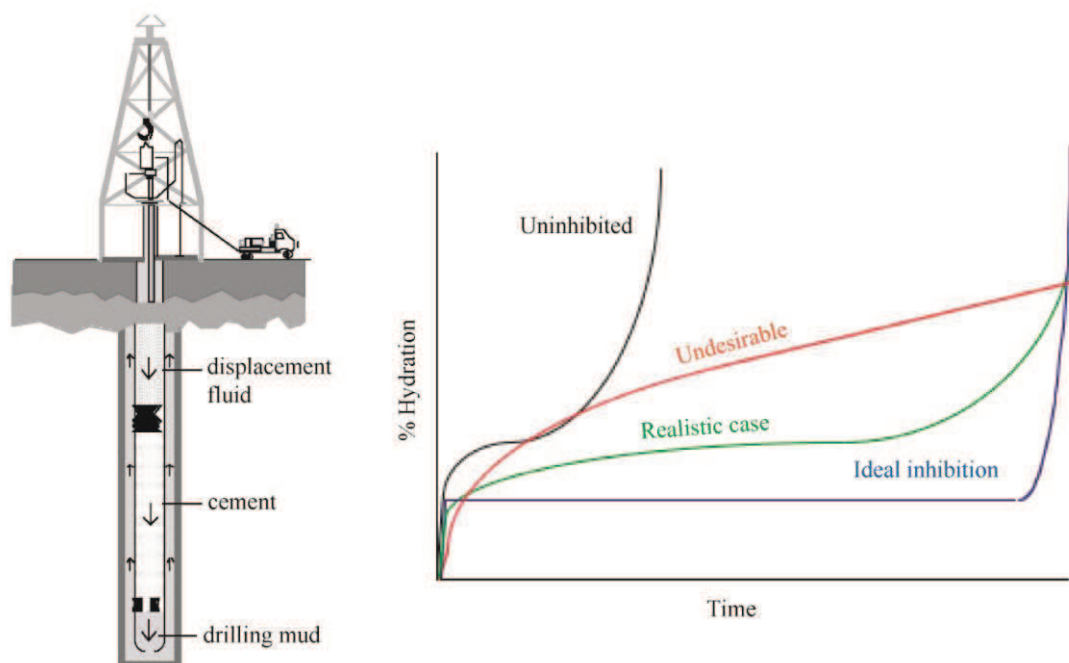


Fig. 1.1 : Opération de cimentation des puits et devenir du coulis après injection (Barron, 2009). La courbe verte représente le cas réel attendu pour un ciment de bonne qualité. La courbe bleue est une condition idéale et théorique très incertaine à rencontrer. La prise rapide caractérisée par la courbe grise est le cas pervers montrant un ciment de mauvaise qualité pour usage pétrolier.

1.2. Hydratation du ciment

La chimie des hydrates du ciment est un domaine d'étude assez complexe, de par le nombre de degré de liberté (qui prend en compte les éléments majoritaires du ciment : silicium, calcium, aluminium, fer, Magnésium, sulfates et eau) et de par la complexité chimique des hydrates formés.

L'hydratation et la prise du ciment passent par les réactions chimiques exothermiques et thermo-activées entre le clinker (aux grains poly-phasiques) et l'eau de gâchage (Mounanga 2003). Le rapport massique eau/ciment (w/c) est le paramètre le plus important pour le durcissement, l'évolution de la microstructure et également pour la résistance de la pâte à la compression. Les études ont montré que le rapport (w/c) optimal se situe entre 0.35 et 0.55 (rapporté par Ghabezloo, 2008). Les ciments de forage sont généralement malaxés avec des rapports $w/c = 0.4$ pour le ciment de classe G alors que pour le ciment de type H, ce rapport est de 0.38 (Gabezloo et al., 2008 ; Kutchko et al., 2007, 2008, Wigand et al., 2009, Duguid et al., 2009).

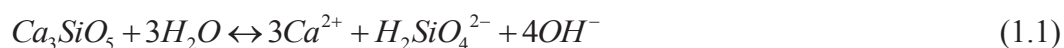
Les réactions d'hydratation du ciment conduisent ainsi à la formation des phases hydratées dont les plus importantes sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, appelé aussi portlandite (CH). Les C-S-H et la portlandite représentent entre 70 et 80% de la pâte hydratée. D'autres phases avec des teneurs plus ou moins faibles constituent les hydrates secondaires, et sont généralement enrichies en aluminium et/ou en soufre et d'autres en magnésium ou en fer.

1.2.1. Processus de l'hydratation du ciment

Nous rappelons que le ciment est un système multiphasique complexe, qui mélangé avec de l'eau fait prise selon une cinétique propre d'hydratation, gouvernée par des réactions de dissolution-précipitation. Les réactions d'hydratation des ciments font intervenir différentes équations décrivant le système à l'état d'équilibre ou à l'état de non équilibre thermodynamique. L'hydratation a lieu par un mécanisme de substitution continue de l'espace initialement occupé par le ciment et l'eau par des produits d'hydratation. Le moteur de ces réactions est la différence de surface spécifique et de masse volumique apparente entre la pâte hydratée et le ciment anhydre, processus impliquant le volume molaire des espèces minérales et leur solubilité.

- **Précipitation des CSH**

La dissolution congruente des phases anhydres (C_3S) a lieu par la libération de trois moles de calcium (Ca^{2+}) et une mole de l'ion silice hydrogéné ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$). Pour équilibrer le système, cinq moles de l'ion hydroxyde sont nécessaires. Dès que le pH, du système dépasse 12, on obtient la relation :



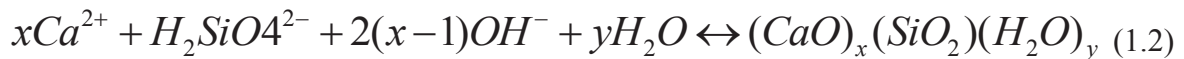
Les C_3S n'atteignent jamais un équilibre complet que commence à se former les premiers hydrates de CSH. Ainsi, la dissolution pure ne dure que quelques minutes (30 à 60 min).

A partir de ce stade, les deux réactions deviennent simultanées et compétitives.

Au fur et à mesure que la dissolution progresse, la précipitation des hydrates de silicates de calcium prend place tout autour des phases anhydres (C_3S). Cette précipitation précoce a lieu à cause de la sursaturation dans la solution des espèces Ca^{2+} , HSiO_4^- et OH^- ,

constituant un nucleus où commence la croissance des germes de CSH (Jenning 2000). Les CSH proviennent également des C_2S qui se dissolvent dans l'eau en libérant 2 moles de Ca^{2+} et une mole $H_2SiO_4^{2-}$. L'équilibre de la réaction nécessite 2 moles de OH^-

L'équation de précipitation des CSH s'écrit ainsi :



Au cours du processus d'hydratation, la stœchiométrie des CSH est variable et le rapport Ca/Si évolue de manière discontinue, le long d'une solution solide, mais ne dépasse jamais 2 (Benard, 2005). Les études conduites sur l'hydratation des CSH se sont basées sur l'évolution du rapport Ca/Si en fonction de la concentration de CaO.

(Ahmed 2003, Taylor 1997, Greenberg 1967, Steinour 1957) ont indiqué qu'à partir d'une concentration de CaO de 2 mmol/L, le gel de silice se convertit progressivement en CSH en fonction de l'augmentation du rapport Ca/Si.

- Précipitation de la portlandite

Comme évoqué précédemment, le complexe silicaté se combine avec les ions calcium libérés progressivement par le phénomène de dissolution. L'enrichissement du complexe en Ca est contrôlé par le rapport Ca/Si. Une fois que ce rapport tend vers des valeurs limites (~ 5 à 2), le calcium en surplus se combine avec les ions hydroxyde du système pour constituer la portlandite suivant l'équation :



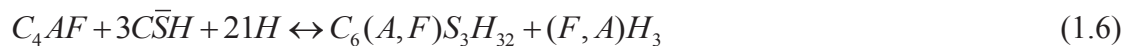
- Précipitation des phases secondaires

Nous rappelons que plus de 90% en masse de la pâte du ciment est constitué des hydrates dont 70% provenant de l'hydratation de C_3S et C_2S . Les systèmes sulfoaluminates de calcium dont le monosulfoaluminates (C_3ACSH_{12}) et le trisulfoaluminate de calcium hydraté appelé communément ettringite dont la notation cimentaire est $C_3A(CS)_3H_{32}$ constituent les phases principales des hydrates secondaires. La phase aluminates (C_3A), s'hydrate en fournissant l'hydrogarnat (appelé aussi katoite), ou réagit avec le gypse (sulfate de calcium hydraté), pour fournir des sulfoaluminates hydratés.

La précipitation de l'hydrogarnat est régie par l'équation :



En présence de l'eau et du gypse, les phases aluminates (C_3A) et ferrite (C_4AF), produisent de l'ettringite (ou AFt) ou de l'ettringite riche en fer, suivant les équations de réaction:



1.2.2. Aspect cinétique du processus d'hydratation du ciment

Les différentes étapes d'hydratation du ciment peuvent être suivies par la technique de calorimétrie. La technique permet à travers la chaleur dégagée par la réaction d'hydratation de suivre l'évolution au cours du temps de la vitesse d'hydratation des principaux constituants des ciments (C_3S , et C_2S). L'avancement de la réaction d'hydratation à travers les processus de dissolution (C_3S) et de précipitation (CSH) est déterminé par l'intégration du flux thermique au cours du temps, à partir de traitement mathématique.

La figure 1.2 tirée de Damidot (1990) et reprise par Bernard, (2005) montre l'avancement de la réaction d'hydratation par intégration du flux thermique dégagé lors de l'hydratation d'un gramme de C_3S .

Trois principales étapes décrivent le degré d'avancement de la réaction :

La première étape correspond à la période d'hydratation immédiate qui dure 15 minutes environ, au cours de laquelle le clinker est entamé par l'eau de gâchage, dont la dissolution provoque une réaction thermique caractérisée par le premier pic du flux. Cette période est suivie de la germination de CSH, qui débute à partir de l'enrichissement des ions et de la sursaturation de la solution. Il s'agit de la période de nucléation des premiers germes où les CSH se comportent comme de points de colle autour des grains de C_3S anhydres. Ceci s'observe entre 2 et 6h du gâchage (Mounanga 2003, Damidot 1990). Il s'agit de la période « dormante » où l'hydratation est ralentie par une barrière constituée par les premiers hydrates. La prise du ciment se manifeste ainsi par le passage de l'état de suspension des constituants à l'état de matière solide (Gaweska, 2004).

La deuxième période est celle de croissance des germes où les CSH viennent entourer progressivement et d'une manière accélérée la surface du flocculat des silicates tricalciques.

Au cours de cette phase les ilots de CSH déposés se joignent et s'accumulent le long de la dissolution de C_3S (Damidot, 1990).

La troisième période correspond à une croissance par un mécanisme de diffusion au cours de laquelle les réactifs diffusent à travers les CSH. Ce processus a lieu après une semaine environ d'hydratation, et dure tout au long de la période de cure de manière ralentie.

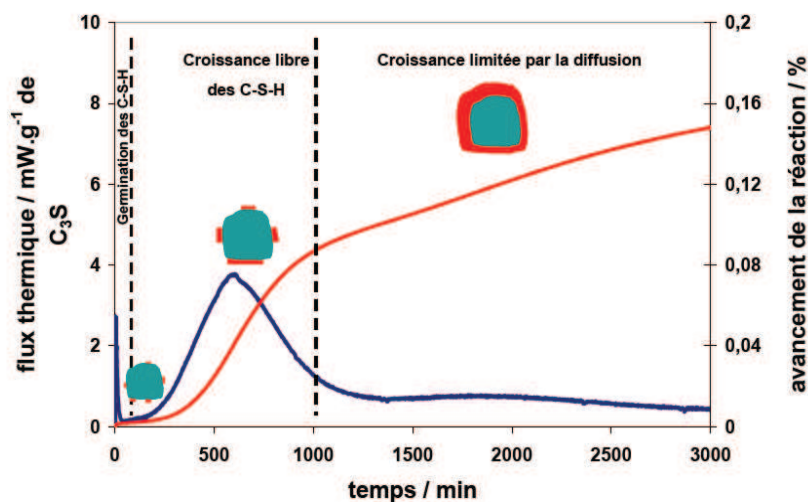


Fig. 1.2 : Cinétique de précipitation des hydrates : étude par calorimétrie (Damidot, 1990, Bernard, 2005).

L'analyse de la courbe d'avancement de l'hydratation en fonction du temps (figure 1.2) montre que la germination et la croissance des CSH à partir du silicate tricalcique se déroulent dans les premières minutes suivant le gâchage (Bernard 2005). Cette évolution s'apparente à la formation d'une coque autour du grain anhydre. Il apparaît clairement qu'à partir de $t = 1000$ min, correspondant à l'entourage complet du grain anhydre par les germes de CSH, la croissance devient beaucoup plus lente mais régulière, et contrôlée par la diffusion. En l'absence d'hydroxyde de calcium, la vitesse de précipitation des CSH est rapide. Au contraire lorsque l'hydratation est initiée dans des solutions riches en hydroxyde de calcium, la précipitation des CSH est relativement lente. La silice est rapidement consommée en début d'hydratation laissant le calcium en saturation limitant ainsi la croissance des CSH.

Au cours de la première étape, celle de croissance de germe, on assiste au processus de prise du ciment matérialisé par deux principaux mécanismes :

Les particules en suspension agglomèrent sur un support solide qui lui est lié par des forces d'attraction. Grâce à ces attractions, les particules se rapprochent et forment des agrégats autour du grain solide. On parle dans ce cas de phénomène de coagulation (Nouacbaour 1997 et Bernard 2005). La coagulation n'est possible que lorsque la solution comprend une concentration minimale de 2 mmol/L de chaux.

La suspension coagulée évolue progressivement par la précipitation à la surface du flocculat des CSH, entraînant le durcissement progressif de la pâte de ciment. Ce phénomène dit de rigidification nécessite 7 mmol/L d'hydroxyde de calcium pour se matérialiser. En effet les CSH passe rapidement de l'état de croissance libre vers la croissance par diffusion, renforçant ainsi la structure et la connectivité des couches coagulées. La précipitation des CSH est donc le moteur de la cohésion de la pâte de ciment, lui conférant sa structure et sa résistance mécanique.

L'hydratation des C₂S suit la même évolution que les C₃S avec une cinétique 20 fois plus lente. Les réactions associées fournissent peu de Ca(OH)₂ et des CSH.

Plusieurs paramètres physicochimiques peuvent influencer le processus d'hydratation du ciment :

- La granulométrie :

Tous les constituants ne présentent pas la même surface libre. Ainsi les composantes réagiront à différentes vitesses (Lea 1998). Plus le ciment présente une surface spécifique importante, plus la cinétique d'hydratation sera plus rapide (Bentz et al., 2000).

- La température

La température est un paramètre thermodynamique important pour la cinétique de réaction d'hydratation des ciments. Comme pour toutes les réactions chimiques, le processus d'hydratation obéit à la loi d'Arrhenius :

$$(R_r = Ae^{\frac{E_a}{RT}}) \quad (1.7)$$

Une augmentation de la température entraîne une accélération de la vitesse de réaction. Regourd (1975) a indiqué qu'à 40°C, les hydrates formés sont de même nature et de même stabilité qu'à 20°C. Taylor (1997) montre que l'hydratation des ciments à 100°C n'a aucun effet sur la chimie du matériau.

Mendes et al, (2003) ont étudié l'effet de la température sur la microstructure de la pâte de ciment. Ils ont constaté que la vitesse d'hydratation est accélérée par la température,

conduisant à une résistance mécanique importante. Cependant, pour une période de cure sous température avancée, la porosité de la pâte augmente et diminue la résistance du matériau.

Dans les puits de pétrole où la température peut dépasser 100°C, les ciments durcissent à des conditions extrêmes entraînant une distribution différente de la microstructure (Jaquemet, 2006).

- La quantité d'eau

Elle intervient dans les processus d'hydratation, dans un premier temps par la solubilisation du ciment, en concentrant les éléments ioniques, et ensuite s'intègre dans le système hydraté une fois que la solution devient sursaturée par rapport au CSH et au CH. Lorsque le volume d'eau est faible vis-à-vis du ciment, les concentrations interstitielles sont d'autant plus grandes que la précipitation des hydrates est rapidement amorcée. Le contact entre les grains augmente alors et favorise la nucléation des CSH. Néanmoins Powers (1947) a indiqué qu'une hydratation rapide initiée par un faible rapport w/c, entraîne un affaiblissement à long terme de la compétition du complexe dissolution-précipitation. En revanche Baroghel-Bouny (1994) et Watman (1968) cité par Mounanga (2003), ont infirmé la notion de dormance de l'hydratation car elle peut continuer avec l'eau capillaire des CSH.

Ainsi une quantité optimale d'eau est requise pour parvenir à une meilleure hydratation.

1.3. Caractéristiques structurales et durabilité de la pâte de ciment.

La pâte de ciment durcie constitue un milieu poreux où les théories du milieu continu peuvent s'appliquer (écoulement et transport réactif). Il est donc judicieux de décrire les différentes gammes de porosité pour mieux comprendre leur influence vis-à-vis de structures annexes (telles que les fissures) sur les propriétés de transferts.

1.3.1. Propriétés physico-chimiques de la pâte de ciment

Les CSH et la portlandite forment les principaux constituants du ciment hydraté. Powers and Brownyard (1947) ont été les pionniers à caractériser les principaux produits d'hydratation. Les études qui ont suivi (Diamond et al, 1986, 1999, Jenning 1994, Damidot, 1990) ont montré que les CSH interviennent principalement dans l'évolution de la

microstructure et la résistance mécanique. La portlandite définit quant à elle **la durabilité du matériau**. Il s'agit d'un paramètre très important à étudier dans la physico-chimie des matériaux cimentaires. La durabilité n'est pas un paramètre directement intrinsèque au matériau. Elle est l'interaction de ce dernier avec son environnement. Ainsi, intervient le rôle prépondérant de la portlandite, qui grâce au pH ultrabasique ($\text{pH} = 12.48$, d'après Thiery 2007) qu'elle confère au matériau, constitue un tampon contre les agressions extérieures. Elle réagit en conséquence pour équilibrer son milieu avec l'extérieur. L'épuisement du stock de portlandite, principale réserve de la basicité est préjudiciable pour les ouvrages puisqu'aucune protection n'existe par rapport à la corrosion de l'acier des armatures (cas du domaine de la construction) ou l'acier de cuvelage (cas des puits cimentés). Cependant, la durabilité des matériaux peut être secondairement associée aux propriétés physicochimiques des CSH. En effet plus les CSH se développent plus la porosité devient faible ce qui a pour effet de réduire le coefficient de diffusion des agents agressifs et augmenter les performances du matériau.

1.3.2. Propriétés mécaniques des ciments

Tout comme la durabilité et les propriétés de transport, les propriétés mécaniques sont intimement liées aux propriétés structurales et texturales. C'est une caractéristique importante de la pâte de ciment, puisqu'elle définit la façon dont s'arrangent et se distribuent les particules solides par rapport aux pores. En effet les propriétés mécaniques (module d'élasticité, et résistance à la traction), sont liées à la compaction, ainsi qu'à la taille et aux réarrangements des pores. L'accroissement des performances mécaniques des produits d'hydratation des ciments dépend du degré de réduction de la porosité capillaire au détriment de la nanoporosité (inférieur à une centaine de nanomètre) définit par l'empilement des nanocristaux de CSH. Ces derniers étant la phase hydratée la plus importante, ils confèrent à la pâte de ciment l'essentiel de la résistance mécanique.

D'autre part, le rapport w/c admet une influence sur le temps de cure, et donc sur les propriétés mécaniques. Plassias (2003) montre que lorsque le rapport w/c diminue, les particules de ciment se rapprochent, ce qui conduit au développement de CSH qui créent des liens entre les grains. Dans le cas où le rapport w/c est élevé, les particules de CSH n'arrivent pas à combler les espaces puisque il y a un excès d'eau, entraînant ainsi une faible cohésion du matériau. Pour des w/c élevés, les diamètres de pores augmentent (ceci

est vrai pour $w/c \geq 0.6$) ; le système est alors dit à grains dispersés, noyés dans la phase liquide. En revanche pour des rapports $w/c \leq 0.4$, le système est dit granulaire compact rempli d'eau.

La température influence également la résistance mécanique de la pâte de ciment (Gallucci et al, 2006).

1.3.3. Structure de la pâte de ciment

La porosité de la pâte de ciment s'étend sur une large gamme d'échelles (voir tableau 1.5) qui est décrite classiquement par :

- **La porosité de gel**, intrinsèque à la phase des CSH, elle se situe sur quelques nanomètres. A cause de la taille très faible de ce type de porosité, les processus de transport envisageables sont minimes et n'altèrent pas ou peu la microstructure des ciments (Gallucci et al, 2007).
- **Les pores capillaires** correspondent à l'espace non rempli par les matériaux solides produits d'hydratation. Il s'agit en d'autre terme du reste des vides de la pâte hydratée occupé par l'eau (Houst, 1992). Le développement de ce type de vides dépend du rapport Eau/Ciment, et donc du degré d'hydratation. Ainsi plus le rapport w/c est grand, plus le développement de macropores est important. Les pores capillaires comprennent les macropores (pour les vides de diamètre $\varnothing > 50$ nm) et les mésopores ($2.6 < \varnothing < 50$ nm). (Houst, 1992)
- **Les grands pores** ont un diamètre supérieur à 5 μm . Il s'agit de volumes d'air d'origine accidentelle, développés à cause de bulles d'air persistantes au cours du compactage ou du moulage des éprouvettes. La taille de ces pores est comprise entre quelques dizaines à quelques centaines de microns. Houst (1992) a montré qu'ils se situent entre 10 μm et 200 μm . Le malaxage joue un rôle important au développement de ces vides. Le volume d'air accidentel représente généralement une petite fraction par rapport à l'ensemble de la porosité dominée par la gamme de porosité de gel et capillaire. Ceci indique qu'il ne s'agit que de structure isolée, ne jouant normalement aucun rôle sur le transfert de matières.

Tableau 1.5 : Classification des pores dans une pate de ciment durcie (Houst, 1992 et Bazant, 1988).

Nomenclature des pores	diamètres	Remarques
Microfissures Bulles d'air	10 μm -0.2 mm	Limitent la résistance et la durabilité surtout en cas d'interconnexion
Macropores	50 nm-10 μm	Pores capillaires : reste de vides remplis d'eau
Mésopores	$2.6 < \text{Ø} < 50 \text{ nm}$	
Micropores	$< 2.5 \text{ nm}$	Porosité de gel ou de CSH

1.3.4. Nature de l'eau présente au sein des hydrates de ciment.

Rougelot (2008) a mis en évidence à partir d'essais de désorption de vapeur d'eau l'état de l'eau qui occupe les pores des matériaux cimentaires. Il a montré que les principaux vides occupés par l'eau étaient de types capillaires et adsorbés à la surface des CSH.

- **L'eau capillaire : eau remplissant les pores capillaires**

Au fur et à mesure de l'avancement du processus d'hydratation, l'eau de gâchage est régulièrement consommée par le ciment anhydre. Le reste de cette eau remplit les macropores et les mesopores constituant ainsi l'eau capillaire. Le volume de ces pores diminue avec l'avancement de l'hydratation. L'eau présente est considérée comme libre c'est-à-dire, qui peut s'évaporer à 105°C (Rougelot, 2008).

- **L'eau adsorbée**

L'adsorption de l'eau sur les feuillets de CSH se fait grâce aux forces physiques types Van der Waals. La présentation de la structure des CSH permet de rendre compte de ce type d'adsorption. L'eau adsorbée s'évapore à l'étuve à 105°C également.

Une autre adsorption se caractérise par un échange électronique entre l'eau de l'espace interfoliaire et le solide. L'eau adsorbée fait partie de la structure et devient difficilement évaporable à basse température.

- **Eau de structure**

C'est l'eau chimiquement liée à la structure du matériau cimentaire. Elle fait partie intégrante des CSH et des autres hydrates. Il s'agit de l'eau capillaire fixée au sein du solide par le processus d'hydratation. La caractérisation de cette eau par évaporation, conduit à la désorganisation de la structure du ciment hydraté, puisqu'elle demande un cycle de chauffe à de hautes températures.

1.3.5. Structures physiques des hydrates.

La structure globale des hydrates est dominée par le gel de CSH. Les pâtes de ciment hydratées présentent une résistance à la compression plus élevée (50 MPa après 28 jours). Le développement de la résistance de la pâte est consécutif aux premières heures de prise (dont l'ordre de grandeur s'élève de 2h à 3h). Il s'agit de la période de durcissement accompagnant la réaction d'hydratation qui peut durer plusieurs mois. Au cours de cette période, la pâte de ciment acquiert sa stabilité et sa compacité.

Les CSH confèrent au ciment hydraté sa résistance mécanique. Bernard (2008) a montré le parallélisme qui existe entre la cohésion et la rigidification du ciment avec le développement de la structure des CSH. Au fur et à mesure que précipitent les CSH, la résistance de la pâte augmente en continue, liée à la substitution des solides C_3S et C_2S par les CSH et la consommation de l'eau. Les interactions entre C_3S et CSH ont été étudiées par Nachbaur (2001), à partir des mesures rhéométriques et dynamiques.

Comme évoqué au paragraphe précédent, le développement de la structure du ciment est en liaison avec le rapport des surfaces spécifiques ciment-pâte et les densités apparentes. En effet, les surfaces développées par les CSH étant plus grandes que celles des C_3S , la cohésion se développe sur les CSH ce qui a pour effet de réduire la porosité capillaire par la fixation chimique de l'eau. Ainsi la structure de pore de gel se développe et elle est intrinsèque au CSH.

Taylor (1997) a décrit la morphologie du gel de CSH à partir des observations MEB, ce qui a permis ensuite à Diamond (1986) de classer sa structure en quatre types suivant le degré d'hydratation :

- Le type I : est un ensemble de fibres minces enchevêtrées en microfibrilles. Ce type de structure s'observe en début de prise
- Le type II : morphologie en nid d'abeilles ou alvéolaire
- Le type III : les CSH se constituent en agrégats massifs de géométrie sphérique
- Le type IV : Structure dense et amorphe visible sur des pâtes vieilles

A cause de sa structure complexe en colloïde liée à sa faible cristallisation, les CSH sont des matériaux assez difficiles à décrire.

Pour caractériser leurs structures, les auteurs ont fait intervenir des modèles conceptuels dont celui développé par Serada et Feldman (1968), celui de Jonsson et al, (2004) basé sur une simulation numérique type monte carlo et récemment celui développé par Jennings (2000 et 2008) (documenté par Gabezloo, 2008).

Serada et Feldman (1968) ont décrit la morphologie de type I comme une structure lamellaire dont chaque lamelle est formée de deux à trois feuillets de dix microns d'extension, contenant de l'eau d'insertion (voir figure 1.3).

Une couche octaédrique de chaux s'intercale entre deux couches tétraédriques de silice.

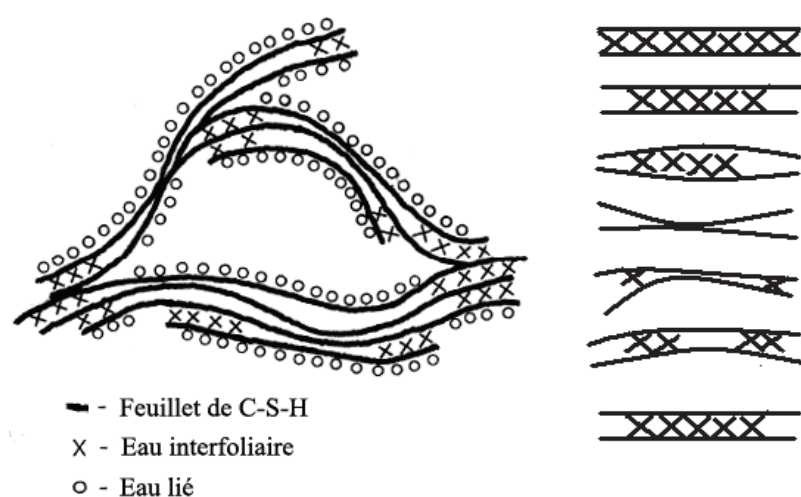


Fig. 1.3 : Modèle de Feldman et Serada (1968) : Le modèle décrit les CSH comme un empilement de feuillets où viennent se loger des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires.

Le modèle proposé par Jennings (2008) présente une morphologie de type III sous forme de colloïdes ou amorphe de CSH appelé aussi structure en globule. L'empilement des feuillets de quelques dizaines de nanomètres d'extension, regorge une porosité inter-globules. On n'y identifie ainsi des petits pores de gel entre les globules voisins et des grands pores entre les assemblages globulaires (figure 1.4).

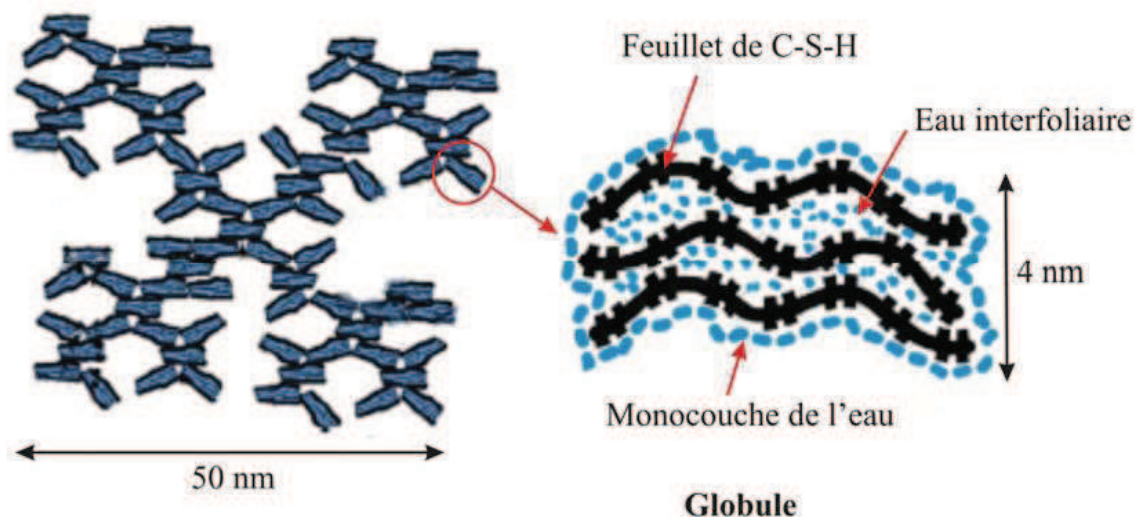


Fig. 1.4 Structure simplifiée des CSH selon Jennings (2008)

La portlandite est la phase de la pâte de ciment hydratée la plus cristalline. Elle a une structure en plaquette ou en prisme. Les atomes sont arrangés suivant des motifs hexagonaux où les ions calcium sont entourés par les ions hydroxydes.

1.3.6. Propriétés de transfert des matériaux cimentaires

La pâte de ciment est un milieu poreux donc par définition constitué de deux domaines distincts dont l'un est occupé par du fluide (eau ; vapeur ; air) définissant ce que l'on appelle les pores et l'autre constituant le squelette solide.

Les propriétés de transfert dépendent de la géométrie des pores qui est influencé par l'âge du ciment donc du degré d'hydratation, et du rapport eau-ciment.

Deux types de pores dominent les matériaux cimentaires durcis : il s'agit de la porosité de gel associée à la croissance des nano-cristaux de CSH et la porosité capillaire dont l'extension couvre une large gamme de 0.5 nm à 10 μm . (Bazant 1988, Monaga, 2004). Au-delà de 10 μm , les pores ne sont plus représentatifs d'une pâte de ciment.

- **Evaluation de la porosité de la pâte de ciment**

Deux méthodes sont généralement utilisées pour estimer expérimentalement la porosité. La porosité totale à l'eau consiste à mesurer l'absorption sous vide d'un échantillon préalablement séché jusqu'à 105°C à masse constante. L'essai se résume par le calcul du rapport de la différence pondérale entre l'échantillon saturée m_2 et l'échantillon de référence m_1 . On peut alors calculer la porosité totale accessible à l'eau par l'équation :

$$\phi_w = \frac{m_s - m_d}{V_T} \quad (1.8)$$

ϕ_w : Porosité totale accessible à l'eau

m_d : masse de l'échantillon séché à l'étuve

m_s : masse de l'échantillon saturé

V_T : Volume de l'échantillon immergé

Gallé (2001) a montré que la mesure de la porosité à l'eau est la méthode la plus réaliste puisqu'elle prend en compte toute la gamme de porosité décrite dans la pâte de ciment. La porosité de gel de CSH (0.5 nm) est ainsi comprise dans la mesure car l'eau est susceptible de pénétrer jusque dans la structure interne des CSH.

La méthode est facile à mettre en place et donne accès à la porosité totale, cependant elle ne permet pas de renseigner rigoureusement sur la durabilité du matériau cimentaire.

La technique d'évaluation de la porosité par **l'intrusion de mercure** (PIM) est largement utilisée pour la caractérisation structurale de la pâte de ciment. La méthode consiste à suivre le volume du mercure injecté dans un échantillon sous pressions croissantes. Cette technique est assez efficace. Elle permet d'identifier la proportion des différentes gammes de rayons de pores pour l'échantillon étudié.

L'échantillon est placé dans un pénétromètre cylindrique (généralement en verre), comportant un capillaire dont la partie externe est métallisée. Le mercure est injecté après un vide complet sur le pénétromètre afin d'éviter que l'air puisse freiner son intrusion.

L'équation de Laplace relie la pression de mercure et le rayon de pore pénétré selon :

$$r_n = \frac{2\sigma \cos \theta}{P_n} \quad (1.9)$$

r_n : rayons des pores du matériau solide

P_n : pressions d'entrée du mercure

σ : tension superficielle du mercure

θ : angle de contact Hg-solide

Le mercure est un liquide non mouillant et non réactif sur la surface du solide. Ces propriétés confèrent à son application des résultats fiables. La technique est donc avantageuse dans la mesure où elle donne accès non seulement au réseau poreux mais aussi au rayon moyen de chaque gamme de pores accessible par le mercure. Ainsi les pores de grands diamètres (dizaines de microns) sont atteints à partir des faibles pressions d'intrusion (0.0035 MPa-0.60 MPa) alors que ceux de faibles diamètres ne sont accessibles qu'à des fortes pressions pouvant atteindre 400 MPa.

Les différentes classes de pores adressées par la PIM sont :

- Micropores : $\varnothing < 2 \text{ nm}$
- Mésopores : $2 \text{ nm} < \varnothing < 50 \text{ nm}$
- Macropores : $\varnothing > 50 \text{ nm}$

L'accessibilité de mercure à une classe de porosité dépend aussi bien de la taille de pore, de sa géométrie et de la distribution de la gamme de porosité (voir figure 1.5).

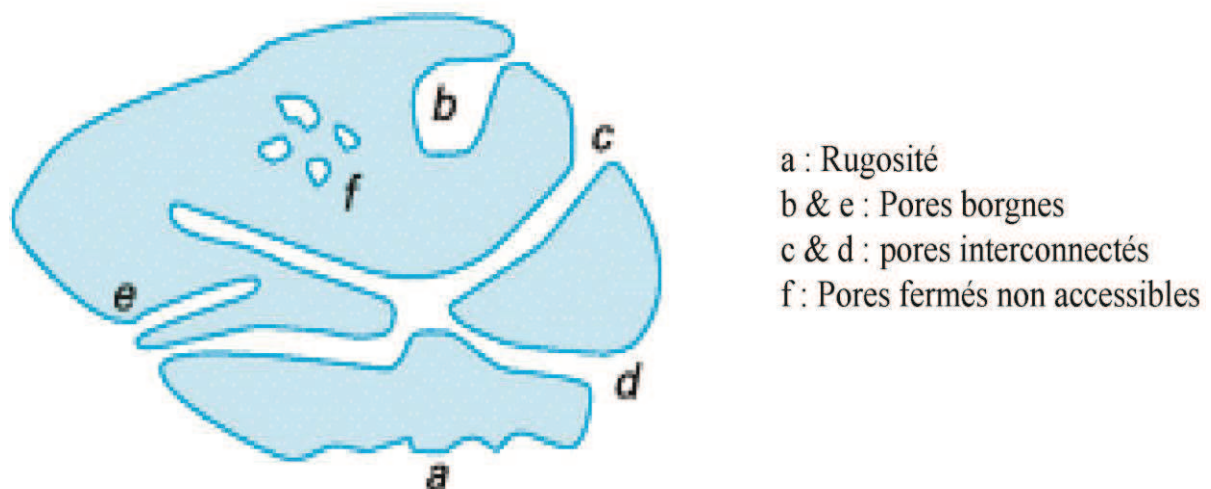


Fig. 1.5 : Les différents types de pores présents dans un matériau : cas des matériaux cimentaires.

- **Perméabilité et diffusivité dans les pâtes de ciment**

Les propriétés de transfert des matériaux cimentaires (perméabilité et coefficient de diffusion) jouent un rôle clé dans l'évaluation et la prévention de la durabilité des structures armées (dans le cas du domaine de la construction) et de l'intégrité du puits (dans le cas du stockage du CO₂).

La perméabilité k est un paramètre fondamental dans la caractérisation des phénomènes de transfert à toutes les échelles d'un milieu poreux ou fracturé tels que la pâte de ciment. Ce paramètre joue un rôle important dans la compréhension des phénomènes gouvernant la qualité du matériau cimentaire dans son jeune âge (Picandet et al, 2005 ; Rochdi et al, 2007).

La perméabilité mesure l'aptitude du matériau à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Le flux se transmet à travers le réseau poreux plus ou moins communiquant, mais surtout à partir d'un système de microfissures induites par les effets de chargement mécanique et la variation de température (Choinska, 2006). La granulométrie qui détermine la distribution de la surface spécifique constitue également un paramètre influençant la perméabilité des matériaux cimentaires. La distribution granulométrique des particules est liée au rapport eau/ciment et à la température de cure, en influence ainsi indirectement l'évolution de la perméabilité.

Les mesures de la perméabilité des matériaux cimentaires sont effectuées à partir de gaz à cause de la faible connectivité du système poreux dominant ($k \sim 10^{-19} \text{ m}^2$). L'essai de perméabilité à l'oxygène conduit par Thiery 2007, sur une éprouvette de béton de 5 cm de haut a permis l'évaluation de la perméabilité à partir d'une loi darcienne :

$$k_a = \frac{2QP_{atm}h\mu}{A(P^2 - P_{atm}^2)} \quad (1.10)$$

où h et A sont respectivement l'épaisseur (m) et la surface (m²) de l'échantillon testé.

P et P_{atm} sont respectivement la pression d'administration et la pression atmosphérique et μ est la viscosité dynamique du fluide (gaz) injecté.

Un essai similaire a été réalisé par Choinska, 2006, utilisant l'azote comme gaz percolant.

En revanche, d'après Houst (1992), il est possible de mesurer la perméabilité à l'eau selon la norme DIN 1048 (Deutsches Institut für Normung), qui consiste à forcer l'eau à pénétrer

un échantillon de ciment sous une pression ascendante de 1 bar à 3 bar pendant 48h puis à 7 bar au cours de 24h, en mesurant régulièrement la profondeur de pénétration.

La diffusivité ne dépend pas que des propriétés géométriques du milieu mais aussi de la nature du matériau, des conditions du gâchage (eau/ciment par exemple), et des conditions thermodynamiques de la cure. Les travaux de Page et al, [1981] ont montré que l'usage d'additifs lors du malaxage du ciment portland, entraîne des modifications sur le rapport Ca/Si (apport supplémentaire de silice), conférant au produit, un faible coefficient de diffusion effectif. Une pate de ciment ordinaire type CEM I a un coefficient de $44 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ alors que la même pate avec un ajout de 30% de cendres volant a un coefficient de $4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (Nguyen 2007). Les additifs participent ainsi à la modification de la microstructure de la pate pour réduire la porosité et la tortuosité. Ainsi, la porosité de gel devient de plus en plus importante au détriment de la porosité capillaire (Deplaisis 2003), réduisant ainsi le coefficient de diffusion. Des résultats similaires ont été reportés récemment par Kutchko et al. (2007) et Sauki et Irwan (2010).

La température de cure développe une résistance à la compression précoce pour le ciment hydraté au jeune âge. Ceci entraîne la diminution du pouvoir pénétrant des ions tels que les chlorures. Cependant, Taylor (1997), Kjelssen et al. (1990) et Kutchko et al, (2007) ont montré que l'augmentation de la température entraîne une production importante des CSH qui viennent entourer les grains anhydres, provoquant une limitation de l'accès à l'eau. Les hydrates qui se forment ensuite sont assez poreux, ce qui engendre une réduction de la résistance des pates dans le long terme.

CHAPITRE 2

ECOULEMENT ET TRANSPORT DE REACTIFS DANS LES MILIEUX FRACTURES

De nombreuses approches sont développées pour quantifier les écoulements en milieu fracturé à partir des propriétés de transfert (notamment la perméabilité). La perméabilité de fracture est un paramètre de base dans la compréhension des transferts de fluide aussi bien à l'échelle d'un réservoir qu'à l'échelle du laboratoire (Abdelghani et al., 2007, Sausse, 1998).

Les fractures jouent un rôle important dans l'évolution de masse rocheuse à faible perméabilité, car elles constituent les principaux réseaux d'écoulement contrôlant ainsi l'accélération de la vitesse de l'écoulement (par phénomène d'altération physico-chimique) ou réduction de la vitesse (par colmatage de ces dernières).

Dans cette étude portant sur les matériaux cimentaires, il est à noter que la pâte de ciment durcie est un milieu continu peu perméable car la porosité essentiellement de gel constitue des vides de structure occupés par l'eau d'hydratation, et donc ne favorisant pas l'écoulement.

L'écoulement est ainsi contrôlé majoritairement par un système de fissures constituant des drains de perméabilité plus ou moins importante.

Nous nous limitons ainsi à décrire dans ce qui suit la perméabilité en milieu fissuré afin d'esquisser le modèle d'altération au sein des microfissures de ciment.

Cependant le milieu fracturé est un système complexe, ce qui ajoute une difficulté supplémentaire à la quantification des écoulements. Les épontes des fractures présentes

généralement des hétérogénéités de structure (rugosité), qui définissent des géométries particulières sur la surface de la fracture. Ainsi, les deux faces parallèles des fractures développent une certaine topographie montrant par endroit des zones faiblement ouvertes et d'autres beaucoup plus ouvertes.

2.1. Etude des milieux fracturés

Deux approches sont généralement définies pour étudier les écoulements en milieu fissuré :

- Le modèle d'écoulement dans une fracture individuelle d'épaisseur plus ou moins constante à un débit introduisant une loi cubique (plan de poiseuille).
- Les modèles de perméabilité pour un réseau de fissures sont décrits par Scheidegger (1974) cité par Sausse (1998), en les regroupant sous deux familles : les modèles des tubes capillaires et les modèles des milieux poreux équivalents.

Dans la suite de ce travail, seul le premier cas sera étudié où on s'intéresse à une fracture simple, renfermant peu ou pas d'aspérités. Dans ce cas les vitesses d'écoulement sont supposées uniformes avec des écoulements laminaires ou plus ou moins turbulents impliquant le rôle de la rugosité de la fracture.

2.1.1. Système hydraulique en milieu fracturé simple

La simplification et l'intégration des équations de Navier-Stokes (cas d'écoulement laminaire) permettent de résoudre les problèmes d'écoulement entre deux plaques parallèles et séparées d'une espace a (fig.2.1). La loi macroscopique résultante est une description généralisée des écoulements en milieu réel.

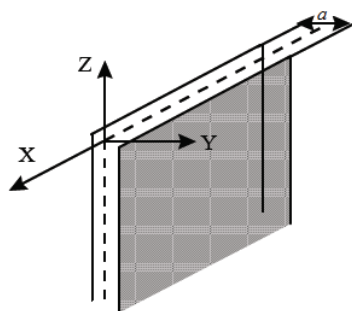


Fig. 2.1 : Schéma simplifié d'une fracture plane, d'épaisseur a

Les approximations faites sur les écoulements prenant effet entre deux plaques parallèles en régimes permanent facilitent l'intégration des équations de Navier Stokes dont le résultat est une loi cubique reliant la pression du fluide au débit d'écoulement en fonction de la largeur de la fracture.

- **Loi cubique**

La loi cubique découle des simplifications faites sur les écoulements au travers de deux plans parallèles où l'on suppose un régime permanent introduisant de faibles nombres de Reynolds. Les vitesses moyennes sont de l'ordre de 0.5 à 0.6 m/s pour des fractures larges de 1 mm et les nombres de Reynolds de l'ordre de 500 à 600 (Louis 1969, (rapporté par Sausse 1998)). Le fluide de percolation est incompressible, ce qui entraîne que l'équation de continuité s'écrit : $\nabla \vec{u} = 0$

En se basant sur les conditions de simplifications du système, l'équation de Navier-Stokes devient:

$$\{\rho(u.\nabla)u = \nabla p + \mu \nabla^2 u \quad (2.1)$$

Ainsi, dans ces conditions, la vitesse d'écoulement a une seule composante (parallèle à la direction de l'écoulement) et en l'absence de forces extérieures, les équations de Navier-Stokes ne sont reliées qu'à la pression. Il en sort donc que le terme advectif est nul suivant la direction x et y ($(u.\nabla)u = 0$).

Le profil de vitesse qui résulte de l'intégration de l'équation (2.1) selon la direction z s'écrit:

$$u_z = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dz} (x^2 - (a/2)^2) \quad (2.2)$$

On obtient ce qu'on appelle le profil parabolique de vitesse suivant l'écoulement général.

Sur une fissure de largeur l selon la direction y, le calcul du débit est donné par l'intégration du profil de vitesse suivant la direction x de l'ouverture :

$$Q_z = \int_0^a l u_z dx = l \int_0^a \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dz} [x^2 - (a/2)^2] dx \quad (2.3)$$

$$Q_z = la \frac{a^2}{12\mu} \frac{dp}{dz} = \frac{a^3 l \Delta p}{12\mu L} \quad (2.4)$$

La loi cubique qui est issue des simplifications des équations de Navier-stokes, est une fonction linéaire entre le débit d'écoulement et le gradient de pression $\frac{\Delta p}{L}$, et elle est proportionnelle à l'ouverture au cube.

L'équation $Q_z = la \frac{a^2}{12\mu} \frac{dp}{dz}$ lie également le débit Q , proportionnellement à la section d'écoulement la sachant que l'aire de la fracture constitue le drain de la charge hydraulique.

$$Q = k \frac{A\Delta p}{\mu L} \quad (2.5)$$

Il est intuitivement possible d'identifier la loi de Darcy (équation 2.5) et la loi cubique, afin de trouver une relation entre l'épaisseur de la fracture et la perméabilité intrinsèque du fluide percolant au niveau de l'ouverture. La perméabilité k (m^2) déduite est proportionnelle au carré de l'ouverture a (Noiriel 2005) :

$$k = \frac{1}{12} a^2 \quad (2.6)$$

2.1.2. Géométrie de la fracture et adaptation de la loi cubique

La loi cubique établie précédemment suppose que la fracture soit formée de deux épontes lisses et parallèles à ouverture constante. Cependant les expériences ont montré que des aspérités sur les surfaces supposées planes sont inévitables, entraînant des régimes d'écoulements non laminaires influencés par la rugosité de ces surfaces (voir figure 2.2).

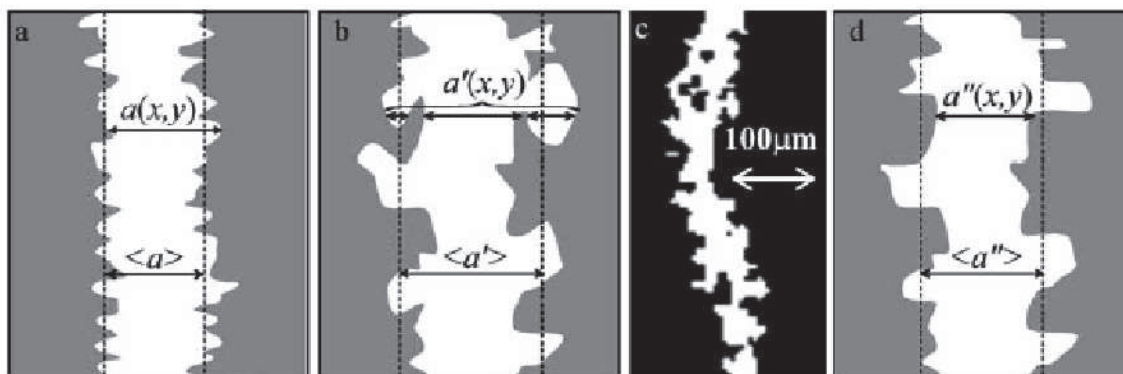


Fig. 2.2 : Fracture montrant des hétérogénéités de structures sur chaque plan : présence d'aspérités dues à la rugosité de surface (Gouze et al., 2003)

- **Rugosité des surfaces**

Les fractures réelles sont des surfaces à géométrie irrégulière sur toute la longueur, développant ainsi des altitudes variables sur les points de contacts et par rapport au plan moyen de la fracture. Ces aspérités sont susceptibles de provoquer l'installation de chemins préférentiels d'écoulement sur les zones de grandes ouvertures où la vitesse de circulation sera faible contrairement aux zones de moindres ouvertures. On peut estimer les paramètres géométriques du plan de fractures, telles que la rugosité relative, qui définit le régime d'écoulement.

La rugosité relative est une fonction du rayon hydraulique (R_H) qui est le rapport entre la section mouillée (section de la fracture S) et son périmètre (P).

Les équations décrivant la géométrie de la fracture sont tirées de Sausse 1998 et Noirel 2005.

$$D_H = 4R_H = 4(S/P) \quad (2.7)$$

L'estimation de la hauteur des aspérités moyennes fournit la rugosité moyenne ou absolue (R_A).

$$R_A = R_R / D_H \quad (2.8)$$

R_R est la rugosité relative, D_H le diamètre hydraulique, S et P sont respectivement la surface et le périmètre hydraulique de la fracture.

- **Nombre de Reynolds et Régime d'écoulement**

Le nombre de Reynolds est une constante caractéristique du régime d'écoulement. Cette grandeur adimensionnelle renseigne les perturbations occasionnées par les parois de la fracture. Il s'agit du rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses, et s'écrit :

$$R_e = \frac{D_H u}{\mu \rho^{-1}} \quad (2.9)$$

Les fluides de faible viscosité sont entraînés par des vitesses importantes conduisant à des fortes pertes de charges régulières au cours de leur écoulement par frottement aux aspérités du canal (Noirel, 2005). Le nombre de Reynolds est en effet inversement proportionnel à la viscosité, caractéristique permettant de déterminer la résistance à l'écoulement du fluide.

Les faibles valeurs de Reynolds inférieures à 2000, indiquent un écoulement en régime laminaire, domaine de fracture lisse (sans rugosité). Le régime d'écoulement est dit permanent ce qui suppose des débits constants et des surfaces de fractures planes. Il s'agit

du domaine d'application de la loi cubique (figure 2.3). Les pertes de charges sont minimales et données par la formule de Poiseuille qui permet de déterminer le nombre de Reynolds connaissant le coefficient de perte de charge λ :

$$\lambda = \frac{64}{Re}$$

Dans le cas d'un écoulement turbulent, le facteur de friction f_f est introduit dans la loi cubique pour corriger la rugosité.

$f_f = \left(\frac{96}{Re}\right)\left(1 + 3.1 \times \left(\frac{b}{a}\right)^{1.5}\right)$, b/a est le rapport entre la hauteur des aspérités de la surface et l'ouverture. Ce terme définit la rugosité (Jones et al., 1988).

La relation entre le débit et l'ouverture de la fracture s'écrit ainsi :

$$Q_z = l \frac{a^3}{12\mu f_f} \frac{dp}{dz} \text{ et } k = \frac{1}{12 f_f} a^2 \quad (2.10)$$

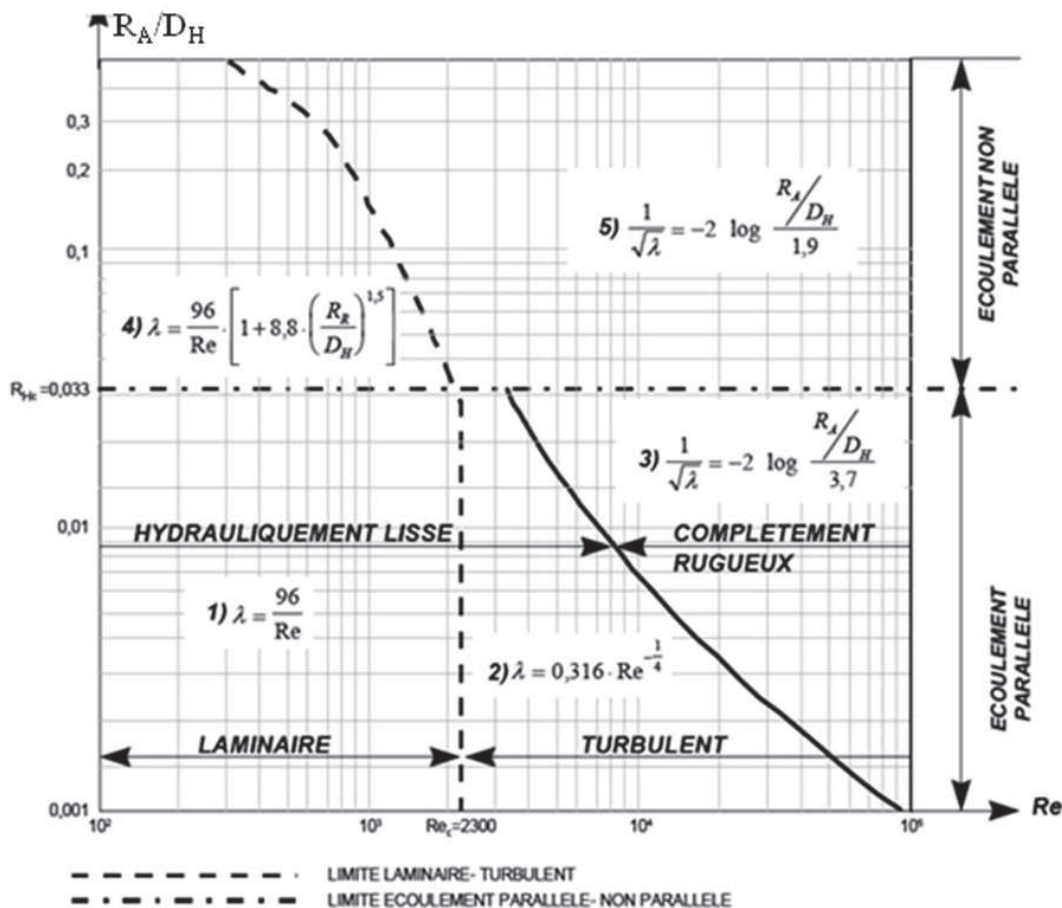


Fig. 2.3 : Régimes d'écoulement associés au degré d'hétérogénéités de fracture. On constate que le régime d'écoulement lisse est caractérisé par des nombres de Reynolds $Re < 2000$ (In Sausse, 1998).

Lorsque les particules fluides se déplacent de manière irrégulière et variable dans le temps, le mouvement est instable et désordonné. Dans ce cas le régime d'écoulement est dit turbulent et correspond à des nombres de Reynolds supérieurs à 2300.

Le coefficient de perte de charge définit la rugosité et le situe selon que les lignes de courant sont régulières parallèles ou non (fig. 2.3).

Nous nous apercevons que la loi cubique est applicable sur tout le domaine délimitant l'écoulement laminaire. De Marsily (1981) évoque une limite laminaire turbulente située à un nombre de Reynold de 100, tandis que Louis (1969) stipule que les écoulements plans de Poiseuille se situent entre des Reynolds de 500 à 600.

2.2. Couplage chimie transport en milieu poreux/fracturé

Trois processus majeurs régissent les écoulements des fluides en milieux poreux. Il s'agit des phénomènes advectifs faisant intervenir la vitesse d'écoulement dans le transport, la dispersion dynamiques et la diffusion moléculaire (faisant intervenir la concentration des espèces du fluide).

En présence de soluté, celui-ci est entraîné par le flux, qui au cours de son cheminement, interagit avec la matrice rocheuse. La microstructure influe également sur le transport des espèces en solution. Ainsi les mécanismes réactionnels (dissolution-précipitation-adsorption) jouent un rôle primordial dans l'évolution de la structure du milieu. Lorsque le fluide en déplacement transporte des espèces réactives, on peut s'attendre à des modifications plus ou moins importantes des propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité). Ces modifications se matérialisent par la dissolution des phases constitutives des roches, qui peuvent se déposer sous certaines conditions un peu plus loin de leur zone d'arrachement pour cristalliser et ainsi réduire la perméabilité du matériau.

2.2.1. Equations de transport

Le transport par **advection** traduit l'implication de la vitesse d'écoulement pour le transfert des produits en solution. L'équation de transport par advection s'écrit :

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} + \nabla(\phi C u) = 0 \quad (2.11)$$

où C est la concentration de l'espèce transportée (mol/kg_w), ϕ est la porosité du milieu traversé par l'écoulement et u la vitesse associée au transport (m.s⁻¹).

La résolution de l'équation de l'advection consiste à déterminer pour chaque instant (t) du déplacement, la concentration et la vitesse de transport.

La microstructure du milieu peut influencer le transport en agissant sur la vitesse d'écoulement et également sur la concentration du soluté. On introduit ainsi le paramètre D dans l'équation précédente pour expliquer qu'à chaque position x du parcours d'une particule fluide correspond une vitesse u_x et une concentration C_x . Le paramètre D s'appelle coefficient de **dispersion** dynamique $D(x,t)[m^2.s^{-1}]$, qui dépend aussi bien de la position mais aussi du temps. Le phénomène de transport est ainsi décrit par l'équation associant l'advection et la dispersion :

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} + \nabla(\phi C u) - \nabla(\phi D \nabla C) = 0 \quad (2.12)$$

Le coefficient de dispersion hydrodynamique D regroupe le coefficient de diffusion moléculaire (d_0) décrit par la loi de Fick et intervenant dans le changement de la concentration du soluté et la dispersion cinématique (α), expliqué par les hétérogénéités de vitesse du panache transporté ($D = d_0 + \alpha \vec{0}$) .

Contrairement à la dispersion cinématique (Dc), les mécanismes de diffusion moléculaire sont indépendants de la vitesse de transport. La diffusion moléculaire n'est qu'une question de gradient de concentration entre les milieux où transite l'espèce en solution. Le coefficient de diffusion effective (D_{eff}) est fonction de la porosité et de la tortuosité du milieu. Le coefficient de diffusion est dominant uniquement lorsque la vitesse de l'écoulement est très faible voir négligeable. Dans le cas contraire le transport de particule est influencé par la dispersion cinématique. La diffusion moléculaire matérialisée par la collision des molécules entraîne un mouvement aléatoire des particules les unes par rapport aux autres.

Lorsque l'altération fait intervenir uniquement le mécanisme de diffusion, l'équation de transport s'écrit :

$$\frac{d}{dt}(\phi C) = \frac{d}{dx} \left(D_{eff} \frac{dC}{dx} \right) \quad (2.13)$$

La pénétration d'une espèce chimique au sein du milieu poreux obéit alors à une loi de racine carrée du temps ($t^{1/2}$). Il est commode d'appliquer la loi de Nernst-Einstein pour déterminer la profondeur de pénétration :

$$x^2 = 2dD_{eff}t \quad (2.14)$$

Avec d l'ordre de diffusion, et le coefficient de diffusion effectif est $D_{eff} = d_0\phi / \tau$ où d_0 est le coefficient de diffusion dans l'eau.

2.2.2. Cas des milieux fracturé : plans parallèles

Les mêmes mécanismes de transport décrits pour les milieux poreux s'appliquent également pour les milieux fracturés même à faible macroporosité (cas de matériaux cimentaires ou argileux).

Ces mécanismes ont été décrit par Noirel et al. (2007) et Gouze et al. (2003). Les auteurs ont démontré que la dispersion est dominante le long de la fracture majeure où s'oriente de manière préférentielle l'écoulement, pendant que le terme diffusif prend effet en direction du milieu poreux c'est-à-dire perpendiculairement à l'écoulement.

Le schéma de la figure 2.4 décrit le transport en milieu fracturé.

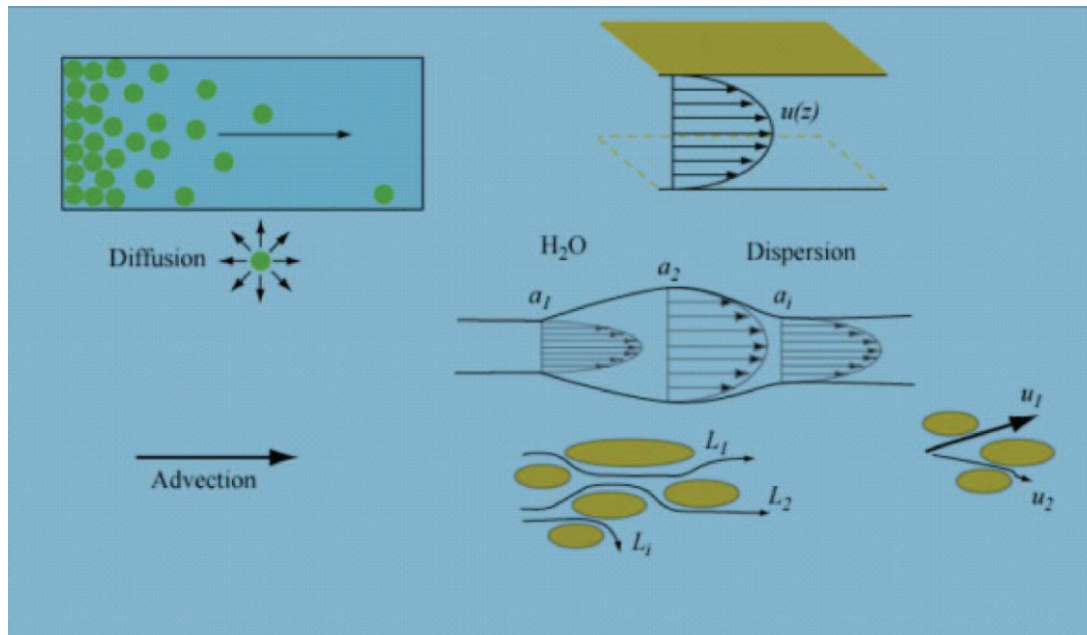


Fig. 2.4 : Différents modes de transport le long d'une fracture simple (extrait de Noiriél, 2005)

- **Advection versus dispersion**

L'équation couplé transport advectif-dispersif indique tout simplement l'effet de la vitesse et de la microstructure du milieu poreux sur l'évolution du soluté. Cependant pour mettre en évidence l'importance relative de la dispersion-diffusion par rapport à la convection, il convient d'introduire un nombre adimensionnel (nombre de Péclet, P_e) définissant le rapport du temps caractéristique de diffusion sur le temps caractéristique d'advection.

$$P_e = \frac{ul}{D} \quad (2.15)$$

ul évoque l'effet de l'advection et D la dispersion, l étant la longueur caractéristique du transport et u la vitesse locale.

Les forts nombres de Péclet traduisent un transport contrôlé par la vitesse de l'écoulement du fluide, c'est-à-dire par l'advection tandis que pour un nombre de Péclet inférieur à 1, c'est la diffusion qui constitue le mécanisme de transport dominant. Lorsque le nombre de Péclet est largement supérieur à 1 ($P_e \gg 1$), on parle de la notion de dispersion de Taylor qui par approximation signifie que la dispersion longitudinale (D_L) le long de la fracture sur le sens de l'écoulement l'emporte sur la diffusion.

- **Diffusion versus dispersion en milieu fracturé**

Dans un milieu fracturé, l'écoulement est fonction de l'ouverture initiale a_0 . Ainsi le paramètre adimensionnel qui caractérise l'importance de tel ou tel phénomène de transport s'écrit : $p_e^* = \frac{ul^*}{D}$

Pour le cas d'une fracture d'ouverture a , le rapport caractéristique du temps de la dispersion sur le temps de l'advection est défini en fonction de l'ouverture a de la fracture d'une largeur l .

$$p_e = \frac{a^2}{4d_0} \times \frac{\bar{u}}{a}$$

D'une manière générale ce rapport s'écrit selon :

$$p_e = \frac{a\bar{u}}{d_0} \tag{2.16}$$

Où a est l'ouverture de la fracture, \bar{u} est la vitesse moyenne de l'écoulement et d_0 le coefficient de diffusion du soluté.

Pour une fracture donnée, si le transport est contrôlé par la diffusion ($p_e \ll 1$), la dispersion longitudinale D_L est fonction de p_e^0 . Pour des valeurs de pecllet intermédiaires la dispersion longitudinale est proportionnelle au nombre de pecllet. Enfin lorsque le nombre de pecllet est très élevé ($p_e \gg 1$), DL est fonction de p_e^2 , dans ce cas c'est la dispersion de Taylor qui entraîne une forte dissolution des particules de la fracture.

- **Rôle de la vitesse de réaction sur la vitesse du transport : Nombre de Damkholer**

Lors du transport d'un soluté réactif, certains processus réactionnels peuvent avoir lieu entre le soluté et la matrice. Dans ce cas, la loi de conservation de la masse décrite dans la section 2.2.1 s'écrit en ajoutant un terme source ($q(t)$) ayant les mêmes dimensions qu'une concentration, correspondant à la quantité d'éléments ôtée ou ajoutée dans le matériau initial :

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} + \nabla(\phi Cu) - \nabla(\phi D \nabla C) - \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \tag{2.17}$$

Pour comprendre l'importance de la réaction chimique en jeu par rapport au transport on introduit un paramètre adimensionnel qui mesure l'effet de la vitesse de réaction sur l'effet du transport (advection ou diffusion). Ce nombre est appelé nombre de Damkholer, Da , et il est défini comme suit dans le cas d'un transport dominé par l'advection :

$$Da = \frac{\mathcal{R}d}{\bar{u}} \quad (2.18)$$

La définition de ce nombre dépend de l'échelle étudiée selon qu'on considère la réaction au sein d'un pore ou à l'échelle d'un VER (Volume Élémentaire Représentatif). Si la réaction est contrôlée par le transfert de masse, cela se traduit par un nombre de damkholer élevé et un faible nombre de Péclet. A l'opposé, la réaction sera contrôlée par les réactions de surface pour des Da faible (tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Caractérisation du transport réactif à partir de grandeurs adimensionnelles (Pe, Da)

	p_e élevée	p_e faible
$p_e \times Da$ grand (dissolution limitée par le transport)	Réaction suivant le chemin préférentiel parallèle à l'écoulement	Réactions localisées autour des cavités puis au long des chemins préférentiels
$p_e \times Da$ petit (dissolution limitée par la réaction)	La solution est homogène, réaction uniforme sur toute la surface du solide, indépendamment de la porosité initiale	

Pour une fracture d'ouverture a , le nombre de Damkholer s'écrit en remplaçant le diamètre de pore par l'épaisseur de la fracture :

$$Da = \frac{\mathcal{R}a}{\bar{u}} \quad (2.19)$$

2.2.3. Impact du transport réactif sur la géométrie de l'écoulement

De nombreuses études expérimentales et numériques sur la dissolution couplant transport-réaction, ont été conduites sur un large éventail de système fluide-minéraux dans des configurations physico-chimiques et hydrodynamiques très larges. La circulation d'un fluide réactif (par exemple eau riche en CO_2 , HCl ,...), dans un milieu interstitiel, peut

dissoudre à une vitesse donnée un ou plusieurs constituants minéraux, selon les conditions thermodynamique du système. La conséquence de ce mécanisme couplé est la modification plus ou moins importante de la nature du matériau, de la géométrie du milieu et des paramètres pétrophysiques associés (ϕ , k , τ).

Au cours de la circulation du fluide et en fonction de la vitesse de l'écoulement, il se développe dans le milieu poreux ou fracturé des conduits appelé motifs de dissolution particuliers, liés aux rétroactions complexes, se formant au niveau du front réactionnel. Ces chenaux d'écoulement préférentiels appelés « wormholes » s'accompagnent d'une augmentation plus ou moins importante de la perméabilité.

Nombreuses applications en géosciences ont conduit à comprendre la mise en place de ce système de chenaux : c'est le cas de la stimulation acides des réservoirs afin d'améliorer la productivité (industrie pétrolière) ou le stockage du CO₂ (Daccord et al (1999) et Quintard et Whitherker (1999)). A l'échelle de l'observation en surface, ces conduits se matérialisent par exemple par le système karstique issu de la dissolution des roches calcaires.

Les motifs de dissolution varient structurellement selon l'échelle d'observation et dépend ainsi de la cinétique de réaction, du coefficient de dispersion et de la vitesse du fluide. Le rôle des paramètres adimensionnels est effectivement important pour identifier la prédominance de chaque processus (transport versus réaction) sur le façonnement des motifs de dissolution.

Les études expérimentales (Hoefner et Fogler (1998), Luquot et Gouze (2009)) et les modèles proposés par Golfier et al. (2001 et 2011), montrent une évolution différente de la forme développée pour chaque « wormholes » selon l'importance du nombre de Peclet et de Damkohler. Cinq figures de dissolution sont rapportées dans la littérature (voir figure 2.4) [Golfier et al., 2011].

Lorsque la dissolution est dominée par la réaction ($pe \ll 1$ et $Da \gg 0$), le régime dominant est contrôlé par la diffusion de l'espèce acide favorisant **une dissolution compacte ou faciale**. Les hétérogénéités rencontrées le long du cheminement de la particule agressive induisent des figures hétérogènes dominées généralement par la direction de l'écoulement principale. Au départ la dissolution est compacte et devient de plus en plus élargie (**wormholes conique**), à cause de l'association des processus couplés diffusion-advection.

Une augmentation des hétérogénéités développées par le pouvoir de la solution agressive pendant son injection favorise la prédominance de la vitesse d'écoulement sur la réaction, et

fait que le nombre de Péclet devienne important pour créer un écoulement avec des ramifications (**Wormholes ramifiés**). L'échantillon est susceptible d'être fortement voire totalement dissous en présence d'un flux advectif important lors d'une **dissolution uniforme**

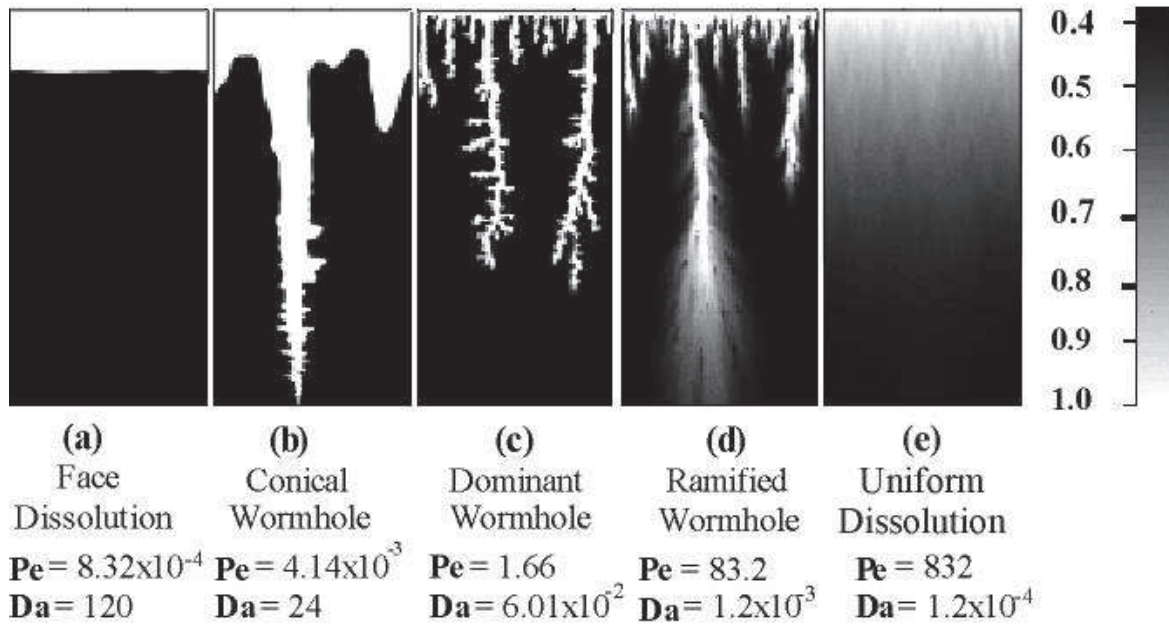


Fig. 2.4 : Les différents régimes de dissolution, et géométrie associée selon que la réaction soit contrôlée par la diffusion ou l'advection (Golfier et al., 2011).

2.3. Mécanismes réactionnels et cinétique de réaction

Lorsqu'un fluide réactif circule dans un milieu poreux, il engendre une dissolution de certaines phases minéralogiques et la précipitation d'autres. La précipitation peut avoir lieu sur le même site de dissolution mais en général, le fluide transporte les particules dissoutes pour les déposer ailleurs sur l'échantillon. Ainsi le couple transport-réactif peut influencer les propriétés petro-physiques en créant des chenaux de circulation préférentiels. Nous présentons brièvement les processus réactionnels susceptibles de se produire lorsqu'un réactif (CO_2) est au contact d'une matrice poreuse (pâte de ciment par exemple). Le CO_2 est le principal réactif qui peut interagir avec les hydrates de ciment par les mécanismes couplés dissolution/précipitation.

2.3.1. Quelques généralités sur le CO₂

- **Le CO₂ dans l'atmosphère**

Le dioxyde de carbone ou anhydre carbonique est un gaz dans les conditions ordinaires (20°C, 1atm). Il s'agit d'un gaz incolore, inodore, inflammable et non toxique à faibles concentrations. Il possède plusieurs usages dans le domaine industriel (industrie agro-alimentaire, industrie chimique, et industrie pétrolière entre autres).

Il existe dans l'atmosphère en concentration variable selon le milieu géographique et environnemental. Sa concentration volumique est de 0.03% dans les milieux ruraux, 0.3 à 1% dans les grandes villes. Le centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail (CCHST) a reporté qu'à des concentrations supérieures à 2% (~20g/L), le CO₂ dévient dangereux pour la santé de l'homme.

La teneur en CO₂ (considérée comme étant un gaz parfait), est liée à la pression totale par la pression partielle selon la relation :

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_T} P_T = X_{CO_2} P_T \quad (2.20)$$

Cette relation permet de déterminer la concentration du CO₂ présente dans l'atmosphère :

$$[CO_2] = X_{CO_2} \frac{P_{atm}}{RT} \quad (2.21)$$

n est la quantité de matière (mol), X la fraction molaire du CO₂ (%), P_T est la pression totale du milieu (MPa), R est la constante de gaz parfait (J/mol.K⁻¹) et T la température (°C).

Lorsque la concentration en CO₂ est très importante, (milieu confiné), la pression partielle est remplacée par la notion de fugacité pour estimer la concentration : cas de gaz réel (Spyscher et al 2003). La fugacité est reliée à la pression partielle par l'expression

$$f_{CO_2} = \varphi_{CO_2} P_{CO_2}$$

où φ est le coefficient de fugacité et P_{CO_2} la pression partielle du CO₂ dans les conditions étudiées.

- **Le dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses**

Une importante littérature existe pour décrire les équilibres de phases eau-CO₂. Plusieurs travaux expérimentaux couplés à des modèles numériques ont été menés, dans des gammes de température, de pression et de concentration variables. Le système binaire H₂O-CO₂ est très bien documenté dans la littérature. Certains auteurs se sont intéressés au système ternaire H₂O-CO₂-Sel (Portier, 2005, Duan and Sun, 2003, Spyscher et al 2003).

Dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse

Au contact air liquide, le CO₂ présent avec une certaine pression partielle se dissout dans la phase liquide, suivant la loi de Henry qui exprime la concentration de H₂CO₃ dans la solution :

$$H_2CO_3 = H_0 pCO_2 \quad (2.22)$$

où H₀ est la constante de Henry du CO₂ (mol/L/Pa), et dépend de la concentration en CO₂ et de la température.

L'acide carbonique H₂CO₃ est la composante hydratée du dioxyde de carbone formée selon l'équilibre :



Le diacide formé se dissocie selon les équilibres faisant intervenir les espèces carbonatées (CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻).



Ces réactions sont gouvernées par les lois d'action de masse :

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \text{ et } K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (2.26)$$

Chacune de ces deux réactions de dissolution (2.25), (2.26) fait intervenir l'acidité de H₂CO₃ et de l'ion bicarbonate (HCO₃⁻).

A l'équilibre, ces deux acides correspondent à des domaines de prédominance disjoints comme illustré à la figure 2.5.

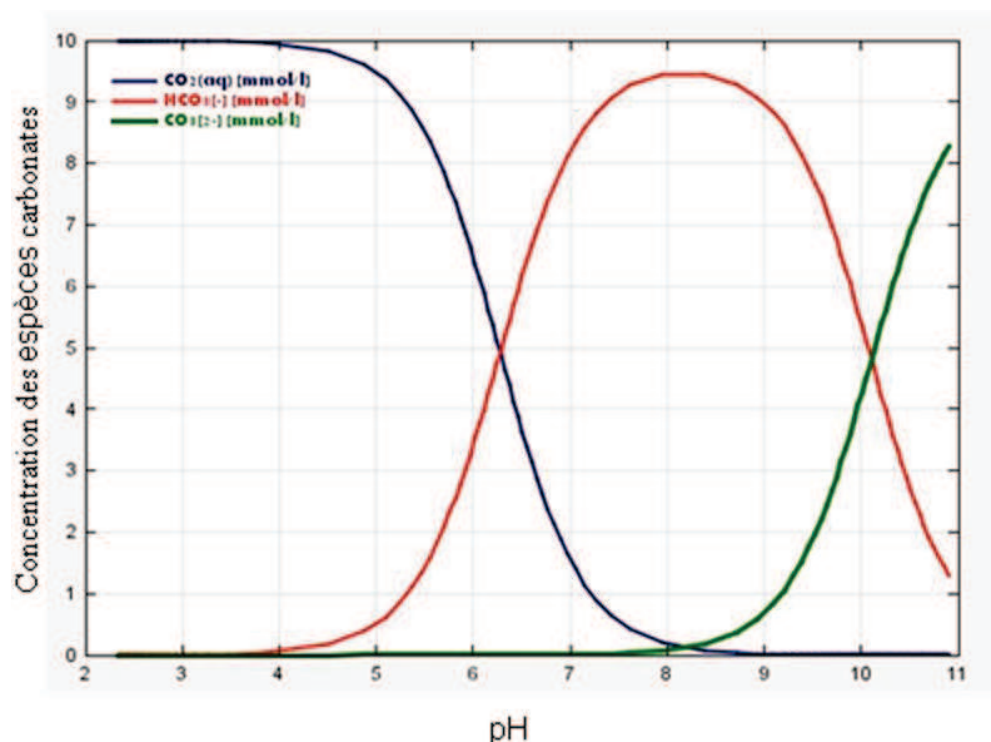


Fig. 2.5 : Spéciation des carbonates en mmol.L^{-1} en fonction du pH à 25°C et à l'équilibre

Pour un pH inférieur à 6, prédomine la forme dissoute du CO_2 . Le domaine de prédominance du bicarbonate se situe entre 6 et 9, avec un maximum situé autour de 8 (domaine de stabilité de la calcite). L'espèce CO_3^{2-} est stable pour les valeurs de pH supérieur à 9.

La concentration du CO_2 dépend des propriétés physico-chimiques (T, P, salinité,...), qui influencent sa solubilité (Duan et Sun, 2003).

La solubilité du CO_2 dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ est bien documentée, et une large littérature est disponible sur de large gamme de température (285 à 623 k) et pression (6.9 à 3500 bars) [Gillepsie et Wilson, 1982 ; Tackenouchi et Kennedy, 1964].

La solubilité du CO_2 dans les solutions riches en chlorures de sodium a été suffisamment étudiée surtout au cours des 50 dernières années sous une vaste gamme de température (273 à 603 k), de pression (30 à 1400 bars) et pour des salinités allant de 0 à 5 mol.Kg^{-1} d'eau. On cite par exemple les travaux de Tackenouchi et Kennedy (1965). Toutes ces études s'accordent à dire que la solubilité du CO_2 augmente avec la pression, et diminue avec la température, jusqu'à des valeurs seuils ($T > 200^\circ\text{C}$) où la température agit en faveur de la solubilité. La solubilité du CO_2 dans une solution saline est différente à celle d'une eau

fraiche. La solubilité du CO₂ diminue avec la salinité puisque le coefficient d'activité augmente avec la salinité. Le coefficient d'activité permet de lier l'activité (concentration active) des espèces en solution avec la concentration.

- **Propriétés physico-chimiques du CO₂**

Le CO₂ peut se trouver sous différents états : gaz, solide, liquide, et supercritique. Il est important de comprendre le comportement du CO₂ dans chaque condition thermodynamique. Les paramètres thermodynamiques fondamentaux (Température-Pression), sont responsables du passage d'un état à un autre. Les frontières entre les différentes phases de la matière sont habituellement représentées sur un diagramme de phases avec la température en abscisse et la pression en ordonnée.

Dans la phase gazeuse, le CO₂ est de faible densité, de faible viscosité, et caractéristique de faibles conditions thermodynamiques.

La phase solide est rencontrée pour des températures très basses ($T < -50^{\circ}\text{C}$) et de pression variable.

La phase liquide s'étend sur une gamme de températures faibles à intermédiaires ($T < 31^{\circ}\text{C}$) et de pression variable. La densité du CO₂ liquide est assez forte ($1030\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) voisine à celle de l'eau, alors que la viscosité est beaucoup plus faible s'apparentant à du gaz.

La phase supercritique se rencontre pour de fortes conditions thermodynamiques ($T > 31^{\circ}\text{C}$, $P > 7.2\text{ MPa}$). Il s'agit du domaine thermodynamique compatibles avec les conditions d'un réservoir géologique pouvant accueillir des opérations de stockage du CO₂. Le tableau 2.2 résume certaines propriétés du CO₂ selon son état (gaz, liquide et supercritique) (fig.2.6). Les propriétés physiques du CO₂ définissant les différentes régions thermodynamiques sont déterminées à partir des équations d'état (Span Wagner, Peng Robinson et Soave Redlich-Kwong)

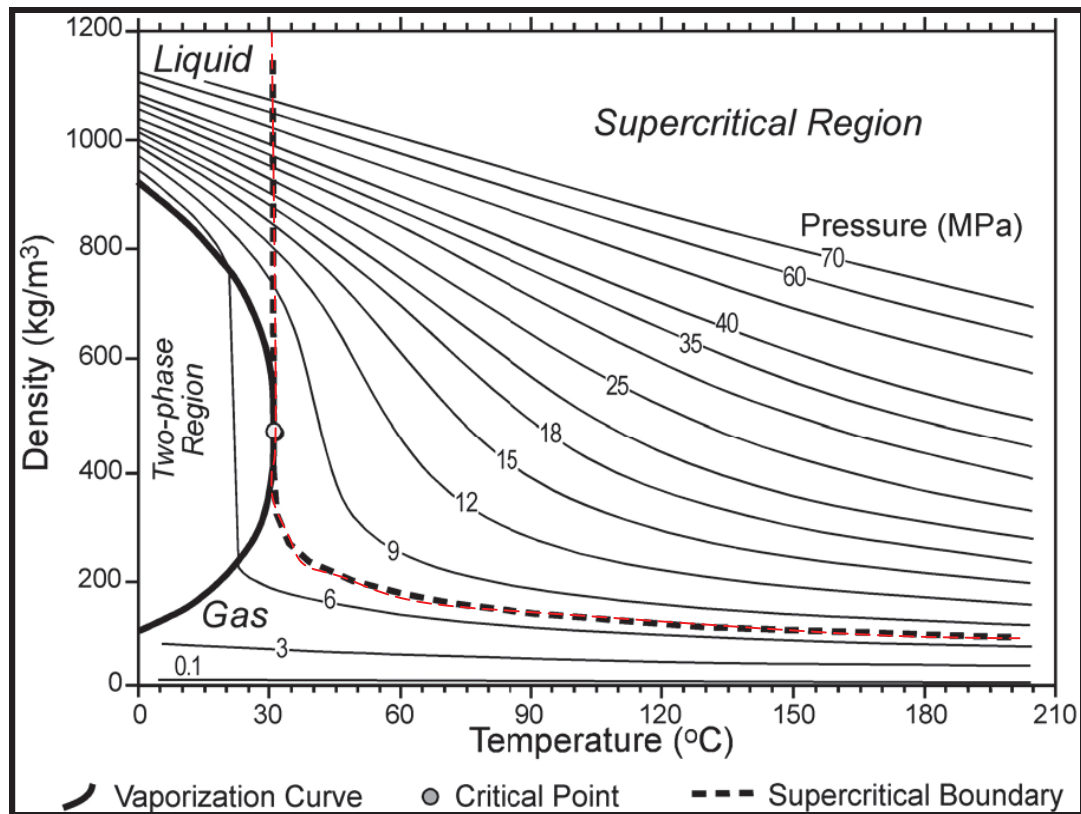


Fig.2.6 : Densité du CO₂ dans tous ces états en fonction de la température et de la pression (Bachu, 2003, Dusseault, University of Waterloo)

- Description de la phase supercritique

Les fluides supercritiques ont des propriétés physico-chimiques inhabituelles (tableau 2.2), puisqu'elles rappellent plus ou moins celles des fluides et des gaz. En effet, la masse volumique du CO₂ supercritique (SCCO₂) est de même ordre que celle du CO₂ liquide, et la viscosité est proche de celle du gaz (Parodi and Sonnati, 2007).

Tableau 2.2 : Comparaison de l'état supercritique aux états liquide et gaz du CO₂ (Parodi et Sonnati, 2007).

	Densité (ρ (g.cm ⁻³))	Viscosité (μ Pa.s)	Diffusivité (cm ² .s ⁻¹)
Gaz	0.6×10^{-3} à 2×10^{-3}	10 à 30	1×10^{-1} à 4×10^{-1}
Supercritique	0.2 à 0.5	10 à 30	0.1×10^{-3} à 1×10^{-3}
Liquide	0.6 à 1.6	200 à 3000	0.2 à 2×10^{-5}

L'absence de tension superficielle augmente le pouvoir pénétrant des fluides supercritiques. Le grand coefficient de diffusivité et la faible viscosité sont ainsi avantageux pour favoriser la pénétrabilité du CO₂ supercritique sur un matériau.

Le tableau 2.3 présente les conditions de l'état supercritique pour l'eau et le CO₂.

Tableau 2.3 : Points critiques du CO₂ et de l'eau

Fluide	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Température critique (°C)	Pression critique (bar)
Eau (H ₂ O)	18	374	220
Dioxyde de carbone (CO ₂)	44.1	31.1	72

2.3.2. Equilibre des réactions de dissolution-précipitation

L'état d'équilibre se caractérise par une constante thermodynamique intrinsèque dépendant uniquement de la température et de la pression. A cet état l'énergie libre de la réaction tend vers zéro, et l'équilibre est alors défini par l'enthalpie standard (($\Delta G_r^0(T, P)$)).

Lorsqu'un minéral M se dissocie dans une solution aqueuse, les espèces chimiques libérées engendrent des variations de la concentration du milieu. Cette dissociation s'écrit selon la loi de la conservation de masse :

$$n_m = \sum_i^N v_i A_i \quad (2.27)$$

où n_m est la quantité de matière de l'espèce minérale, v_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i . A_i représente l'activité de l'espèce i dans la solution.

La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_M(T, P) = \Pi(\gamma_i m_i)^{v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0(TP)}{RT}\right) \quad (2.28)$$

L'activité de l'espèce i est fonction de la molalité m_i et du coefficient d'activité, qui dépend à son tour de la force ionique I des espèces aqueuses présentes en solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^N z_i^2 m_i \quad (2.29)$$

La détermination de l'activité d'une espèce i en milieu salin, est basée sur la loi de Debye-Huckel étendu connue aussi par la loi B-dot (Helgeson, 1969). La loi B-dot ne s'applique

efficacement que pour les solutions relativement diluées ayant des forces ioniques inférieures à 1 (Fritz, 1981, Nourtier-Mazauric et al., 2005).

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_i^0B\sqrt{I}} + CI \quad (2.30)$$

ou z est le nombre de charge, I est la force ionique, a_i^0 est le rayon ionique. A et B sont des constantes dépendant de la température, et C est un terme correctif. L'activité des corps purs tels que l'eau et les minéraux ainsi que les espèces neutres telles que le SiO_2 , est prise à l'unité.

2.3.3. Cinétique de réaction : cas de carbonatation de la portlandite.

La notion de cinétique chimique rend compte de l'évolution de la teneur d'une espèce chimique au cours du temps. En effet dans des conditions éloignées de l'équilibre, les réactions de dissolution-précipitation dépendent du temps caractéristique de la réaction c'est-à-dire le temps que met l'espèce minérale pour se dissocier ou se former. La notion de cinétique est aussi associée à l'état de saturation de l'espèce considérée. La carbonatation de la portlandite en conditions atmosphériques a été bien étudiée depuis longtemps (Meyer, 1949, Alexandre, 1977, Houst, 1992, Houst and Wittmann 2002, Thiery 2007).

Très peu de travaux se sont intéressés à l'étude de la cinétique de carbonatation de la portlandite dans le cadre de stockage du CO_2 . On cite par exemple les travaux de Montes-Gonzales et al 2007, Regnault et al, 2008 et Regnault, 2008. Les réactions de dissolution de la portlandite et de précipitation de la calcite sont suffisamment rapides pour être considérées à l'équilibre (Regnault, 2008).

Seule la cinétique de carbonatation des matériaux cimentaires est capable d'indiquer les sites réactionnels. En effet elle permet d'expliquer l'évolution de la géométrie du front de réaction. Ce dernier ne peut pas être raide (contrairement à ce que peuvent révéler les indicateurs colorés), puisque le CO_2 diffuse au-delà du front de carbonatation (Thiery 2007).

Les mécanismes de dissolution/précipitation des minéraux en milieu aqueux sont régis par la vitesse de réaction dérivée à partir de la théorie de l'état transitoire (Lasaga, 1984, Lasaga, 1995).

$$\mathcal{R}_{portlandite} = S_r r \left(1 - \frac{Q_{port}}{K_{port}}\right) \quad (2.31)$$

avec $\mathcal{R}_{portlandite}$ la vitesse de réaction ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), S_r ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) la surface réactive, r est la constante cinétique ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), Q_{port} est le produit d'activités des espèces en réaction, et K_{port} la constante d'équilibre pour la dissolution de la portlandite.

La constante de cinétique r de dissolution/précipitation d'un minéral dépend de la température. Elle est donc décrite à partir d'une loi d'Arrhenius pour extrapoler sur différentes gammes de température.

$$r = r_{25} \exp\left[\frac{-Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \quad (2.32)$$

où R est la constante de gaz parfait, Ea est l'énergie d'activation et T la température. Récemment des approches numériques ont été conduites pour étudier la cinétique de dissolution de la portlandite (Corvisier et al ; 2010), ou avec la phase CSH (Huet al, 2010, Geloni et al, 2011). Ces modèles ont fourni des informations importantes sur la réaction de carbonatation des phases cimentaires sous des conditions de stockage du CO_2 . Cependant, ils se sont limités au front de dissolution sans pour autant décrire sa géométrie. Est-ce que la dissolution est raide comme avancé précédemment à partir de la description par les indicateurs colorés où diffuse selon le degré de pénétration du proton H^+ ?

CHAPITRE 3

DEGRADATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES EN PRESENCE DE CO₂

Les différentes phases de la pate de ciment hydratée sont très sensibles aux sollicitations extérieures (physiques et chimiques) qui peuvent entrainer la diminution de la résistance mécanique et la modification de la microstructure portant atteinte ainsi à la durabilité des ouvrages.

Des variations brusques des conditions physiques (de température, de surcharge mécanique, et les phénomènes de retrait et de gonflement) induisent une décohésion des structures, et la fissuration qui entraînent une perte de la performance mécanique des matériaux cimentaires.

La dégradation chimique des matériaux cimentaires est liée à la présence d'agents agressifs dans son environnement (Bresciani, 2008). Ces espèces chimiques se dissolvent dans la solution interstitielle provoquant la baisse du pH du milieu. Cette diminution du pH engendre la dissolution des éléments constitutifs du ciment (Ca, Si, Fe et Al en particulier). Nombreux sont les éléments chimiques susceptibles d'agir négativement sur la durabilité des pates de ciment. L'hydrolyse par action de l'eau (Adenot 1992), attaques sulfatiques (Barbarulo, 2002,), ou la carbonatation par le CO₂ (Jacquemet et al., 2005, Scherer et al., 2005, Neuville, 2008).

La sévérité de l'un ou de l'autre des agents agressifs dépend de sa concentration mais aussi des caractéristiques de la cure (w/c, température...) du matériau cimentaire étudié.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons particulièrement aux phénomènes induits par la réactivité du ciment en présence du CO₂ supercritique ou aqueux en conditions de stockage du CO₂.

En effet, le CO₂ interagit plus ou moins efficacement sur les matériaux cimentaires, par dissolution dans les pores puis la libération du calcium constitutif des phases hydratées. La sursaturation de cette espèce dans le milieu interstitiel entraîne une éventuelle combinaison avec les ions carbonates pour former des carbonates de calcium.

3.1 Dégradation de la pate de ciment sous conditions atmosphériques

Le CO₂ présent dans le milieu pénètre le réseau poreux de la pate de ciment, se dissout dans le fluide interstitiel et réagit avec la matrice. La réaction de carbonatation s'amorce par la libération de calcium issu des hydrates qui s'associe avec les ions carbonates issues du CO₂ aqueux. La carbonatation consiste à la neutralisation des hydroxydes en présence par le CO₂ et à une diminution du pH de la solution interstitielle.

3.1.1 Carbonatation de la portlandite

La portlandite est un des principaux composés du ciment hydraté. Elle confère au matériau l'essentiel de sa basicité. Elle exerce un pouvoir tampon sur le pH, permettant ainsi le maintien de la durabilité du ciment.

Lorsque le CO₂ diffuse à l'intérieur de la matrice cimentaire, la portlandite se dissout et libère des ions hydroxydes pour contrecarrer la baisse en pH et rétablir la basicité du milieu (Thiery, 2007).

Cette réaction entraîne la chute de la concentration en portlandite du milieu par décalcification selon la réaction :



Les ions calcium libérés sont combinés en milieu basique avec les ions carbonates du CO₂ aqueux pour former des carbonates de calcium :



De manière simplifiée, et à cause de la cinétique de dissolution/précipitation, la réaction de carbonatation de la portlandite s'écrit souvent:



La figure (3.1) tirée de Thiery (2007) décrit de manière détaillée les étapes de la carbonatation de la portlandite dans les conditions de température et de pression atmosphériques.

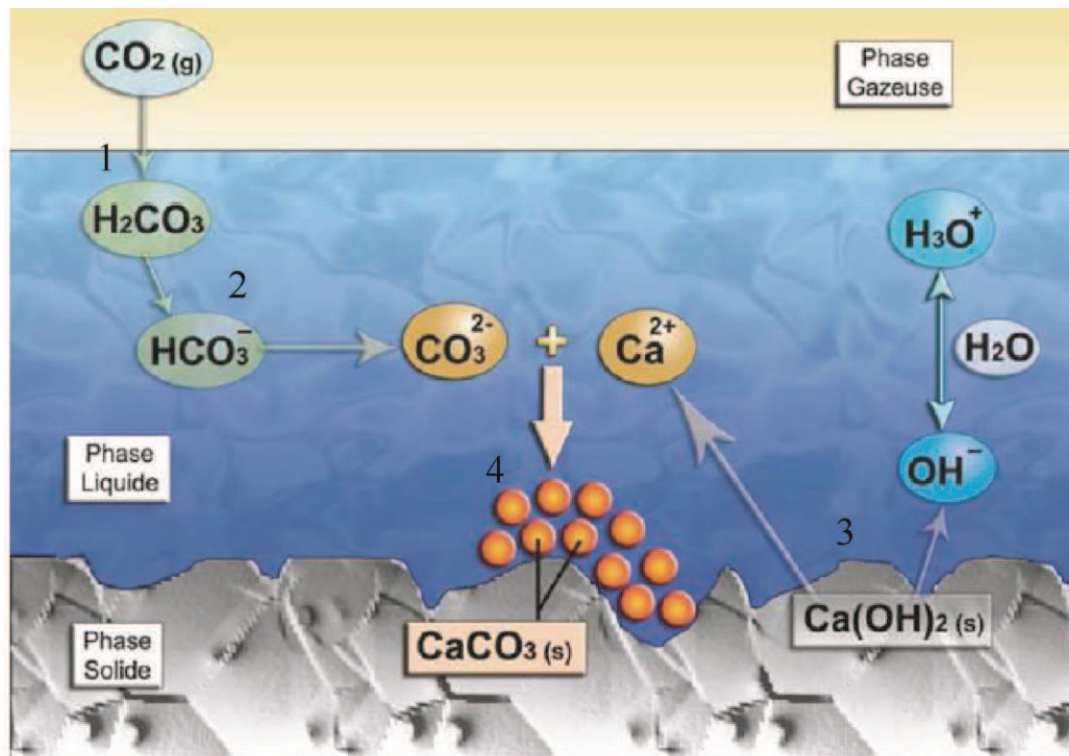


Fig.3.1 : Mécanisme de carbonatation de la portlandite, selon Thiery, (2007). Les différentes étapes sont décrites de 1 à 4. 1 : dissolution du CO_2 , 2 : dissociation de l'acide carbonique, 3 : dissolution de portlandite et libération de Calcium, 4 : précipitation des carbonates de calcium.

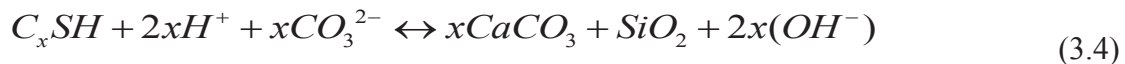
Babushkin et al. (1985) ont mis en évidence la réactivité des phases cimentaires en équilibre avec la pression atmosphérique. Ils ont observé que la pression d'équilibre de la portlandite était trop faible (7.9×10^{-14} atm) par rapport à la pression atmosphérique du CO_2 (3.2×10^{-4} atm), ce qui indiquerait l'évidente spontanéité de la carbonatation atmosphérique. Cependant, il s'agit d'une réaction très lente selon Regnault (2008) qui se manifeste à grande échelle sur plusieurs dizaines d'années.

Calleja (1980) a établi que la portlandite représente la phase hydratée des ciments la plus réactive, contrairement à ce qui a été admis initialement par Slegers et Rouxht (1976) cités par Houst, 1992, qui ont observé que les CSH étaient beaucoup plus réactifs.

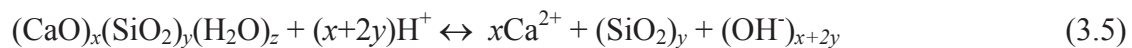
3.1.2 Carbonatation des CSH

Comme la portlandite, les silicates de calcium hydratés ou CSH proviennent de l'hydratation des principales phases du ciment anhydre (C_3S et C_2S). La carbonatation des

CSH intervient dès lors que la solubilité de la portlandite devient faible ou nulle (car incapable de ramener le pH à des conditions suffisamment basiques). Le CO₂ dissous s'attaque ainsi aux ions calcium des CSH qui se combinent ensuite avec les ions carbonates du milieu, pour former des carbonates de calcium et libérant des complexes silicatés hydratés appauvris en calcium.



Cette écriture peut s'exprimer de manière développée :



Les silicates hydratés résultants continuent à se condenser à mesure que la carbonatation avance pour conduire finalement à la formation de chaînes silicatées de plus en plus longues de matériaux amorphes s'apparentant à un gel de silice (Dunster, 1989, Tarutan, 1989).

Les travaux de Dunster (1989) relatifs à la carbonatation des CSH à partir des analyses chromatographiques en phase gazeuse ont permis de faire correspondre le mécanisme de carbonatation des CSH par un processus de polymérisation de silicates qui diffèrent des CSH initiaux (rapporté par Thiery, 2007).

Les CSH continuent sa carbonatation à condition que le CO₂ soit encore disponible dans le milieu tandis que la portlandite ne se solubilise plus, une fois qu'une coque de carbonate de calcium vient enrober la surface de la portlandite restante, empêchant la poursuite de la carbonatation en ralentissant la vitesse de réaction. D'après Houst (1992), 50 à 60% du volume de portlandite disponible est susceptible à la carbonatation.

3.1.3 Carbonatation des autres composés de la pâte de ciment

La carbonatation des hydrates d'aluminium (hydrogarnet), entraîne la précipitation de carbonates, d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) et une phase amorphe (alumine amorphe) et de l'eau.

L'étringite et les monosulfoaluminates se carbonatent en libérant du CaSO₄ très soluble dans l'eau.

Les anhydres de ciment (C₃S et C₂S) participent faiblement à la carbonatation.

Les constituants secondaires de la pâte de ciment ont la particularité d'être très réactifs avec le CO₂. En revanche, leur faible teneur et la vitesse de carbonatation lente conduisent à négliger leur participation dans la carbonatation effective (Rimmelé et al., 2008, Thiery, 2007 entre autres).

3.1.4 Facteurs influençant la carbonatation de la pâte de ciment

Nombreux sont les facteurs qui influencent la carbonatation du ciment hydraté avec évidemment une importance particulière pour chacun:

- **Le rapport eau/ciment**

Il joue un rôle important sur la carbonatation puisqu'il est lié directement à la porosité du matériau. En effet, un excès d'eau du gâchage conduit au développement de grands pores où le gaz carbonique peut diffuser librement.

- **Les conditions de la cure**

La période mais aussi les conditions du milieu (température et pression) influencent la carbonatation. Plus la cure est longue plus la pâte a le temps de s'hydrater, de durcir et ainsi de réduire la porosité, tandis que le conditionnement permet d'éviter une carbonatation précoce des éprouvettes.

- **Types de ciment**

Les ciments avec des adjuvants (laitiers, cendres volatiles, pouzzolanes) réduisent le rapport Ca/Si avec comme conséquence la diminution de la teneur en portlandite favorisant la précipitation des CSH. Comme évoqué initialement, les CSH ont un rôle mineur sur la durabilité, ce qui provoquerait une dissolution rapide des CSH et favoriserait la vitesse de carbonatation (Ho et Lewis 1987). Cependant, les additifs participent à la réduction de la porosité, ce qui limiterait la diffusion du CO₂ et réduirait le risque de carbonatation. Les adjuvants entraînent une concentration des CSH et le renforcement de la porosité de gel au détriment de la porosité capillaire.

- **La concentration du CO₂**

Des études récentes ont montré que les conditions de fortes teneurs en CO₂ développent des vitesses de carbonatation importantes (Thiery, 2007 et Villain et al (2007)).

Cependant il apparaît qu'à partir d'une certaine concentration, c'est le CO_2 dissous qui devient un facteur limitant quelle que soit la quantité de gaz carbonique disponible.

La teneur en eau joue beaucoup sur la carbonatation des ciments car pour un matériau assez humide, le CO_2 diffuse dans l'eau, ce qui atténue le coefficient de diffusion dans le ciment.

Si le matériau est totalement sec, le gaz carbonique ne peut pas réagir, puisque la carbonatation ne peut avoir lieu qu'en solution. Ainsi les deux extrêmes (forte humidité et matériau totalement sec) peuvent diminuer notablement la carbonatation.

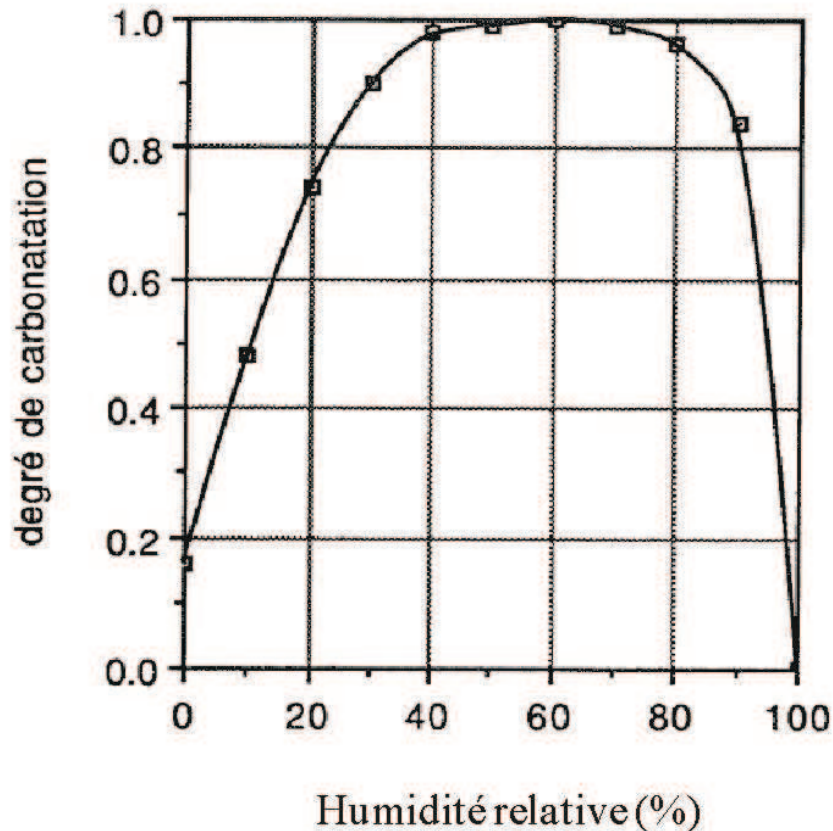


Fig. 3.2 : Influence de la teneur en eau sur la carbonatation des matériaux cimentaires (Venuat, 1978).

- **La température**

La réaction de carbonatation peut être accélérée par l'augmentation de la température, sachant que l'hydratation à haute température provoque dans le long terme une augmentation de la porosité (Mindess et al, 2003). La température atténue la réactivité du ciment vis-à-vis du CO_2 pour des ciments de jeune âge.

3.1.5 Etude de la vitesse de carbonatation et des modèles associés

Tous les modèles proposés font le lien entre la profondeur de carbonatation et le temps d'exposition du matériau au CO₂, d'où la réaction de carbonatation des ciments est globalement contrôlée par une loi de diffusion. Ces modèles démontrent que le front d'altération avance à une vitesse proportionnelle à \sqrt{t} .

La plupart de ces modèles sont basés sur des formules empiriques simples dont une large compilation de ces formules est documentée par Alexandre (1976) cité par Houst, (1992).

La projection d'indicateurs de pH sur un échantillon de ciment soumis initialement à la carbonatation pendant une durée t constitue la méthode la plus intuitive pour déterminer la profondeur de carbonatation. Des techniques beaucoup plus performantes sont utilisées pour déterminer la profondeur de carbonatation pour un temps t d'exposition. C'est le cas de la gammadensimétrie (Villain, 2007 et Thiery et al, 2007), porosimétrie par intrusion de mercure, et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN (Thiery, 2003).

La formule empirique la plus générale s'écrit :

$$x = c\sqrt{t} \quad (3.5)$$

où x est l'épaisseur de la couche carbonatée, t la durée d'exposition du CO₂ et c est le coefficient dit de carbonatation. Cette formule tend à surestimer la profondeur de carbonatation dans la mesure où elle néglige certains paramètres impactant sur la carbonatation atmosphérique tels que le climat (température, humidité...), la teneur du CO₂, les microfissures qui peuvent augmenter la pénétration du gaz, et surtout la réduction éventuelle de la perméabilité par la carbonatation.

Lorsque le modèle tient compte de certains facteurs comme la concentration du CO₂, le modèle fait intervenir la loi de Fick, et s'écrit :

$$F = -D_{eff} \frac{\Delta C}{x} dt \quad (3.6)$$

F étant le flux massique du CO₂ (kg.m⁻³) se diffusant à travers une section S (m²). ΔC est la différence de concentration entre l'air et la surface de carbonatation, x est l'épaisseur de carbonatation et D_{eff} coefficient de diffusion du CO₂.

Les étapes d'intégration de cette équation dont les détails se trouvent dans Houst (1992) conduisent à l'équation suivante :

$$x^2 = \frac{2D_{eff}}{q} \Delta Ct \quad (3.7)$$

où q est la quantité de matière des substances alcalines qui sont précurseurs à la carbonatation.

Par analogie avec l'équation 3.5, le coefficient de carbonatation devient

$$c = \sqrt{\frac{2D_{eff} \Delta C}{q}} \quad (3.8)$$

Ce modèle équivaut au modèle analytique proposé par Thiery (2007) similaire à celui de Papadakis (1989), décrivant la carbonatation également comme étant fonction du coefficient de diffusion et qui dépend du temps d'exposition. Cela signifie que les molécules de CO₂ ne peuvent continuer à diffuser au-delà du front de carbonatation que lorsqu'elles auront carbonatées tous les hydrates disponibles, d'où le phénomène de carbonatation en front raides et plan. Il est à noter que ces modèles ne prennent pas en compte les effets des hétérogénéités locales de la microstructure, qui ne peuvent pas favoriser le développement des plans bien définis de carbonatation.

Des modèles performant ont récemment été développés pour décrire la carbonatation des ciments (Modèle de Barry et Sellier (2004), Huet al, (2010)). Pour le cas de Huet et al, le modèle a permis de simuler la dissolution des phases cimentaires et les produits d'altération. Comme observé expérimentalement par Duguid et al, 2005. En introduisant le module transport en faisant varier la porosité, le modèle ne coïncide avec les expériences que par le biais de la modification du coefficient de diffusion.

3.1.6 Effet de la carbonatation sur la microstructure

La carbonatation des matériaux à base de ciment a pour conséquence de modifier sa microstructure. Ainsi le processus de carbonatation induit une nette réduction de la taille des pores. Ce phénomène est corrélé par la différence de densité entre les phases hydrates et les carbonates. La carbonatation entraîne la précipitation de trois polymorphes des carbonates de calcium avec des stabilités dépendant des conditions thermochimiques.

En prenant la phase portlandite qui constitue le composé le mieux cristallisé participant en premier chef à la carbonatation, on constate que la substitution de cette dernière par un des trois carbonates engendre une condensation des vides puisque le volume molaire de chacun d'eux est supérieur à celui de la portlandite (cf. tableau 3.1).

Ceci est aussi vrai pour les CSH malgré leur fort volume molaire, puisqu'ils ont une faible densité et surtout qu'ils se carbonatent également, produisant de la silice amorphe de faible densité molaire ($V_m = 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$) (Blanc et al, 2009).

Tableau 3.1 : Volume molaire de principales phases hydratées des ciments et des phases issues de la carbonatation (Houst et Wittman, 1989).

Phases	Volumes molaires (cm ³ /mol)
Portlandite	33.05
CSH1.6 ^(a)	84.70
Silice amorphe ^(a)	29
Calcite	37.00
Aragonite	34.15
Vaterite	37.40

(a), D'après Blanc et al (2009),

Les grains de carbonates jouent un rôle jointif par augmentation du volume en remplaçant la structure en plaquette de Ca(OH)₂ et fibreuse des CSH, en structure beaucoup plus compacte

A partir de mesures réalisées par porosimétrie à l'eau et porosimétrie par intrusion de mercure, plusieurs auteurs dont Baroghel-Bouny (2001) et Thiery (2007), ont montré que la porosité chute significativement pour un échantillon de pâte de ciment pris entre les états non carbonatés et carbonatés, et ce quelque soit la technique d'analyse. Ils ont montré également que la variation de la porosité ($\Delta\phi$) est égale quelque soit la technique de mesure, bien que l'accès au pore par le mercure soit limité entre 1.8 nm et 60 μm tandis que l'eau accède à toutes les gammes de porosité du matériau.

3.1.7 Effet de la carbonatation sur la perméabilité de la pâte durcie

La carbonatation de la pâte de ciment conduit à l'obturation des macropores, entraînant ainsi la diminution de la perméabilité du ciment (García-González et, al 2007). Des observations similaires ont été faites par Thiery 2007, sur un béton carbonaté où le comblement de porosité sans déplacement du mode d'arrangement vers les macropores a

entraîné la décroissance de la perméabilité. Il est à noter que le renouvellement du fluide peut décaper la couche de carbonate, par lixiviation du calcium, induisant ainsi une augmentation de la perméabilité (Duguid and Scherer, 2010).

3.2 Dégradation des ciments en milieu confiné statique (cas du réacteur fermé)

Les opérations de séquestration de CO₂ concernent tous les matériaux constitutifs du puits dont le ciment. En effet les puits existants ou construits à des fins d'injection seront exposés au CO₂ soit pendant l'injection, soit pendant une éventuelle migration latérale et surtout verticale du panache qui quitte le réservoir. Lorsque le CO₂ se déplace le long des interfaces des matériaux du puits essentiellement le ciment, des processus physico-chimiques prennent place. Plusieurs études expérimentales ont été menées au cours de la dernière décennie pour expliquer la réactivité des matériaux cimentaires en présence du CO₂ à l'état supercritique ou à l'état de fluide saturé en CO₂.

La réaction de base entre CO₂ et phases cimentaires est la carbonatation (cf. section 3.1), c'est-à-dire qu'en présence du CO₂ (ici à l'état supercritique, ou fluide enrichie en CO₂), le fluide du milieu acidifié libère un proton H⁺, qui attaque les phases du ciment et dissout du calcium, qui à son tour et suivant des conditions de sursaturation vis-à-vis des carbonates, se lie avec les ions carbonates pour précipiter des carbonates de calcium (cf. section 2.5 et 3.1). Cette réaction libère de l'eau qui en condition in-situ peut se trouver à l'état vapeur (Rimmelé et al, 2008 ; Carey et al, 2009).

Le processus de carbonatation a été décrit par Corvisier et al 2010 selon le schéma ci-dessous (fig.3.3):

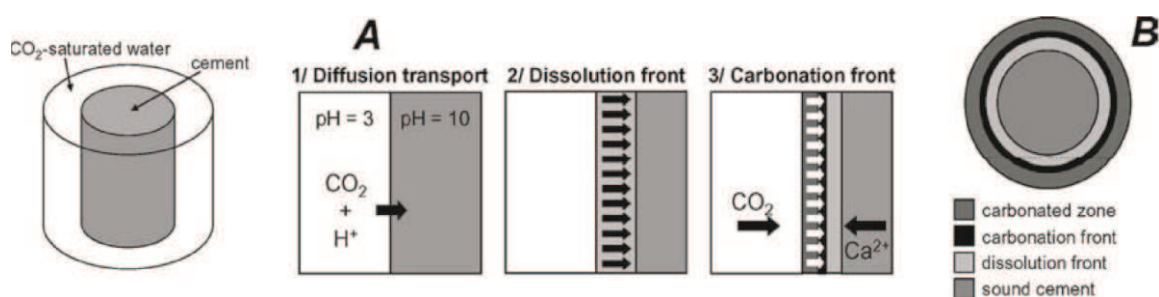


Fig. 3.3 : La pénétration du CO₂ dans la matrice cimentaires et les mécanismes associés. A : étapes des mécanismes réactionnels. B : les couches formées par les réactions (Corvisier et al, 2010)

- **Cas de la carbonatation in-situ en condition statique**

Les propriétés du CO₂ à l'état critique ou supercritique (viscosité faible, et forte diffusivité), engendrent un taux de réaction de dissolution/précipitation important entre la portlandite et les carbonates de calcium. La réactivité de la portlandite est un des processus physico-chimiques les plus importants au sein du ciment de puits exposé à des pressions partielles plus ou moins grandes de CO₂ (Duguid et al, 2006, Rimmelé et al, 2008, Jacquemet et al, 2005).

Montes-Hernandez et al, 2007 ; et Regnault et al, 2008 ont synthétisé du CaCO₃ à partir du Ca(OH)₂ pur sous des conditions de stockage du CO₂ dans une enceinte fermée.

Les travaux de Montes-Hernandez et al (2007), ont été réalisés sous deux conditions : proche de l'état critique et à l'état supercritique du CO₂ (9 MPa-90°C et 5 MP-30°C). Le choix porté sur la portlandite était justifié par sa représentativité vis-à-vis de la pâte de ciment face à la carbonatation et pour simplifier le système.

Les deux expériences ont été conduites en mélangeant un litre d'eau pure avec 74.1g d'hydroxyde de calcium (96% + 3% calcite + 1% d'impuretés), introduit dans un autoclave de volume V = 2 L. Une fois chauffé à 90°C, le mélange est exposé à 80.18 g de CO₂ pour une pression totale de 9 MPa pour la première expérience, et à 30°C avec une quantité de CO₂ de 96.05 g et pression totale de 5.5 MPa pour la deuxième. Cette deuxième configuration consiste à une pression de CO₂ maintenue à l'état gaz. Après 0.25 h, 4 h et 24 h d'expériences, les échantillons sont séchés dans une centrifugeuse à 60°C pendant 48 h, puis le poids total du solide final est calculé afin d'estimer le taux de carbonatation.

Dans les deux cas, les résultats ont montré la précipitation de la calcite issue de la dissolution de la portlandite, d'abord sous forme amorphe de CaCO₃ puis cristallisée. Le taux de carbonatation dans le cas du système vapeur était de 15 mol/h alors qu'il était seulement de 4.3 mol/h pour le cas supercritique.

Regnault et al (2008) ont réalisé également des expériences de carbonatation de la portlandite dans un réacteur fermé sous conditions de température et pression relatives à celles attendues dans le cadre du stockage du CO₂ (Pression fixée à 16 MPa, et température variable : 80, 120, 200°C), une série d'expérience permettant de calculer la cinétique de carbonatation de la portlandite à partir de trois techniques différentes :

- Suivi par diffraction aux rayons X

- Suivi de l'évolution du volume de CO_2 injecté
- Suivi de la quantité d'eau dégagée par la réaction (permettant de relier H_2O et $CaCO_3$, d'après l'équation 3.3).

Les résultats de l'étude ont démontré qu'en présence ou en l'absence d'une phase aqueuse, le CO_2 à l'état supercritique réagit massivement avec la portlandite, et précipitent des cristaux rhomboédriques de calcite. Dans le cas du CO_2 initialement anhydre, les auteurs ont montré la précipitation de l'aragonite qui se transforme ensuite en calcite. En effet le taux de carbonatation est très important lorsque le CO_2 est exposé à la portlandite en présence d'eau, puis diminue en fonction de la diminution de la surface de réaction du matériau carbonatable.

Dans le cas du CO_2 à l'état vapeur, le taux de carbonatation initialement élevé se tasse à 40% de carbonatation car la calcite précipitée enrobe la portlandite ce qui tend à diminuer voir arrêter le processus de carbonatation. Shih et al, 1999, ont observé également qu'en phase vapeur les carbonates précipités formaient une coque autour de la portlandite inhibant ainsi la réaction. Ceci confirme l'hypothèse de Houst (1992), sur la carbonatation atmosphérique de la portlandite (cf. Section 3.1)

D'autres travaux réalisés en système « batch » ont étudié l'altération des phases les plus importantes du ciment (portlandite + CSH) et leur impact sur l'évolution microstructurale. Barlet-Gouedard et al, (2007) et Rimmelé et al, (2008) ont réalisé des expériences sous conditions statiques de stockage de CO_2 ($P = 28$ MPa et $T = 90^\circ C$) (figure 3.4). Ces conditions thermodynamiques sont suffisamment grandes pour maintenir le fluide (CO_2) à l'état supercritique (SCCO₂).

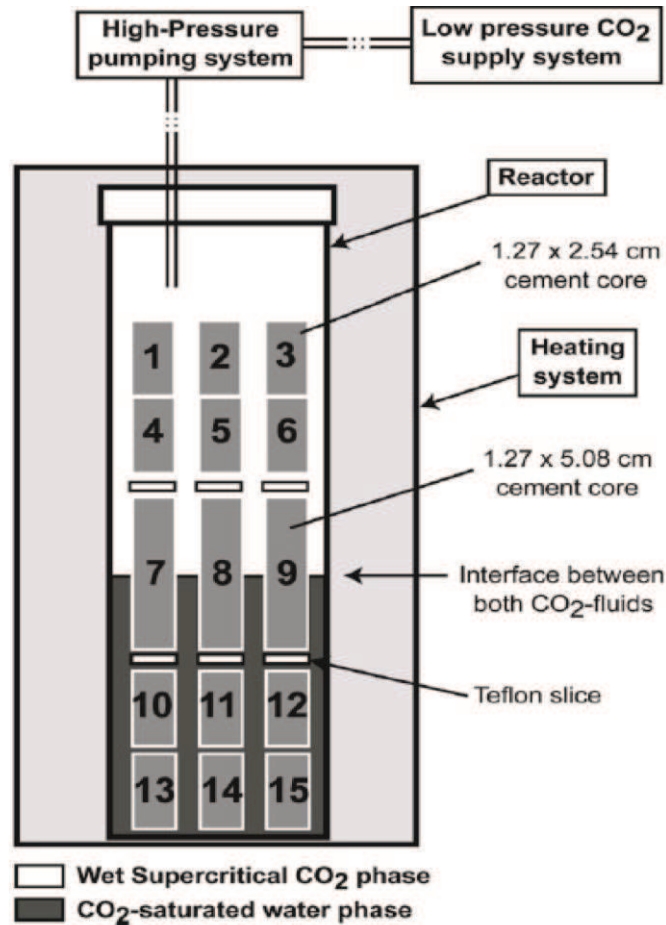


Fig.3.4 : Schéma reproduisant la disposition des échantillons de ciment dans un autoclave soumis à du CO₂ supercritique (échantillons 1 à 9) et au fluide saturé en CO₂ (7 à 15) d'après Rimmelé et al, (2008) et Barlet Gouedard et al, (2007).

Barlet-Gouedard et al, (2007) ont observé la variation pondérale et volumique des échantillons entre les deux états (pré et post CO₂), puis la variation microstructurale en fonction de la profondeur de réaction.

Les épaisseurs de réaction mesurées sont variables en fonction du temps d'expérience et suivant une loi de racine carrée du temps : 1-2mm/44h et 5-6 mm/3semaines, et altération totale (7mm) après 6 mois, ce qui montre que tout l'échantillon était altéré par la carbonatation. La zone externe carbonatée, elle affiche une structure en écaille. Par ailleurs et à mesure que la réaction avançait, les auteurs ont observé derrière la couche carbonatée un front de dissolution qui consiste à la dissolution de la portlandite et en faible proportion du calcium silicate hydrate. Rimmelé et al, 2008 ont interprété cette zone comme étant de

forte porosité facilitant les propriétés de transfert (perméabilité et coefficient de diffusion élevés). La couche derrière le front de dissolution est composée de ciment sain de couleur grise non altéré (voir figure 3.5).

En plus de la disposition des fronts d'altération, les auteurs ont précisé le fait que la couche carbonatée (arrière) est devancée en direction du centre de l'échantillon par un front de carbonatation sur lequel s'opère la fixation des particules calciques issues du front de dissolution. Ce front de carbonatation est caractérisé par la précipitation de $CaCO_3$ précoce avec faible cristallisation. Ces carbonates ont été appelés amorphes par Montes-Hernandez et al, (2007). En milieu confiné statique, Jaquemmet et al (2005), Barlet Gouedard et al, (2007, et 2009), Kutchko et al (2007), Rimmelé et al (2008) ont montré un effet de carbonatation différente que le ciment soit soumis au CO_2 supercritique ou à une saumure saturée en CO_2 .

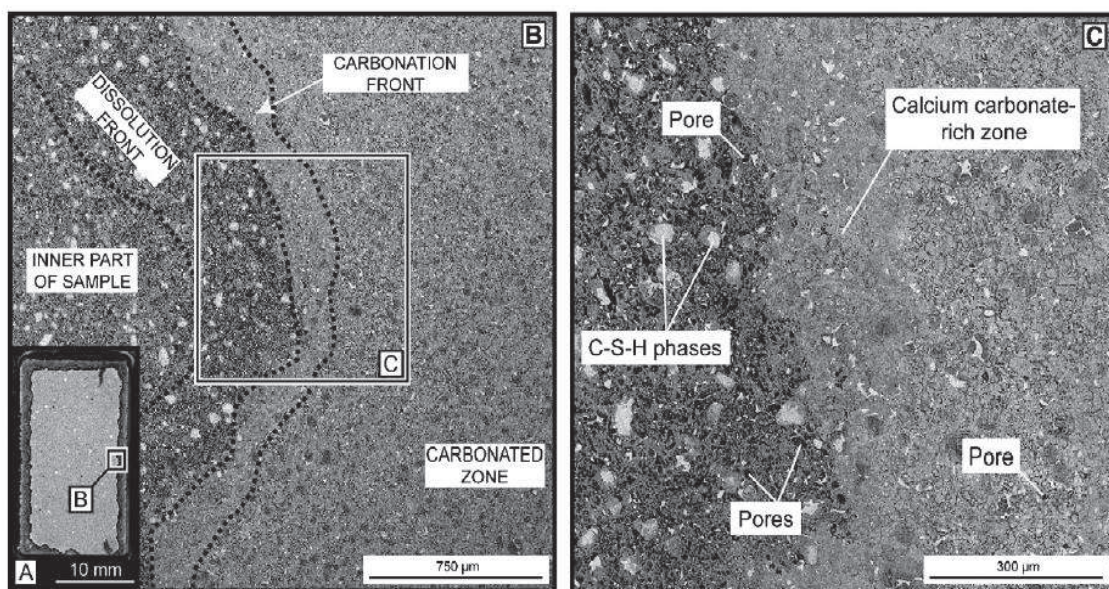


Fig.3.5 : Image MEB montrant l'évolution de la microstructure d'un échantillon soumis à une solution riche en CO_2 (Barlet-Gouédard et al., 2007).

- **Cas d'expérience sur des échantillons curés à haute température et haute pression**

Le coulis injecté dans le but de sceller la paroi des puits édifiés pour des usages pétroliers ou construits pour des objectifs d'injection de CO_2 , est destiné à être soumis à des

conditions thermodynamiques et mécaniques de réservoirs extrêmes : 50-200°C et 20- 100 MPa (Bachu, 2000, Oldenburg et al., 2001, Kaszuba et al., 2003).

Récemment, des travaux de laboratoires ont été réalisés en ce sens pour comprendre l'effet de la température et de la pression sur l'altération du ciment de puits, exposé à une pression de CO₂.

Les travaux de Jaquemet et al. (2005), ont été réalisés dans une autoclave où les réactifs : solide (ciment hydrothermal, acier), et la saumure sont d'abord introduits dans des capsules en or puis les gaz (CO₂+H₂S) corrosifs sont chargés. Une pression hydraulique de 45 MPa a été appliquée à la capsule chauffée à partir d'un thermocouple à 200°C : conditions permettant de maintenir, aussi bien le CO₂ que le H₂S à l'état supercritique. A la fin de l'expérience, les fluides accumulés dans la capsule sont récupérés et analysés.

La composition des gaz a été étudiée à partir de la spectroscopie Raman et les liquides recueillis sous atmosphère d'argon sont analysés, par l'ICP-MS/AES. Une très faible quantité de fluide a été analysée, car se trouvait piégé dans des inclusions de quartz (initialement présent dans le ciment) à l'état monophasique (aqueux) et diphasique (liquide et gaz). Les résultats du spectro-raman ont indiqué que HS⁻ constituait la principale espèce aqueuse. Aucune espèce carbonate ni produit d'altération des solides (Ca, Si, Fe) n'a été détecté par les analyses, tandis que le pH a diminué de 11.2 à 9. Ceci a montré l'évidence de la carbonatation ; par ailleurs le fer a été fixé par la précipitation de pyrite, signe que le H₂S a corrodé l'acier.

Les analyses minéralogiques et structurales ont montré la certitude de la réaction de carbonatation, visible à partir des pics DRX.

L'expérience réalisée à partir d'un ciment sous forme de baguette en appliquant le même protocole, indique des structures similaires que celles observées par Balet-Gouedard, 2007, c'est-à-dire une couche externe de calcite suivie par un front de carbonatation et de dissolution en direction du ciment gris intact.

Sauki et Irwan, (2010), ont réalisé des expériences sur des échantillons cylindriques (1.5 cm de diamètre par 2.5 cm de long), de ciment de class G, hydraté avec un rapport eau-ciment de 0.44. Le coulis est versé dans des moules cubiques et curé pendant 8 heures à 40°C et 140 bars, puis 120°C et 140 bars.

Les expériences ont consisté à fixer la température et faire varier la pression et vice-versa.

Pour T = constante = 40°C, la pression est maintenue d'abord à 10.5 MPa, puis à 14 MPa.

Pour P = constante = 14 MPa, la température est maintenue à 40°C ensuite à 120°C.

Chaque type d'expérience est réalisé durant 24 heures, puis 72 heures et puis 120 heures.

L'étude a montré que **l'effet de la température** était apparent d'abord par les conditions de cures. En effet, à 120°C, les grains anhydres apparaissaient de petites tailles comparés à la cure à basse température (40°C). Ceci est le signe de l'influence de la température sur la cure précoce du ciment (Taylor, 1997, section 1.3).

Les observations faites au MEB, ont montré ainsi que les échantillons curés à 120°C et exposés au CO₂ à la même température sont fortement altérés par rapport à ceux exposés à 40°C. En effet, les produits d'hydratation (CH et CSH), bien différenciés par la cure chaude, offrent une large surface de réaction favorable à un taux d'altération important. Ainsi, l'épaisseur de pénétration du CO₂ pour l'expérience à 120°C était de 0.78 mm/120 h, alors qu'elle était seulement de 0.55 mm/120 h pour le traitement basse température. En conséquences, 30 à 40% de pertes de masse par décalcification ont été enregistrées pour le premier cas et seulement 5% pour le second cas.

La pression a montré un effet relativement opposé. En effet, pour l'expérience à température fixée à 120°C, l'expérience à 10.5 MPa a montré une profondeur de réaction assez grande, 0.65 mm/120 h contre 0.55 mm/120 h, pour le traitement à 14 MPa. Cependant en termes de taux d'altération et de perte de résistance mécanique, l'échantillon exposé sous haute pression est dégradé à hauteur de 20% alors qu'à pression de 10.5 MPa, la dégradation n'engendre que 10% de perte de consistance mécanique.

Il est à noter également l'effet délétère du fluide saturé en CO₂ par rapport au CO₂ supercritique comme observé chez plusieurs auteurs (Kutchko, et al, 2007, Barlet-Gouedard et al, 2007, 2009.) Ils ont démontré que, dans un système « batch », lorsque le ciment est exposé à une saumure riche en CO₂ l'altération est beaucoup plus importante par rapport au fluide supercritique.

Kutchko et al, 2007 ont également étudié les effets des conditions de cure sur des échantillons de ciment avant leur traitement dans un fluide saturé en CO₂. Deux séries d'échantillons de ciment de class H ont été curés dans des conditions ambiantes (0.1MPa, et 22°C), pour les premiers et en conditions de réservoirs (30.3 MPa, 50°C) pour les seconds.

Les observations après attaques au CO₂ ont abouti à des conclusions similaires aux résultats obtenus par Sauki et Irwan (2010). Ces observations contrastent avec ce qui a été pendant

longtemps avancé sur le fait que l'hydratation en température provoque des effets néfastes sur l'organisation microstructurale par l'augmentation de la porosité (Kjellsen et al, 1990) dans le long terme. Par contre leurs travaux convergent par rapport à la carbonatation, puisqu'ils s'accordent sur les effets positifs de la cure en température sur la profondeur de pénétration et donc le taux de carbonatation et le renforcement des propriétés mécaniques du matériau.

Tableau 3.2 : Effet des conditions de cure sur l'altération des ciments pétroliers en conditions de stockage.

Références	Conditions (T,P) de cure	Additifs	Durée de cure (jours)	Conditions expérimentales	Profondeur des carbonates
Barlet-Gouedard et al 2007	90°C-20.7 MPa	oui	3	90°C-28 MPa	2 mm/2 j
Kutchko et al, 2007	22°C-0.1 MPa 50°C-0.1 MPa 50°C-30.3 MPa	oui	28	50°C-30.3 MPa	0.59 mm/9 j 0.49 mm/9 j 0.22 mm/9 j
Kutchko et al, 2008	40°C-10.5 MPa	oui	28	50°C-30.3 MPa	0.15 mm/9 j
Sauki et Irwan	50°C-30.3 MPa	non	0.33 (8 heures)	120°C-10.4 MPa	0.750 mm/5 j

L'analyse du tableau 3.2 montre qu'en dépit de ce qui a été avancé initialement, la cure en température inhibe l'altération du ciment durci exposé à du CO₂ n'est pas toujours le cas. Après 44 heures d'expériences Barlet-Gouedard et al (2007) ont observé une forte dégradation (2 mm en 2 jours). (Kutchko et al, 2007 ont observé une épaisseur d'altération de 0.22 mm seulement après 9 jours d'expérience). Dans de telles conditions on ne peut pas confirmer ou infirmer le rôle de la température de cure sur la cinétique de dégradation.

3.3 Dégradation d'une pate de ciment à l'état fracturé

- cas d'expériences à l'état statique

Très peu de travaux ont été réalisés pour étudier les mécanismes réactionnels et hydrodynamiques de matériaux cimentaires fracturés soumis à une pression de CO₂ en conditions de stockage.

Parmi ces travaux nous citons ceux menés en 2010 par Liteanu and Spiers en réacteur « batch ». Deux types d'échantillons cylindriques d'un ciment de classe A, dont un fracturé

et l'autre non fracturé ont été placés dans un autoclave en présence d'une pression de CO₂ supercritique à 10 MPa. Les conditions thermodynamiques sont celles d'un réservoir profond supérieur à 2 km (80°C, 30 MPa). Les résultats obtenus sur le « plug » non fracturé sont similaires à ceux présentés à la section (3.2), c'est-à-dire une zone externe carbonatée avec un front de carbonatation qui augmente en fonction du temps de l'expérience ayant comme conséquence la compaction et la réduction de la porosité.

Le cas de l'échantillon fracturé présente un effet sensiblement positif car l'ouverture de la fracture cicatrisait à mesure que la carbonatation progressait (fig.3.6).

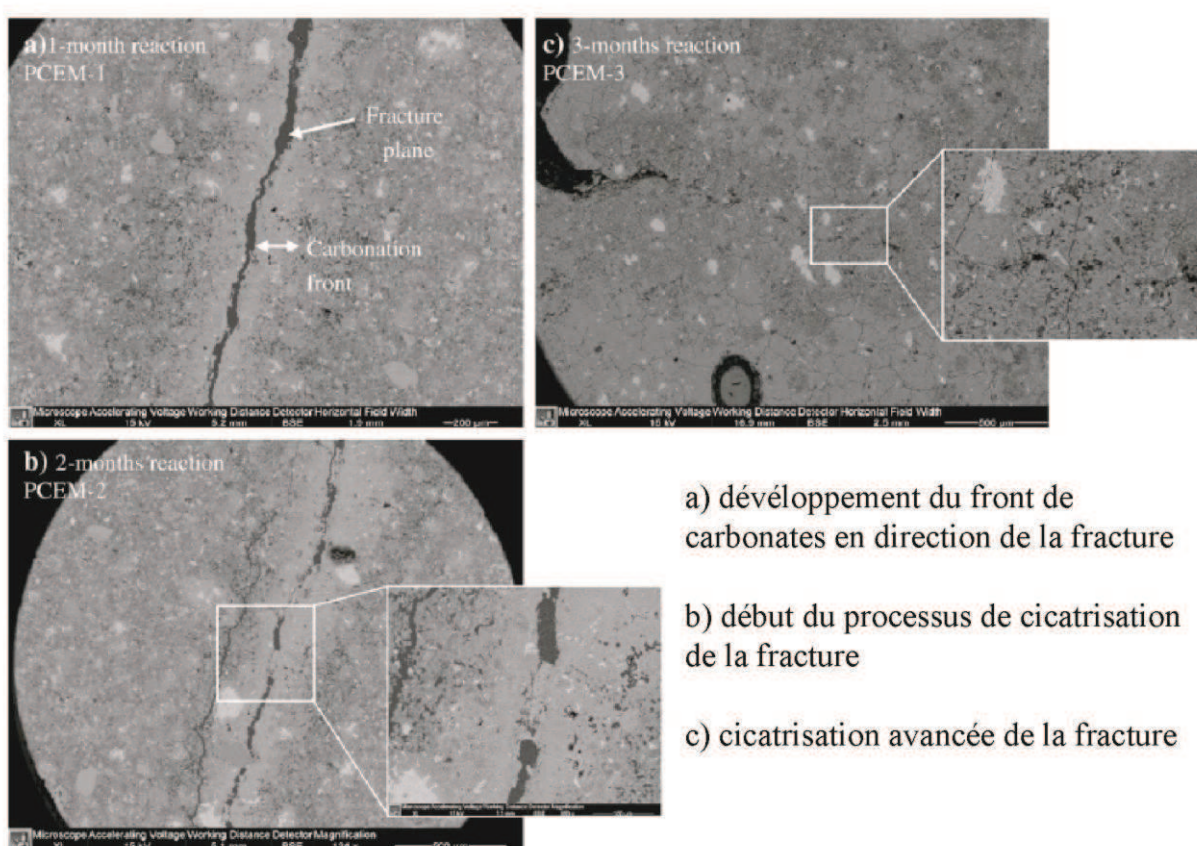


Fig.3.6 : Observation au MEB d'un échantillon de ciment fracturé et soumis à du CO₂ supercritique en conditions « batch ». Noter la tendance à la fermeture de la fracture (Liteanu et Spiers, 2010)

Dans les deux cas (échantillon sain et échantillon fracturé), la carbonatation a entraîné une diminution significative de la perméabilité des échantillons.

3.4 Dégradation des ciments en milieu confiné dynamique

- **cas de système avec renouvellement du fluide**

Bachu and Bennion (2009), étaient les premiers à avoir conduit des expériences de percolation réactive à travers des échantillons de ciment présentant initialement de microfissures ou des défauts de structures. Les auteurs ont effectué deux séries d'expériences en conditions de stockage ($P = 28.9$ MPa, $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ jours). La première série d'expériences était réalisée en présence d'échantillons sains de ciment de classe G (non affecté par de la fissuration), représentatif d'un ciment de bonne qualité et exposés à une pression de CO₂ de 15.1 MPa dissoute dans une saumure de salinité variable (15 g/L, 60 g/L, et 80 g/L de NaCl) représentant le fluide réservoir en déplacement. Les échantillons consistent en des disques de diamètre 2.3 cm de diamètre et d'épaisseur 2 cm.

La deuxième série d'expériences a été conduite en utilisant des échantillons présentant des défauts de structures (microfissures ou interface entre deux matériaux de nature différente) :

Différents cas ont été étudiés :

- Cas avec une bonne adhérence à l'interface ciment-acier
- Cas présentant un gap entre la pate durcie et l'acier
- Cas avec une large fracture

A noter que les investigations étaient focalisées uniquement sur l'évolution des propriétés de transport des matériaux étudiés au cours de la percolation.

Les résultats observés sur les échantillons de bonne qualité structurale ont montré que la carbonatation résultante de l'action du CO₂ sur le ciment est un phénomène bénéfique en termes de réduction des propriétés de transfert (ici le cas de la perméabilité). En effet, la chute de perméabilité de $1.16 \times 10^{-19} \text{m}^2$ à $1 \times 10^{-20} \text{m}^2$ a été enregistrée au cours des cinq premiers jours qui ont suivi la mise en écoulement de la saumure saturée en CO₂. La perméabilité de l'échantillon diminuait d'une manière lente et progressive, pour atteindre $1 \times 10^{-21} \text{m}^2$ à la fin de l'expérience (90 jours), voir figure 3.7.

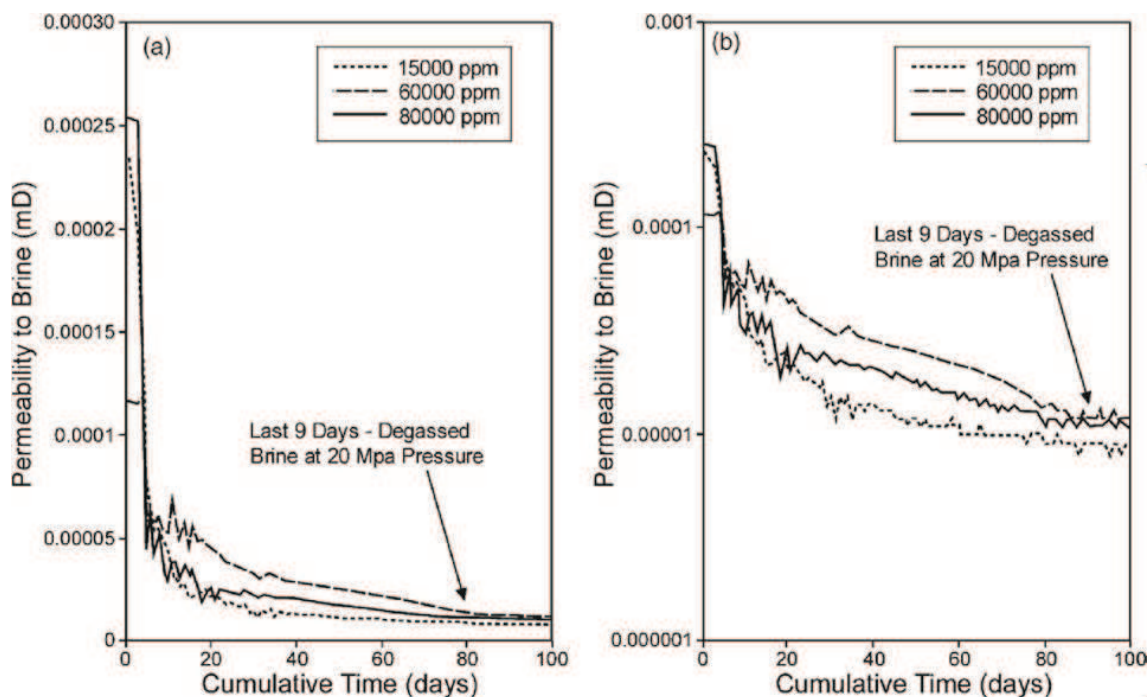


Fig. 3.7 Evolution de la perméabilité en fonction du temps d'expérience, d'un échantillon non fracturé soumis à un flux de saumure riche en CO_2 . A gauche : évolution normale et à droite suivant une échelle logarithmique.

Les travaux de Scherer et al (2005) et de Duguid and Scherer (2010) en conditions dynamiques (ouverts), ont montré que la chute de la perméabilité suite à la carbonatation au cours de la percolation n'est pas automatique. En fait, le renouvellement du fluide acide sur le matériau cimentaire ne favorise pas la durabilité de la calcite précipitée.

Ils ont montré que la réaction du ciment au contact avec le CO_2 s'effectuait de l'extérieur en direction de la zone non affectée. La surface de l'échantillon (couleur orange/brune) est caractérisée par une forte dissolution, alors que la couche de couleur blanche directement adjacente à la zone dissoute est moins épaisse, et constituée de carbonates de calcium. Un front de réaction s'observe entre la couche carbonatée et le matériau sain (voir figure 3.8). La chute de la perméabilité n'est donc possible que sous certaines conditions.

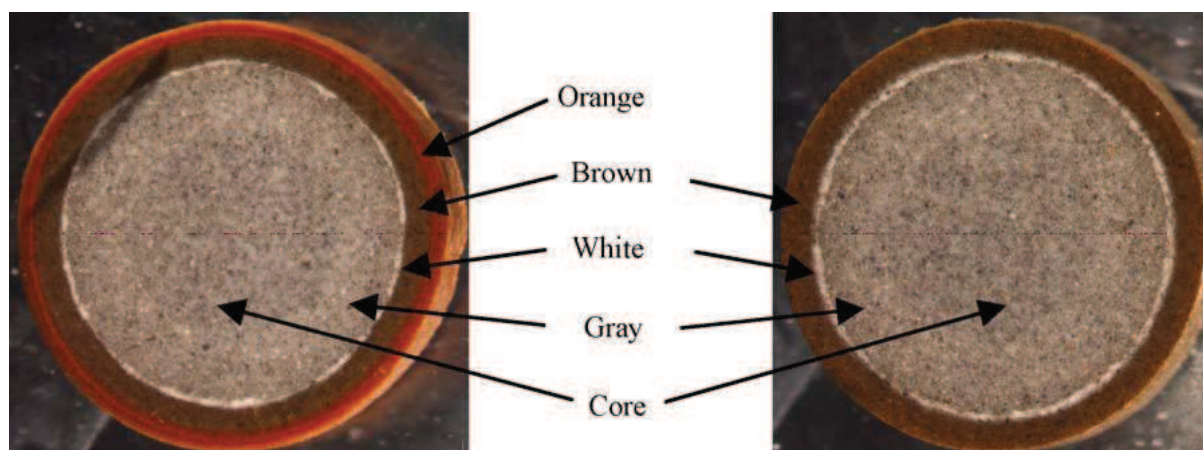


Fig. 3.8 : Structure développée sur un échantillon cylindrique soumis à une saumure riche en CO₂ sous système ouvert (Duguid and Scherer, 2010)

Dans le cas où le contact ciment-acier est de bonne qualité (aucun « gap » entre les matériaux), Bachu et Bennion, 2009 ont montré également que la perméabilité décroît en restant très faible, minimisant ainsi le risque de fuite du gaz à travers de telles interfaces. Toutefois, ils ont indiqué qu'en présence d'un large « gap » entre l'interface (ciment-acier) ou large micro-fracture sur le ciment (10µm et plus), aucune diminution de la perméabilité ne peut être observée, et le système continuerait à fuir indéfiniment.

Wigand et al, (2009) ont étudié un système constitué par un échantillon cylindrique de ciment de classe G (5.03cm par 2.02cm) initialement fracturé mis, au contact d'échantillon de schiste en poudre (autour d'un fritté d'inox), pour simuler l'interface ciment-couverture en condition de stockage de CO₂. L'expérience était conduite à 19.9 MPa et 54°C pendant 14 jours en présence d'un flux enrichi en CO₂ ou à l'état supercritique. Le débit de percolation du fluide était très faible de l'ordre de 0.00015 ml/min. Aucune information n'a été fournie sur l'ouverture initiale de la fracture, ni sur l'évolution de la perméabilité de ladite fracture.

Les résultats indiquent que la précipitation de la calcite a eu lieu au sein même de la fracture. On peut supposer que les carbonates précipités auraient fermé l'ouverture de la fracture et par conséquent la perméabilité de cette dernière aurait diminué. Les couches réactives observées rappellent celles formées en système « batch » avec du CO₂ supercritique comme indiqué par Barlet-Goedard, (2007, 2009), Rimmelé, et al, (2008). Ces conditions de très faibles débits d'injection se rapprochent à des conditions plus ou moins

statiques (« batch ») induisant une cicatrisation de la fissure, comme observée par Liteanu et Spiers (2010). Cependant la cristallisation de la calcite au sein de la fracture aurait entraîné des ouvertures locales de la fracture entre 2.5 μm à 56.7 μm . Si on considère que la fracture s'étend sur une largeur de 2.02 cm, le nombre de Péclet correspondant est de 0.1).

Huerta et al. (2011) ont été les premiers à avoir publié des travaux sur la fracturation des ciments avant exposition sous conditions dynamiques. Cependant leur étude était réalisée avec une pression de confinement latéral, ce qui a induit un déplacement des épontes au cours de la réaction. Les auteurs ont étudié l'évolution de l'ouverture hydraulique en cours d'expérience. L'augmentation du confinement a sans doute entraîné la diminution de l'ouverture de la fracture liée effectivement aux contraintes exercées par la force de confinement. Dans cette expérience, les auteurs ont utilisé l'acide chlorhydrique à la place du CO₂. Dans ces conditions, le fluide injecté est plus agressif qu'en présence de CO₂ dissous (acide fort, pH < 3). L'usage de HCl ne semble pas se justifier dans des conditions de dégradation in-situ, sauf pour accélérer la cinétique de dissolution, de plus de telles conditions ne permettent pas la précipitation couplée de carbonate de calcium. Les auteurs ont montré que l'écoulement est localisé sur un chemin préférentiel situé au milieu de la fracture (fig. 3.9). Yalcinkaya et al. (2011) ont également étudié la dissolution d'une fracture simple soumise à une pression partielle de CO₂ dans des conditions loin de l'état critique (P = 4.3 MPa). A partir de la micromorphologie par rayon X, ils ont décrit les différentes régions développées par la réaction : la zone interne représentant le ciment initial non altéré et deux zones de transition situées à proximité de la fracture.

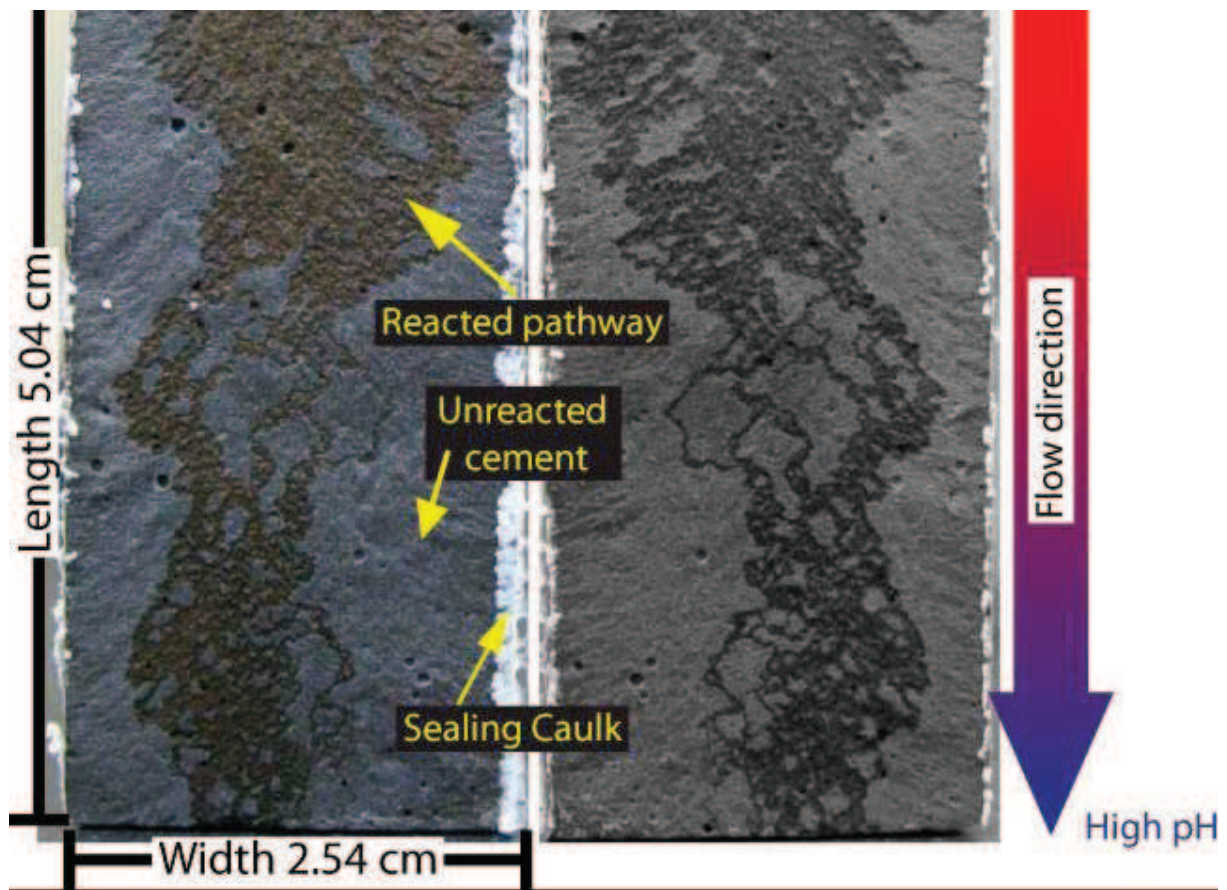


Fig. 3.9 : Surface de la fracture d'un échantillon de ciment de classe G soumis à une concentration de HCl : on constate que la dissolution a lieu suivant un chenal préférentiel. A noter la couleur brune (à gauche) caractéristique de la dissolution. La couleur grise représente les zones de l'échantillon n'ayant pas réagi (Huerta, 2011).

3.5 Dégradation des matériaux cimentaires en présence du CO_2 : cas des analogues de terrain

Les études réalisées à partir des analogues de terrain ont permis de comprendre le comportement des matériaux du puits, soumis à des pressions de CO_2 durant plusieurs années. Dans plusieurs cas, les résultats sont utilisés pour valider les expériences en laboratoire et les modèles numériques.

Dans ce sens, les travaux de Carey et al, 2007, Crow et al, 2009 ; Watson et Bachu, 2007 sont précurseurs dans l'évaluation de l'intégrité et de la viabilité des puits.

Carey et al, 2007 ont étudié des carottes (constituées de ciment, acier et roche de couverture) récupérées sur un puits ayant servi à l'injection de CO₂ pendant 30 ans. Le puits traverse une formation schisteuse représentant la couverture géologique de l'unité gréseuse (SACROC) située à l'ouest du Texas (EU). Les auteurs ont constaté que le ciment entretenait encore son intégrité, affichant des perméabilités autour de quelques millièmes de darcy. Les zones d'altération ont été localisées aux interfaces ciment-couverture, ciment-acier de cuvelage avec des épaisseurs de carbonatation respectives entre 0.1-1 cm et 0.1-0.3 cm par rapport aux interfaces (voir figure 3.10).

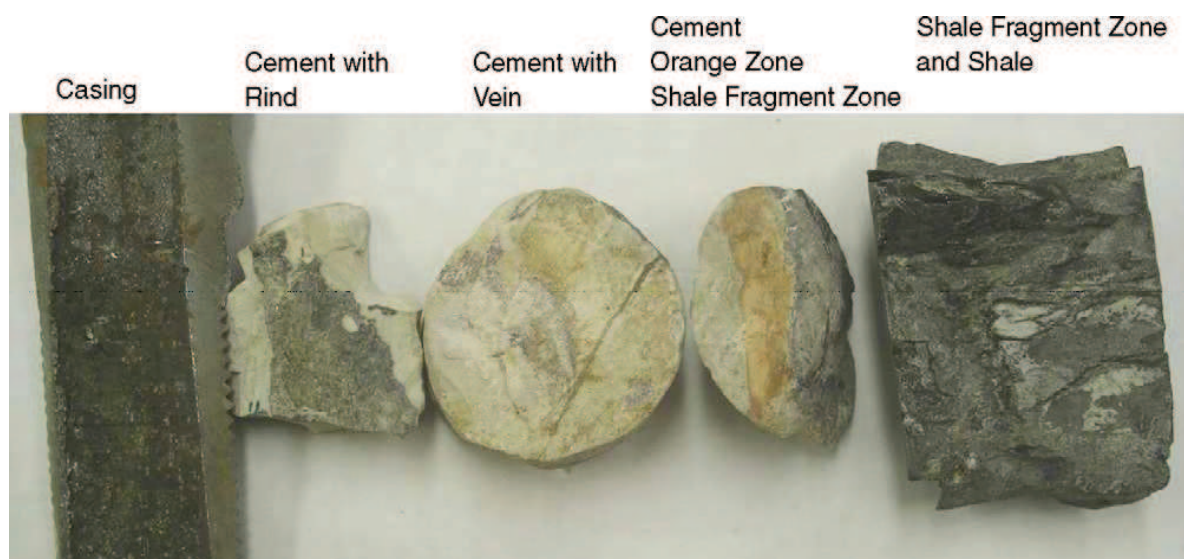


Fig. 3.10 : Photographie montrant les différents matériaux du puits étudié. Acier, ciment, schiste (Carey et al., 2007)

Les résultats sous-entendent qu'une attention particulière doit être prêtée aux discontinuités entre ces matériaux et moins sur le ciment lui-même. Ceci bien sur en cas d'un ciment de bonne qualité sans fissuration, pouvant constituer des drains d'écoulement. Les travaux de Crow et al. (2009) se sont intéressés à un puits traversant la formation gréseuse du Dakota (Utah, EU), qui constitue un réservoir naturel de CO₂. Trente ans d'investigation ont été conduits pour le suivi et la compréhension des caractéristiques hydrodynamiques, mécaniques et minéralogiques des matériaux (formation, ciment, et acier de cuvelage). L'analyse des carottes récoltées ont permis ainsi de caractériser les paramètres hydrauliques et chimiques après trente ans d'exposition de l'ouvrage au CO₂ pur à 96%. Les résultats ont indiqué que l'altération des ciments a abouti à la carbonatation des phases à des degrés

variables selon la côte de la carotte étudiée. Les échantillons prélevés autour de 1.6 km de profondeur, sont riches en calcite. Il s'agit de la zone de contact ciment-réservoir avec excellence. La zone sous-jacente (à 1.67 k environ) est riche en aragonite alors que la vaterite est abondante seulement autour 1.4 km (voir figure 3.11).

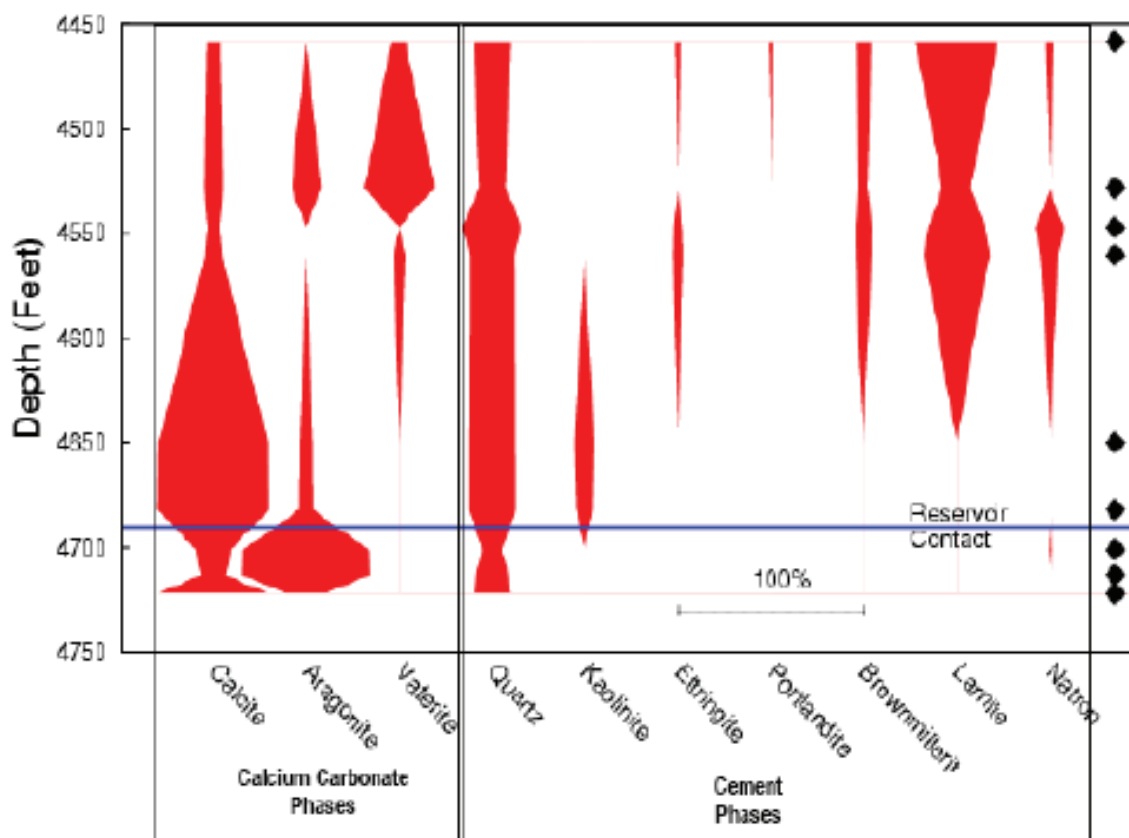


Fig. 3.11 : Minéralogie de la carotte de ciment pris au contact avec le réservoir. La zone en contact avec le réservoir de CO₂ est plus carbonatée. On constate que l'aragonite est la phase carbonatée la plus proche du réservoir. Plus on s'éloigne du réservoir et plus la calcite et la vaterite deviennent abondante. Les phases originales du ciment sont loin du CO₂ : il s'agit des zones de ciment non altéré (Crow et al., 2009).

3.6 Techniques et protocole de caractérisation de l'altération des matériaux cimentaires.

Les techniques de caractérisation de l'altération des matériaux cimentaires sont les mêmes que ce soit en conditions atmosphériques ou en conditions confinées.

La quantité de matière des carbonates et des constituants du ciment se mesure à partir de l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui consiste à suivre la perte de masse des composés à partir d'un programme de chauffe fixé (°C/min). Chaque constituant se décompose suivant une gamme de température donnée, caractérisée par un palier. Ainsi on reconnaît les CSH et l'ettringite se déshydratant autour de 110-130°C, la portlandite qui se désagrège autour de 400°C, la calcite faiblement cristalline se décompose autour de 550°C, la calcite cristalline entre 700-800°C (Villain et al., 2003 ; Villain et al., 2007 ; Thiery, 2007 ; Liteanu et Spiers, 2010)

Souvent cette technique est couplée à des analyses chimiques sur poudre en utilisant l'ICP-MS/AES, pour les éléments majeurs et mineurs afin de caler les données ATG.

Les éléments en trace sont mesurés à partir de la spectrométrie par fluorescence x (Wigand et al, 2009).

La diffraction par rayons X est largement utilisée comme technique qualitative (Thiery 2007, Duguid and Scherer 2010) pour décrire les phases cristallines ou plus ou moins cristallines présentes dans les matériaux cimentaires, mais aussi quantitative ou semi-quantitative pour mesurer la cinétique de carbonatation de la portlandite (Regnault et al., 2009, Montes-Hernandez et al., 2007). Cette technique est souvent couplée à la microspectrométrie-Raman permettant d'identifier les phases existantes en les identifiant à des spectres connus tels que la calcite (pics majeurs à 1086 cm⁻¹, 277 cm⁻¹ et 152 cm⁻¹), la portlandite (360cm⁻¹ et 1100cm⁻¹) (Corvisier et al., 2010).

La profondeur de carbonatation est souvent mesurée en pulvérisant de la phénophtaléine qui vire au rose sur l'échantillon sain et qui reste incolore sur la surface carbonatée.

L'observation à la lame binoculaire puis au microscope électronique à balayage est la technique la plus répandue pour caractériser l'épaisseur d'altération.

En revanche, pour estimer l'évolution de la porosité, Houst et al, (1978) et Houst, (1992), puis Thiery et al, (2003) ont utilisé la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP), pour estimer l'effet de la carbonatation sur la porosité. Rimmelé et al, 2008 ont également appliqué la même méthode sur des échantillons soumis à du CO₂ supercritique et d'autres soumis à un fluide saturé en CO₂ sous réacteur fermé (section 3.2)

La technique est destructive, elle demande une quantité de matière importante.

Récemment Carey et al, (2007) ont utilisé la tomographie aux rayons X avec une résolution spatiale de 127 μm . Jung et al, (2012) ont appliqué la microtomographie par rayons X (résolution 15 μm), pour décrire les fronts d'altération d'un échantillon de ciment soumis à une concentration de CO₂.

Cependant d'autres études sur les matériaux cimentaires telles que Burlion et al, (2006), ont étudié la lixiviation d'un mortier soumis à 80 g/kg de NH₄NO₃ sous conditions atmosphériques. Les états pré-expérience et post-expérience ont été étudiés à la microtomographie par rayon X (XCMT de l'ESRF) à haute résolution (4.9 μm). Galluci et al, 2007 ont également appliqué la microtomographie haute résolution pour caractériser l'évolution de la microstructure d'une pate de ciment hydratée pendant 60 jours. Les auteurs ont pu lier l'évolution de la microstructure avec la densité du niveau de gris de l'échantillon sur chaque jour d'acquisition. L'histogramme a montré l'effet de la période de cure sur le degré d'hydratation. Plus la cure est longue plus la microstructure se développe.

Rougeolot, (2008) s'est quant à lui servi de l'XCMT pour suivre l'endommagement de la microstructure de matériaux cimentaires (mortier et pate de ciment) afin de prédire le devenir de ces matériaux une fois en contact avec des déchets nucléaires. L'expérience a permis d'observer l'avancée du front de dissolution de matériaux cimentaires induit à la lixiviation par le nitrate d'ammonium.

Bien que la technique soit récente, elle est validée et de plus en plus appliquée pour étudier la microstructure des matériaux cimentaires (Burlion et al, 2006, Landis et al, 2006,).

Toutefois aucune étude n'a été menée pour caractériser l'effet du CO₂ sur les matériaux cimentaires à partir de la microtomographie haute résolution.

3.7 Récapitulatifs

L'ensemble des études réalisées jusqu'à présent ont établi que la diffusion est le processus physico-chimique qui contrôle la carbonatation d'une pate de ciment. La pénétration du CO₂ dans le matériau suit une loi de racine carrée de temps.

La figure 3.12 montre que les fronts d'altération des ciments exposés au CO₂ sont assez épais pour le cas de la percolation. En revanche la couche de carbonate est importante dans le cas des expériences en système fermé. Cependant, un tel système est moins représentatif lorsque le fluide est en mouvement. En outre les travaux de Barlet Gouédard et al, (2007) et

Rimmelé et al, (2008) ont indiqué le contraire. La figure 3.12 permet de visualiser les profondeurs d'altération en fonction du temps d'exposition par expérience. Il a été constaté que les expositions longues durées conduisent à plus d'altération du ciment. A noter également que le degré d'altération dépend surtout des conditions de cure (Kutchko et al., 2007). Cependant nous avons observé (Barlet Gouédard et al., 2007), que cela n'est toujours pas le cas. La forte altération observée par Barlet Gouedard et al, 2007 est peut être liée au temps de cure de la pate utilisée (72heures seulement, contre 28jours pour Kutchko et al., 2007). Ainsi il convient de retenir, quelque soit les conditions de température et de pression de cure, que la durée de la cure joue un rôle prépondérant sur les performances de la pate par rapport à l'altération. Le rôle de la pression et de la température n'est pas négligeable puisqu'il confère au matériau le développement d'une microporosité au jeune âge. La microporosité s'opposerait physiquement à la diffusion et limiterait l'avancée du front d'altération.

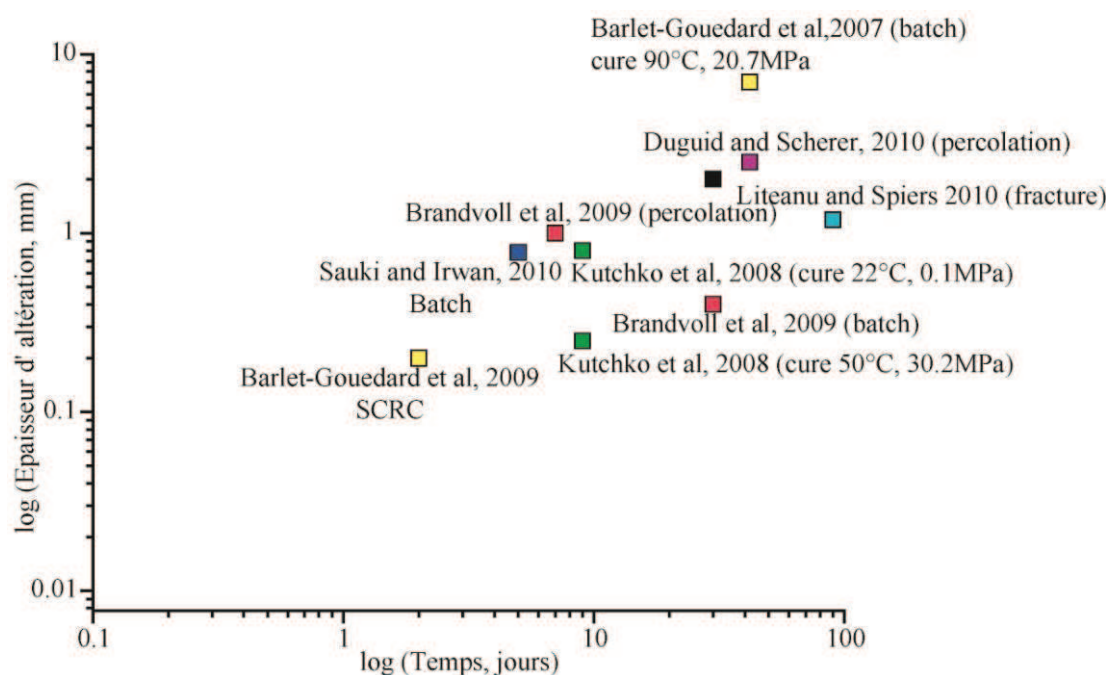


Fig. 3.12 Fronts d'altération des échantillons de ciment en fonction du temps d'exposition au CO₂

- Nous avons constaté à travers l'analyse bibliographique présentée dans le chapitre 3 que la plupart des travaux qui se sont consacrés à l'altération des ciments soumis à du CO₂ en conditions de stockage ont été réalisés en système fermé.

- Très peu **d'études** se sont intéressées à caractériser les systèmes fracturés que ce soit en système « batch » ou en système de percolation réactive.
- Aucune des ces études n'a pu coupler à la fois l'analyse des fronts d'altération avec l'évolution des écoulements et des motifs de dissolution.

3.8 Les modèles

Plusieurs modèles ont été développés pour étudier l'altération du ciment en présence du CO₂.

Le modèle de Deremble qui prend en compte un certain nombre de paramètres physico-chimiques permet de décrire l'évolution des fuites le long de microfissures présentes sur le ciment.

Carey et al, (2007) ont modélisé la réactivité du ciment dans un environnement saturé en CO₂, dans le but d'évaluer l'intégrité du ciment de puits. Le modèle intègre les interactions chimiques entre le ciment et le CO₂, les mécanismes du transport (diffusion, gravité, capillarité...), l'évolution de la perméabilité (le long des interfaces entre le ciment et les matériaux du puits : acier/couverture) et la variation de la porosité de la matrice cimentaire. Le code « Flotran » a été utilisé pour réaliser les calculs. La dissolution des phases primaires du ciment (portlandite, CSH, monosulfate, hydrogrenat) a entraîné d'abord la précipitation de l'étringite, suivi par la formation de la calcite de silice amorphe, de gibbsite et du gypse. Le pH est passé de 13 pour le ciment non altéré à 4.5 pour le ciment altéré.

Les travaux de Geloni et al, 2011 et Gherardi et al. 2012, ont permis de prédire l'évolution à long terme de la chimie du fluide et des phases minérales d'un ciment soumis à une pression de CO₂, en utilisant le simulateur de transport réactif multiphasique « toughreact ». Les modèles ont associé la diminution de la porosité par la carbonatation de la portlandite, et son augmentation est liée à la dissolution des CSH.

D'autres simulateurs ont été utilisés pour modéliser l'altération des ciments (CHESS-HYTEC par Jaquemet, 2006 et Neuville, 2008)

PARTIE 2

METODOLOGIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 4

METHODOLOGIE ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

Les connaissances actuelles sur l'altération des matériaux cimentaires en condition de stockage du CO₂ ont montré que la plupart des travaux ont été réalisés sous réacteur fermé, ne permettant pas d'établir un contrôle in-situ de l'évolution des paramètres petrophysiques et chimiques au cours de l'attaque acide sur les ciments. Très peu d'entre eux se sont intéressés à l'étude de l'altération des fractures, pourtant connues pour être le maillon faible en ce qui concerne la durabilité et l'intégrité des opérations de stockage géologique du CO₂.

Dans cette partie est présentée l'approche expérimentale développée pendant cette thèse permettant de suivre à la fois les conditions hydrodynamiques et chimiques liées à l'altération. L'étude expérimentale est complétée par une série d'analyses physico-chimiques, dans l'intérêt de mettre en évidence les mécanismes réactionnels et le mode de transfert du réactif le long de la fracture et au sein de la pâte de ciment durcie. Ainsi le programme expérimental développé dans ce chapitre découle directement de l'objectif de modéliser à l'échelle du laboratoire une fuite de CO₂ le long de fissures éventuellement présentes sur un ciment de puits pétrolier. Ces modèles permettront de comprendre dans quelles conditions le système peut conduire à un élargissement ou au contraire à une fermeture des micro-fractures.

4.1 Présentation des matériaux de l'étude

4.1.1 Les matériaux : deux ciments différents

Deux ciments portland de classe et de composition chimique différente ont été utilisés dans cette étude : il s'agit du ciment portland ordinaire référencé CEM I dans la norme européenne et du ciment pétrolier de classe G.

Le ciment ordinaire (« ordinary portland cement : OPC ») est référencé CEM I-52.5N CE CP2 NF. CEM I désigne un ciment portland ordinaire, et 52.5N, désigne la classe de résistance. Il s'agit de la classe de résistance la plus élevée pour les ciments portland, puisqu'elle est de 52.5 MPa après une durée de cure de 28 jours, conformément au certificat de conformité (CE) et de la norme française (NF). CP2 désigne que ce type de ciment renferme une teneur modérée en sulfates comparée aux autres types de ciment portland (Norme européenne des ciments, 2001). Ce ciment est produit par l'unité industrielle Lafarge de Frangey.

La deuxième catégorie est le ciment pétrolier de classe G (OWC API HSR Class G), préparée et curée selon les recommandations de l'Institut Américain de Pétrole (API). Il s'agit d'un ciment de puits type (« Oil Well Cement » OWC) dont une des caractéristiques principales est sa haute résistance aux sulfates. C'est un ciment adapté à des grandes profondeurs d'investigation et d'exploitation (2600m, en absence d'additifs). La pâte est fournie par l'unité industrielle Lafarge du Havre.

Les deux types de ciment ont été choisis comme analogue de matériaux de cimentation de puits. En effet, le ciment portland fut utilisé au cours du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle pour cimenter les puits pétroliers.. La composition élémentaire en oxydes des deux ciments est donnée au tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Composition chimique des ciments de classe G (à gauche) et de classe CEM I (à droite).

Composition (% massique)	OWC API-HSR CLASS G	CEMI-52N-CE CP2 NF
SiO ₂ %	21.36	19.04
Al ₂ O ₃ %	3.56	5.85
Fe ₂ O ₃ %	4.57	2.45
CaO %	64.77	63.11
MgO %	0.83	1.69
K ₂ O %	0.27	0.94
Na ₂ O %	0.11	0.05
SO ₃ %	2.45	3.6
TiO ₂ %	0.15	0.31
Mn ₂ O ₃ %	0.09	0.04
P ₂ O ₅ %	0.59	0.29
Cr ₂ O ₃ %	Valeur < à la limite de détection	Valeur < à la limite de détection
ZrO ₂ %	Valeur < à la limite de détection	0.04
SrO %	0.07	0.11
PAF %	0.9	1.91
Total %	99.71	99.43

L'analyse du tableau révèle que le ciment de classe G est riche en silice par rapport au ciment CEM I (21.36% contre 19,04%). Il est également enrichi en oxyde de fer et appauvri en oxyde d'aluminium. Il est aussi moins sensible à la chauffe comparé au CEM I.

Les analyses minéralogiques des deux ciments (tableau 4.2) montre que le ciment de classe G est un peu moins riche en alite (C₃S) par rapport au ciment portland. Cependant le premier est fortement enrichi en belite (C₂S), ce qui justifie la forte teneur en silice observée au tableau (4.1). La forte teneur en ferrite est liée à la concentration en oxyde de fer pour le classe G. On observe également l'absence de portlandite et la faible teneur en calcite par rapport au CEM I. On constate également l'appauvrissement du ciment G en aluminat responsable de la fixation des sulfates dans la pate hydratée.

Tableau 4.2 : Composition normative en phases minéralogique du ciment anhydre.

Composition minéralogique (%wt)	OWC API-HSR CLASS G	CEMI-52N-CE CP2 NF
Alite mono (C3S) %	55.4	56.7
Belite (C2S) %	26.0	18.5
Ferrite %	13.5	9.4
Aluminate cubique %	0.1	7.9
Aluminate ortho %	0.9	1.8
Chaux CaO %	0.6	0.5
Portlandite Ca(OH) ₂ %	0.0	0.8
Périclase %	0.1	0.4
Arcanite %	-	-
Quartz %	0.0	0.1
Calcite %	0.5	1.2
Gypse %	1.2	0.4
Semi-hydrate %	1.2	2.4
Anhydrite %	0.0	0.0
Dolomite %	0.4	0.0

4.1.2 Caractérisation physique et structurale des ciments et des pâtes hydratées.

4.1.2.1 Propriétés physiques

La granulométrie des deux ciments est comprise entre 0.3 et 100 μm . L'analyse granulométrique indique que les particules du ciment portland (CEM I) sont moyennement classées. En effet sa courbe granulométrique montre un seul mode de distribution impliquant une distribution assez hétérogène des grains, alors que le ciment de classe G montre une distribution bimodale (figure 4.1). Le premier mode de basse fréquence (< 0.6%) correspond aux particules de taille inférieure à 2 μm et le deuxième mode représente les particules de taille supérieure à 2 μm . On constate que la granulométrie fine domine pour le ciment portland, alors que les grains grossiers dominent pour le ciment de classe G. Cependant, le diamètre moyen du grain se situe autour de 30 μm pour les deux ciments.

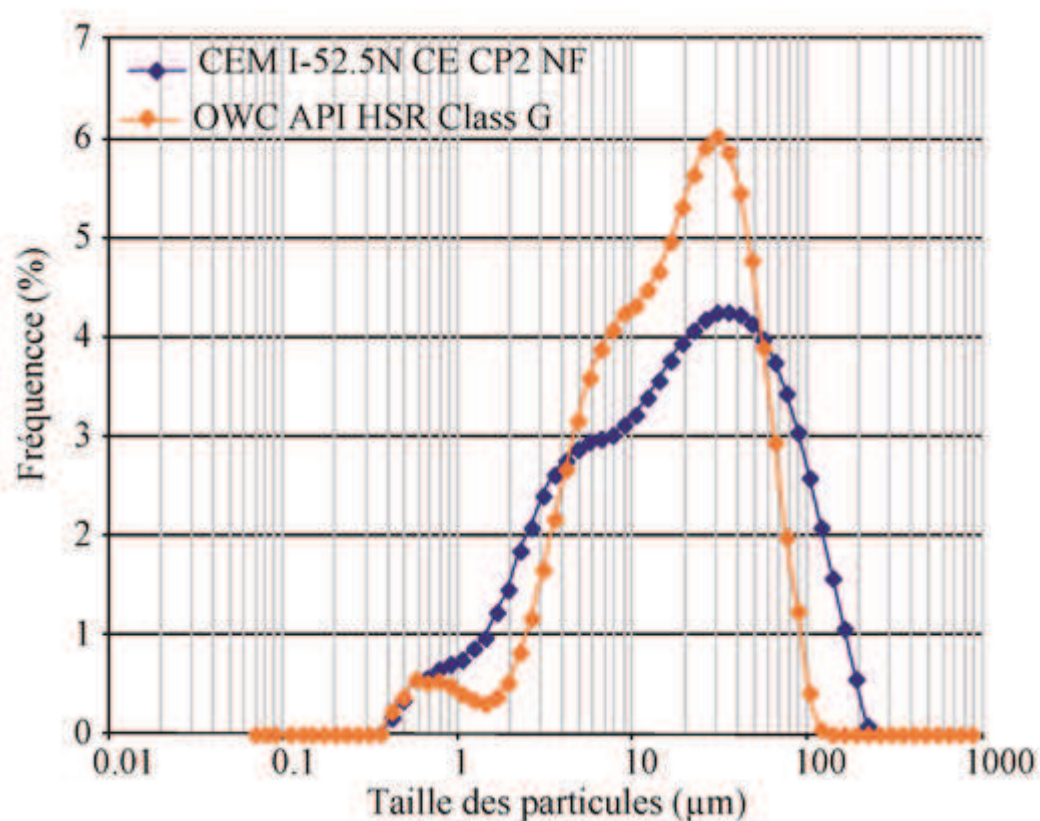


Fig. 4.1 : Granulométrie des particules de ciment anhydre mesurée au laser.

La courbe des fréquences cumulées (figure 4.2) montre également que la particule moyenne se situe à 30 μm . Entre 0.3 et 4 μm , les particules du ciment portland sont fréquentes et entre 4 et 100 μm , ce sont les grains du ciment G qui sont fréquents. Ceci renseigne que le ciment G admet des particules de grosses tailles comparé au ciment portland. La taille fine des particules du ciment portland ordinaire lui confère une surface spécifique importante ($4128 \text{ cm}^2/\text{g}$) et une faible densité ($3.14 \text{ g}/\text{cm}^3$), La surface spécifique du ciment G est de $3420 \text{ cm}^2/\text{g}$ et une densité de $3.22 \text{ g}/\text{cm}^3$.

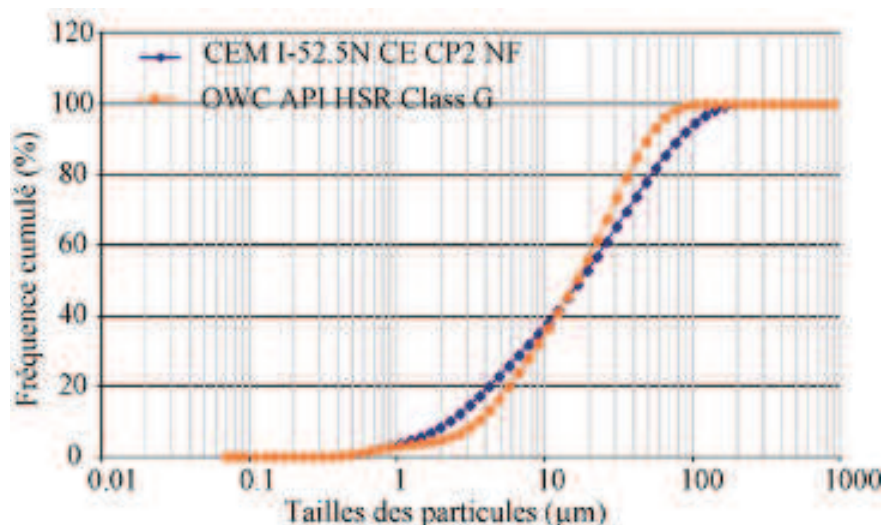


Fig. 4.2 : Courbe de granulométrie cumulée des deux ciments CEM I et G.

4.1.2.2 Hydratation des ciments

Les deux pâtes ont été obtenues par le malaxage de chaque ciment dont les compositions sont fournies aux tableaux 4.1 et 4.2 avec de l'eau fraîche. Le rapport eau/ciment était de 0.4 pour les deux mélanges. Les coulis obtenus ont été versés dans des petits pots en PVC de volume 150 mL après un tirage au vide pour minimiser le piégeage de l'air (figure 4.3). Chaque moule a été fermée par deux couvertures étanches en PVC également pour éviter le contact du ciment avec l'air, puis mise en rotation pendant 24h pour empêcher la sédimentation avant prise. La cure a débuté dans les pots durant deux mois.

4.1.2.3 Préparation et conservation des échantillons

Après les deux mois de cure à l'intérieur des pots, les éprouvettes sont sciées transversalement deux à deux (en présence du PVC et des couvercles étanches). Un des blocs résultant de chaque éprouvette est rapidement résiné à la surface pour éviter son

exposition à l'air, et l'autre bloc est carotté, pour produire des « plugs » cylindriques de 9 mm de diamètre et 25 mm de long en moyenne. Un fluide neutre par rapport au ciment a été préalablement synthétisé avant carottage. Ce fluide consiste à de l'eau déminéralisée, où une poudre de ciment de chaque pate à été pulvérisée. Le pH du fluide était régulièrement mesuré jusqu'au pH d'équilibre. Le pH d'équilibre est obtenu au bout de trois jours, et était de 12.42 pour le ciment portland et 12.49 pour le ciment de classe G. Les carottes ainsi que le reste de chaque bloc carotté correspondant à chaque type de ciment ont été plongé dans les fluides et la cure fut prolongée dans une eau à l'équilibre pendant deux mois supplémentaires. L'eau de pH supérieur à 12 était nécessaire pour conserver les échantillons contre la carbonatation et la lixiviation précoce (Ghabezloo, 2008). Après les deux mois le pH est remonté à 12.72 pour le ciment portland (P) et 12.82 pour le ciment de classe G (G).



Fig. 4.3. Photographie des deux pates de ciments. A gauche le ciment portland ordinaire (CEM I), à droite le ciment de classe G (OWC).

Les carottes cylindriques ont été fracturées suivant la technique dérivée de **l'essai brésilien** (figure 4.4.a). L'avantage de cette technique est de reproduire des cassures fraîches, permettant de simuler une fracture naturelle. Les épontes ont été assemblées en utilisant une résine dont les propriétés satisfont les conditions de haute température et haute pression. Il s'agit du « duralco 4525 », qui peut résister jusqu'à une température de 260°C et également aux attaques chimiques. De la fibre de verre préalablement tressée a été placée dans la zone

de rainure, préalablement poncées sur les bords de chaque éponte pour empêcher l'infiltration de la colle à l'intérieur de la fracture. Les étapes simplifiées de fracturation sont résumées à la figure 4.4.

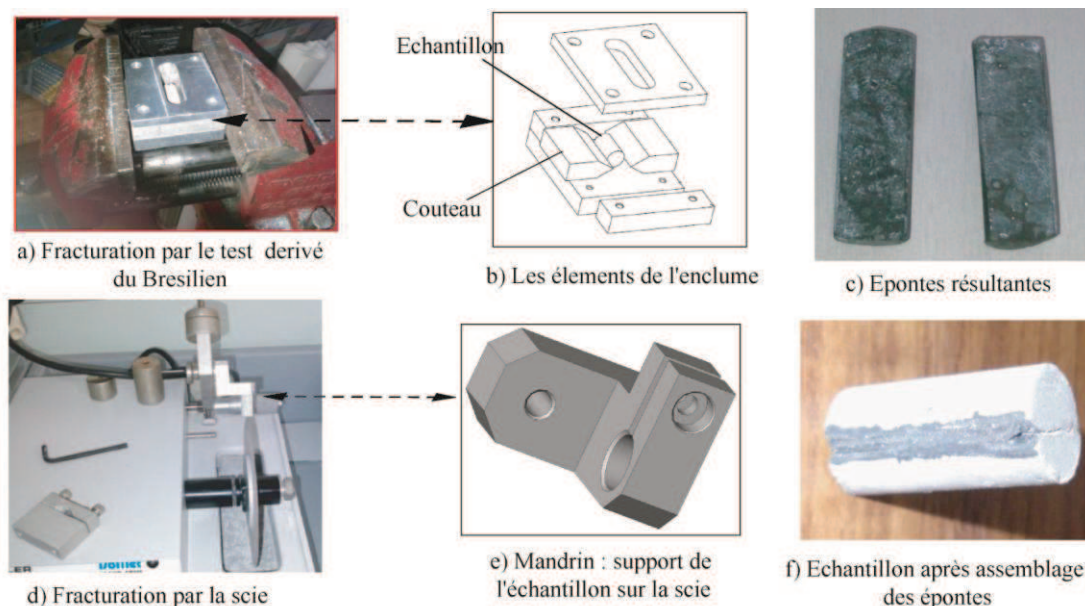


Fig.4.4 : Les différentes techniques et étapes de production des fractures. La méthode de fracturation sur scie a été également appliquée pour fournir des épontes lisses.

Le tableau 4.3 regroupe les différents échantillons confectionnés selon le type de ciment et la nature de la fissure.

Tableau 4.3 : Descriptions des échantillons fracturés utilisés dans les expériences de percolation réactive.

Echantillon	Nature du ciment	Type de fracture	Ouverture hydraulique (μm)
P1	CEM I 52.5N	Rugueuse	30
P2	CEM I 52.5N	Lisse	13.6
P3	CEM I 52.5N	Lisse	< 0.3
G2	OWC (class G)	Lisse	29
G1	OWC (class G)	Lisse	37
G3	OWC (class G)	Lisse	4.7
G4	OWC (class G)	Rugueuse	14

4.1.3 Caractérisation de la microstructure des pâtes de ciments

Trois méthodes de caractérisation microstructurale ont été réalisées :

- **La porosimétrie à l'eau (technique de triple pesée):** elle consiste à mesurer le poids d'un échantillon après saturation sous vide, et de le comparer à son poids séché à l'étuve à 90°C. Le volume de l'échantillon est déterminé en le plongeant dans une eau contenue dans une fiole graduée où on peut lire le volume du liquide déplacé.

$$\phi_w = \frac{m_s - m_d}{\rho_w V_T} \quad 4.1$$

L'avantage de cette technique est que l'eau s'adresse à toute les gammes de pores de la porosité capillaire à la **nanoporosité** des CSH, puisqu'elle peut pénétrer jusqu'à 0.5 nm. Cependant cette technique permet de déterminer la porosité connectée sans prendre en compte les pores totalement fermés et isolés. Ainsi la pâte de classe G a une porosité de 33% alors que la porosité de ciment portland P était de 34%

- **La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)** a été appliquée pour les deux pâtes de ciments. La pression d'injection du Hg variait entre 0 et 42 MPa pour les deux échantillons. Les pores atteints sont compris entre 0.3 mm à 3 nm pour G et 0.4 mm à 3.5 nm pour P. Le diamètre moyen des pores est autour de 0.37 μm pour G et autour de 0.025 μm pour P. Le diamètre moyen de pore est fonction de la finesse des grains du ciment initial. La figure 4.5 résume la distribution des pores dans chaque pâte de ciment étudiée. Il a été observé que la porosité du ciment G est de 31% (valeur proche de la porosité à l'eau) et celle de P de 19.85% (nettement inférieure à celle trouvé par la technique de triple pesée).

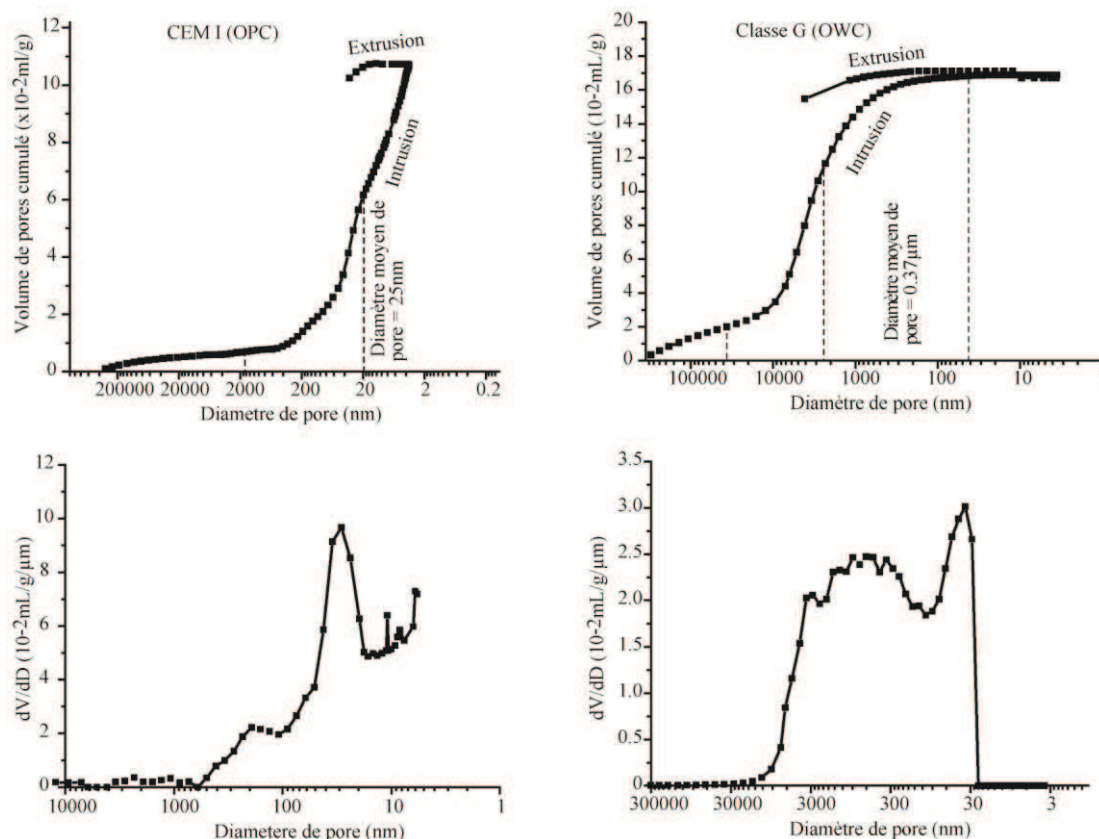


Fig. 4.5 Porosité déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure (PIM). A gauche sont présentés les résultats obtenus pour la pâte de ciment P et à droite pour la pâte de ciment G.

4.2 Procédure et dispositif expérimental

4.2.1 Principe des expériences

Un fluide acide qui migre le long d'une fracture doit évidemment interagir avec les minéraux constitutifs de la roche fracturée. Ces interactions peuvent libérer les constituants des minéraux par dissolution. Les éléments libérés peuvent se déposer sur place ou être entraîné loin de leur zone d'arrachement et éventuellement précipiter sous forme de minéraux différents. Ces mécanismes peuvent être décrits en laboratoire à partir de dispositifs expérimentaux performants. Différents appareils de type « plug flow » dont la gamme de température et de pression est variable ont été conçus et réalisés au sein du laboratoire Géosciences de Montpellier pour simuler l'injection du CO_2 (dans les conditions de réservoirs géologiques) ou la fuite le long des discontinuités physiques telles que les microfissures. Parmi ces dispositifs on peut citer le banc de percolation réactive ICARE 1 à

l'aide duquel nous avons mené nos travaux de percolation réactive sur des échantillons cylindriques de ciment fracturés.

4.2.2 Dispositif expérimental ICARE 1

Le banc expérimental ICARE 1 est le premier dispositif de percolation haute température et haute pression mis en place au laboratoire (Luquot, 2008). Le banc fonctionne sous une gamme de températures comprises entre 20 et 200°C et une gamme de pressions situées entre 0.1 à 20 MPa. L'élaboration de l'appareil a été appuyée par « Top Industrie S.A. » surtout dans la validation des sécurités liées aux hautes pressions. Une vue d'ensemble de l'appareillage est présentée sur la photographie de la figure 4.6.

Le banc expérimental ICARE 1 est constitué de cinq parties principales :

1. Deux pompes motorisées travaillant alternativement. Elles servent à remplir et à injecter le fluide réservoir, placé dans un bocal à l'extérieur du système.
2. Une troisième pompe motorisée qui sert à injecter le CO₂. La pompe CO₂ est maintenue à 5°C par un cryostat, ce qui permet d'injecter en continu du CO₂ liquide.
3. Un tube long de 10 m permet le mélange du CO₂ liquide injecté et de la saumure. Le mélange est effectué à température ambiante et à une pression supérieure à 7 MPa
4. Une cellule de confinement où est placé l'échantillon percolé par le fluide enrichi en CO₂. Un multiplicateur de pression connecté autour de la cellule sert à maintenir l'échantillon sous la pression de l'expérience en multipliant par 12% la pression d'entrée de la cellule. Il permet surtout de maintenir une pression de confinement autour de l'échantillon simulant ainsi la pression lithostatique des réservoirs géologiques. Un capteur de pression différentielle « Rosemount » de gamme 0 à 3 MPa mesure la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon. Il permet alors de suivre en continu l'évolution du gradient de pression autour de l'échantillon. La cellule est amenée à chaud par un collier chauffant, relié à un régulateur PID et une sonde de température.



Fig.4.6 Photographie donnant une vue d'ensemble du dispositif ICARE 1

5. Un système « back-pressure » formé d'un accumulateur de gaz (azote) et un volume d'eau permet de maintenir la pression constante, même pendant l'échantillonnage. Les détails du dispositif sont donnés par Luquot (2008) et Luquot and Gouze, (2009). La figure 4.7 schématise les différents éléments de tout le système.

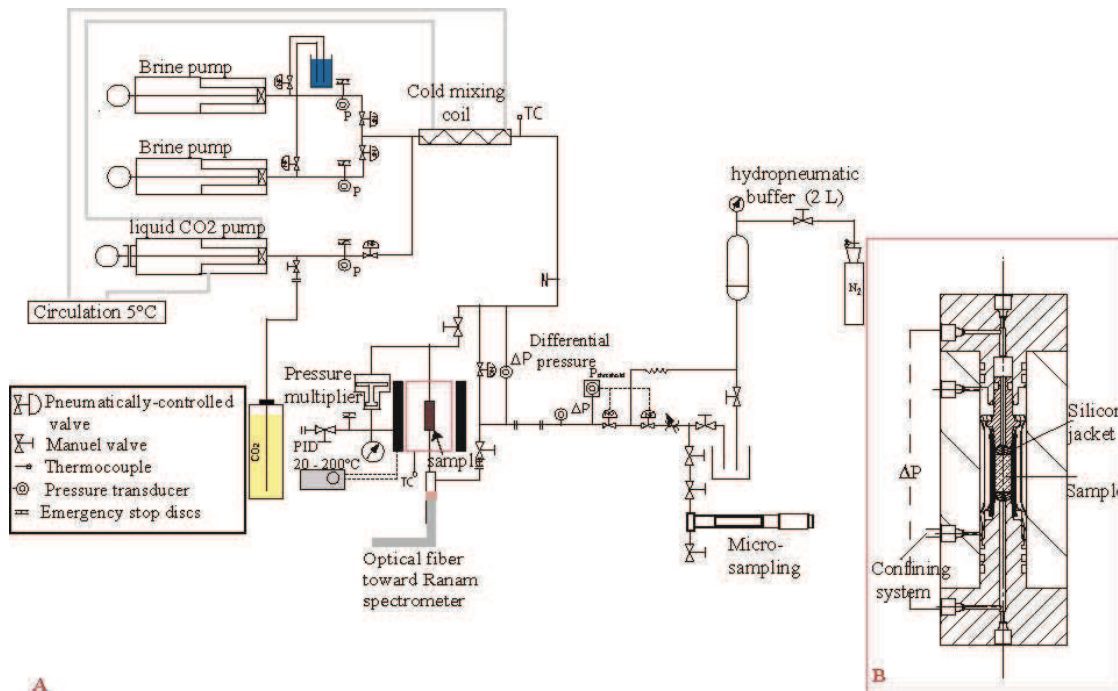


Fig.4.7 : Représentation schématique du dispositif expérimental. A : Les différentes parties du système, B : Schéma détaillé de la cellule de percolation.

L'ensemble du système depuis le remplissage des pompes à l'injection des fluides ainsi que le maintien de la pression dans tous les compartiments est piloté par un code automatique développé sous labview (figure 4.8).

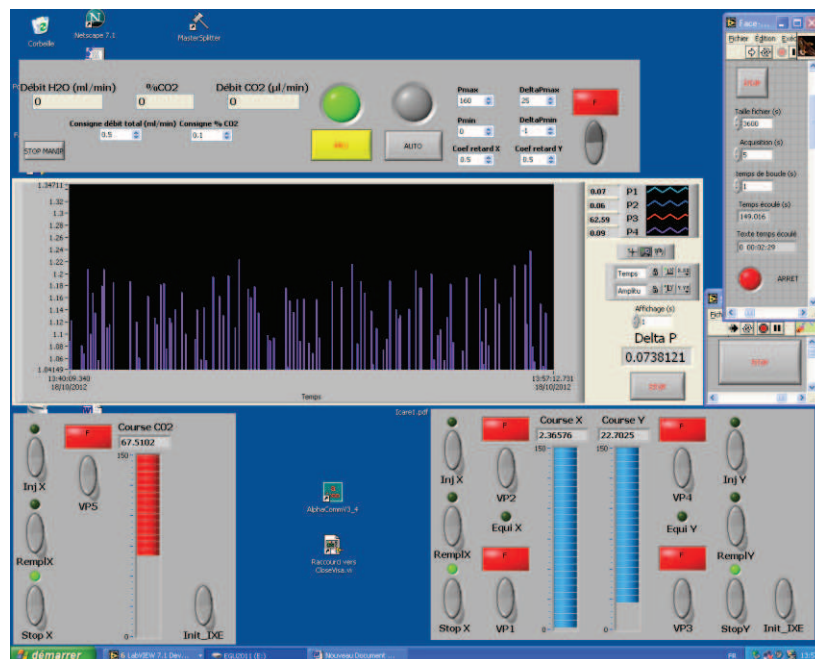


Fig. 4.8 : Programme LabView permettant le contrôle et le pilotage du dispositif expérimental. En haut : zone de consigne de débit et contrôle du système automatique. En bas les positions de trois pompes. Au centre, cadran montrant les graphes de pressions.

4.3 Le protocole expérimental

La mise en place d'une expérience de percolation nécessite le développement d'un protocole expérimental cohérent. Les échantillons qui vont être soumis à la pression du CO₂ doivent être caractérisés et bien connus en termes de composition et de microstructure. La microtomographie par rayons X et la microscopie électronique à balayage ont été utilisés pour cet effet. Le fluide de percolation est préparé au préalable pour vérifier les conditions à simuler. Les propriétés chimiques des eaux d'injection sont caractérisées à partir des simulations conduites avec le code géochimique PHREEQ-C. Ces calculs ont été réalisés en se basant sur des simulations tenant compte des conditions thermodynamiques régnant dans le milieu.

Comme les pâtes de ciment étudiées sont des systèmes hydratés, une eau à l'équilibre est injectée initialement pour saturer l'échantillon et mesurer la perméabilité initiale. Les échantillons ont été percolés par un fluide dont la composition initiale est globalement la même suivant un mode opératoire similaire. Les conditions thermodynamiques de température et de pression du circuit sont les mêmes pour toutes les expériences. Cependant les conditions d'injection variaient selon l'épaisseur de l'ouverture qui gouverne le débit du fluide.

4.3.1 Préparation des fluides

Les eaux préparées pour la conservation et la cure prolongée des échantillons cimentaires (section 4.1.3), ont été filtrées en utilisant un papier (whatman) en microfibrilles de verre dont le diamètre de rétention des particules est de 1.6 µm. La composition des eaux est donnée au tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Composition chimique des fluides neutres utilisés pour la cure et la saturation des échantillons

	Concentration du fluide à l'équilibre avec le ciment (mg/kg _w)						pH
	Ca	Si	Al	Fe	Na	Cl	
Portland	240	0.392	0.021	0.09	0.23	-	12.77
Classe G	192	5.6	0.117	0.050	-	-	12.82

La saumure en équilibre avec un réservoir carbonaté a été synthétisée en introduisant dans une eau déminéralisée 29.5 g/L de chlorure de sodium et 0.053 g/L de CaCl_2 . Le fluide est gardé sous des conditions permettant de se mettre en équilibre avec l'atmosphère. Le pH initial de l'eau est de 7.5 après équilibre avec l'atmosphère.

4.3.2 Mise en place des échantillons et lancement des expériences.

La préparation du banc est la première étape du lancement de chaque expérience. Elle commence par le rinçage des différents compartiments où transite le fluide, en utilisant de l'eau de-ionisée. Des gouttes d'acide chlorhydrique ou nitrique fortement dilué sont ajoutées à l'eau afin de réussir un bon nettoyage. Le rinçage dure en moyenne une nuit d'injection (soit 14 heures). Après le rinçage réalisé sous pression, le système est amené à pression atmosphérique et les pompes sont vidées. L'échantillon de ciment fracturé est préalablement pesé, et ses dimensions mesurées. Il est ensuite enveloppé dans une capsule en silicone et limité de part et d'autre par des diffuseurs en inox. Le rôle des diffuseurs est de répartir l'écoulement le long de la fracture. L'échantillon est enfin monté dans la cellule de percolation, puis mis sous vide pendant quelques heures. Le fluide à l'équilibre avec le ciment est injecté durant 18 heures en moyenne pour saturer l'échantillon à un débit constant après un test de perméabilité de la fracture. Des tests de perméabilité à différents débits sont réalisés pour vérifier la linéarité de la relation $Q = f(\Delta p)$. La figure 4.8 indique que le débit et la différence de pression sont bien linéaires.

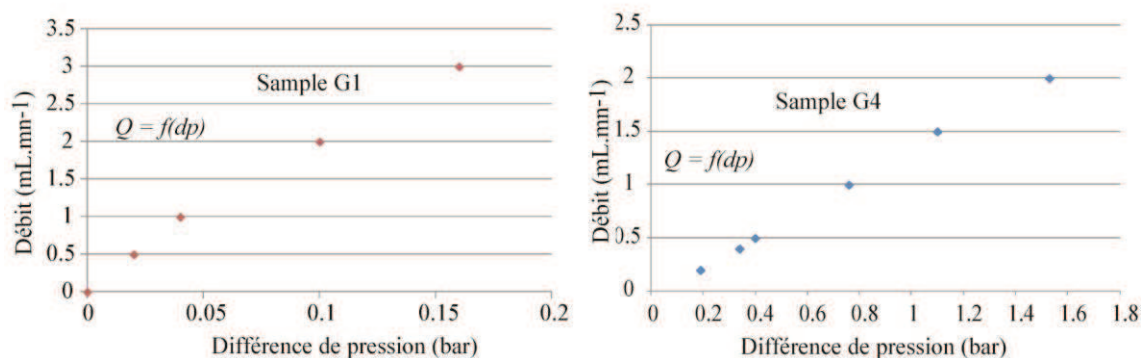


Fig. 4.8 : Validation de la linéarité $Q - \Delta p$ sur deux échantillons du ciment G notés G1 à gauche et G4 à droite.

Après la saturation de l'échantillon, le système est amené à température d'expérience (60°C) et la saumure chargée en CO₂ est injectée à débit constant. Les conditions expérimentales relatives à chaque échantillon sont résumées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Récapitulatif des conditions expérimentales pour chaque échantillon exposé

Echantillon	Durée de saturation (h)	pH de la saumure	Durée de percolation (h)	Pression totale (MPa)	PCO ₂ (MPa)	Température (°C)	Débit mL/mn
P1	18	7.22	5.5	10	4.7	60	2
P2	16	7.67	50	10	4.7	60	0.2
P3	-	8.7	50	10	4.7	60	pulse
G1	19	7.5	27	10	4.7	60	2
G2	19	7.5	5.5	10	4.7	60	2
G3	18	8.09	30	10	22.3	60	0.05
G4	17	7.8	100	10	22.3	60	0.1

4.4 Validation de la loi cubique : calcul de la perméabilité des fractures.

L'application de la loi cubique doit vérifier un certain nombre de conditions (Witherspoon et al, 1980). Les deux surfaces de la fracture doivent être parallèles, constantes et planes le long de la fracture. L'écoulement le long de la fracture est supposé être laminaire. Ainsi elle doit présenter le minimum d'aspérités sur leur surface. Les études ont montré que la loi cubique appelée aussi approximation de poiseuille exprime une relation cubique entre le débit du fluide en écoulement le long d'une fracture plane avec l'ouverture de la fracture ($Q = f(a^3)$).

Nous avons fait l'hypothèse que la loi cubique s'appliquerait aisément dans nos expériences, puisque le fluide est injecté à débit constant le long des surfaces lisses des épontes. En effet la fracturation à la scie induit des fractures planes et la cassure fraîche développe de très faible rugosité sur la surface de chaque éponte. Pour vérifier ces affirmations, nous avons mesuré les ouvertures hydrauliques de cinq échantillons P1, P2, G2, G3 et G4. Ainsi en appliquant la loi cubique ($a = \sqrt[3]{\frac{12\mu Q}{w\nabla p}}$), nous avons déterminé les ouvertures initiales de chaque échantillon, où μ est la viscosité dynamique du fluide, w est

la largeur de la fracture et ∇p le gradient de pressions. Il a été démontré (Noiriel, 2005) en comparaison entre la loi cubique et la loi de Darcy que l'ouverture hydraulique est liée à la perméabilité par une loi de puissance de type $k = \alpha a^2$ où a est l'ouverture hydraulique et α une constante. Sur la figure 4.9.a nous avons porté en abscisse les carrés des ouvertures et en ordonné les valeurs de perméabilité. Les ouvertures hydrauliques initiales des échantillons étudiés sont données dans le tableau (4.3). Les résultats montrent clairement la relation qui existe entre a et k . La loi de puissance est validée sur la figure 4.9.b où à partir d'une application théorique de différentes valeurs d'ouverture prises entre 0 et 30 μm , nous avons calculé les perméabilités correspondantes. La relation théorique est aussi une loi carrée que vérifient nos points expérimentaux.

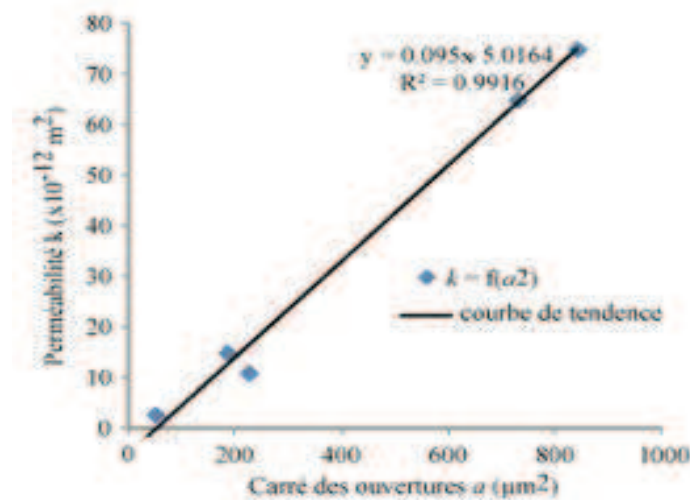


Fig.4.9. Validation de la relation ouverture-perméabilité le long de fractures supposées planes à partir de la loi cubique.

CHAPITRE 5

PROTOCOLE ANALYTIQUE : CARACTERISATION DES PARAMETRES PHYSICOCHEMISTIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES ECHANTILLONS

Les interactions fluide-roche engendrent des modifications de la composition chimique, des paramètres physiques du matériau, tels que la densité et la cohésion ainsi qu'au niveau de l'organisation microstructurale (modification de la porosité). Pour étudier ces modifications dans le cas de l'altération des ciments exposés à un fluide riche en CO₂, un protocole analytique est établi. Différentes techniques d'analyses ont été appliquées. Elles concernent les techniques d'imagerie (microtomographie des rayons X et la microscopie électronique à balayage), et les analyses chimiques sur solide (DRX, ATG, microsonde électronique, EDS, μ Raman). Des analyses sur les effluents ont été effectuées à l'ICP/AES pour suivre la composition chimique à la sortie de l'échantillon pour réaliser le bilan de masse.

5.1 Analyse par technique d'imagerie

5.1.1 Microtomographie par rayon X (XCMT)

. Comprendre les modifications structurales requiert des investigations à partir d'outils de caractérisation puissants et performants tels que l'imagerie microtomographique. La microtomographie par rayons X (XCMT) est une technique d'imagerie non invasive et non destructive qui permet de reconstituer en trois dimensions la composition et la structure interne d'un objet sans préparation préalable. Cette particularité permet la réutilisation du même objet pour des analyses complémentaires. La technique est l'équivalent de ce qui se fait dans le domaine médical. Elle se base sur la mesure de l'atténuation d'un rayonnement X par les constituants de la cible à imager. Le coefficient d'atténuation des photons RX est

proportionnel à la densité électronique de chaque constituant, qui est aussi liée à sa densité massique. La thèse de Noiriél 2005 fournit des détails importants sur l'application de la tomographie X en milieux poreux et fracturé. Ici la technique est sommairement décrite.

5.1.1.1 Principe d'acquisition des images XCMT

Un échantillon représentatif d'un matériau à analyser est bombardé par un faisceau de rayons X. Une partie de ce rayonnement est absorbée par le matériau, une partie est dispersée dans toutes les directions et une partie est transmise. La technique de la tomographie RX permet de simplifier le système en ne tenant compte que du rapport entre photons transmis et photons incidents, afin d'améliorer le contraste qualité/bruit. Le principe de mesure de l'atténuation est basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$\ln \frac{N}{N_0} = \int \mu(l) dl \quad 5.1$$

avec N_0 , la quantité de photons incidents et N la quantité des photons transmis.

Le principe général de reconstitution du coefficient d'atténuation (μ) obéit au fait que l'absorption massique (μ/ρ) d'un corps pur, peut être corrélée à l'énergie du rayonnement et au numéro atomique (Z) selon la relation :

$$\frac{\mu}{\rho} = \eta \frac{Z^2}{E^3} \quad 5.2$$

où ρ est la densité volumique du corps, Z est le numéro atomique, η est un facteur de corrélation et E l'énergie du rayonnement ($E < 200$ eV) (Burlion et al, 2006).

5.1.1.2 Acquisition des données de microtomographie à rayons X

L'acquisition des images sur certains échantillons (P3, G1, G2 et G4) a été réalisée à deux stades : avant que les échantillons soient exposés à la saumure enrichie en CO_2 et après. Les images de l'échantillon P1 ont été acquises seulement après expérience, tandis que P2 et G3 n'ont pas été tomographiés. La microtomographie par rayons synchrotron présente un

inconvenient majeur lié à la disponibilité de la technique, limitant le temps alloué par expérience. Un choix est alors fait pour scanner le maximum d'échantillons afin de disposer du maximum d'informations sur les matériaux. Les images ont été acquises sur la ligne de lumière ID19 de l'ESRF (European Synchrotron Research Facility) situé à Grenoble (France).

La technique d'acquisition consiste à produire un faisceau de lumière à partir d'une source de rayonnements électromagnétiques située dans un anneau de stockage où sont conservées des particules à des vitesses relativistes. Des aimants destinés à courber la trajectoire des particules permettent de canaliser le rayonnement synchrotron émis sur plusieurs lignes de commandes dont l'ID19, qui est dédiée à l'étude de la topographie et de la structure des matériaux. Seul le faisceau de rayons X est exploitable. Le faisceau au départ polychromatique est filtré en amont par un monochromateur (lentille) afin d'obtenir un faisceau monochromatique, homogène et parallèle de haute énergie. Une source RX monochromatique de haute énergie a l'avantage de réduire les bruits de fond et améliorer la résolution des images. L'échantillon à analyser est ainsi traversé par ce rayonnement haute énergie et les radiographies sont acquises sur un détecteur de rayons X ou scintillateur qui transforme les photons RX en lumière visible enregistrée par une caméra CCD haute résolution (figure 5.1). La caméra CCD permet de combiner haute résolution, et temps d'acquisition court avec un excellent contraste signal/bruit. Les images enregistrées sont en niveau de gris, acquises avec une taille 2048*2048. Pour la taille de nos échantillons (9 mm de diamètre), la taille du pixel optimale est de 5.06 μm .

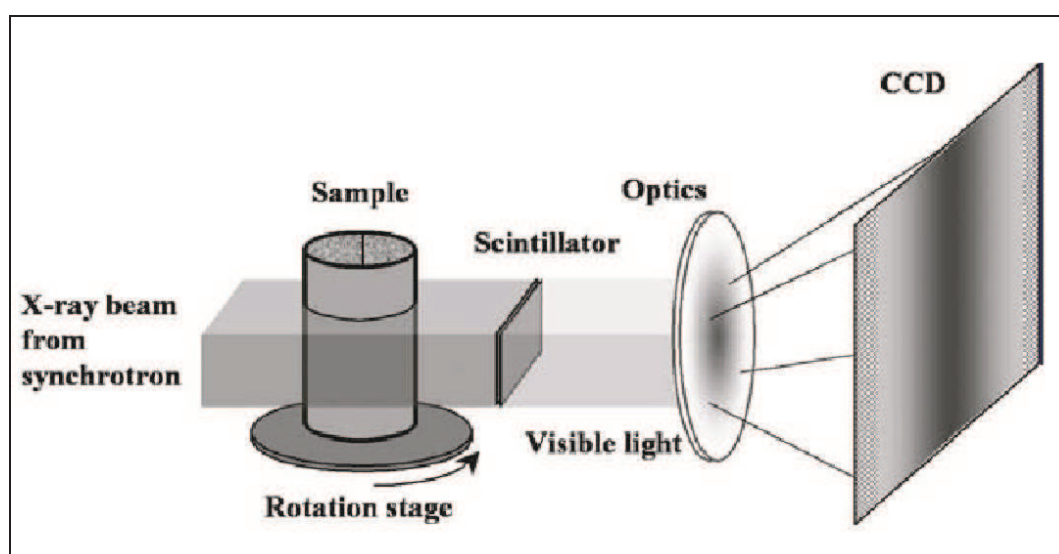


Fig. 5.1 : Schéma explicatif du dispositif expérimental d'acquisition des radiographies microtomographiques.

Pour la reconstitution en 3D des échantillons cylindriques, nous avons acquis pour chacun 1500 radiographies à différents angles avec une vitesse de rotation de 0.12 tr/s le long de l'axe de rotation. Puisque la qualité des images et l'atténuation dépendent de l'énergie incidente des photons et de la composition chimique du matériel, nous avons utilisé une énergie incidente relativement grande (40 keV).

5.1.1.3 Traitement et analyse des images

Les matériaux cimentaires ont une structure et composition complexes. La porosité d'une pâte de ciment se situe sur une large gamme entre quelques nanomètres et une dizaine de microns. La porosité au delà est constituée de bulles d'air ne représentant que moins de 5%. La composition chimique est aussi multiple à cause du degré de liberté (Ca, Si, Fe, Al, Mg, S ...) fournissant différentes phases minéralogiques. A cause de la complexité également au niveau des densités en niveau de gris des phases, il est difficile de distinguer aisément certaines phases par rapport à d'autres. Nous nous sommes intéressés donc et surtout à quantifier les épaisseurs d'altération du ciment exposé à la saumure riche en CO₂.

- **Reconstitution des images**

Les données reconstituées sont présentées soit en format 32bits (.vol) soit en format 16bits (.tif). La reconstitution du volume des échantillons s'effectue à l'ESRF, et les données sont fournies généralement en format 16bits.

- **Traitement des images**

Les images brutes constituent de lourds fichiers dont chaque échantillon représente une taille de 4.5 Go. Il est nécessaire de réduire la taille des images en les transformant en 8bits (images en 256 niveaux de gris sous format .raw). Le stockage sous ce format a comme avantage de préserver l'intégrité de l'information et permettre le stockage de données sur plusieurs couches de l'échantillon. La bordure d'air autour de l'échantillon possède la même valeur de pixel que celles des pores ou des fractures. Il est donc nécessaire de s'en affranchir pour ne garder que les valeurs relatives à l'échantillon. Ainsi les images sont codées entre 1 et 254 niveaux de gris, 0 étant attribué au pourtour de l'échantillon. Après cette étape de redimensionnement des images, un filtre est appliqué pour nettoyage afin

d'obtenir des images hautement contrastées. Ces traitements ont été réalisés sous des algorithmes développés au laboratoire géosciences de Montpellier.

- **Analyse des données**

Après les prétraitements (application de filtres, passage des images en 8 bits, redécoupage des images, ...), les images sont transférées vers le logiciel commercial de traitement et d'analyse d'images (AVISO 6.2). La première phase consiste à reconstituer l'image en 3D à partir des images en coupe (figure 5.2).

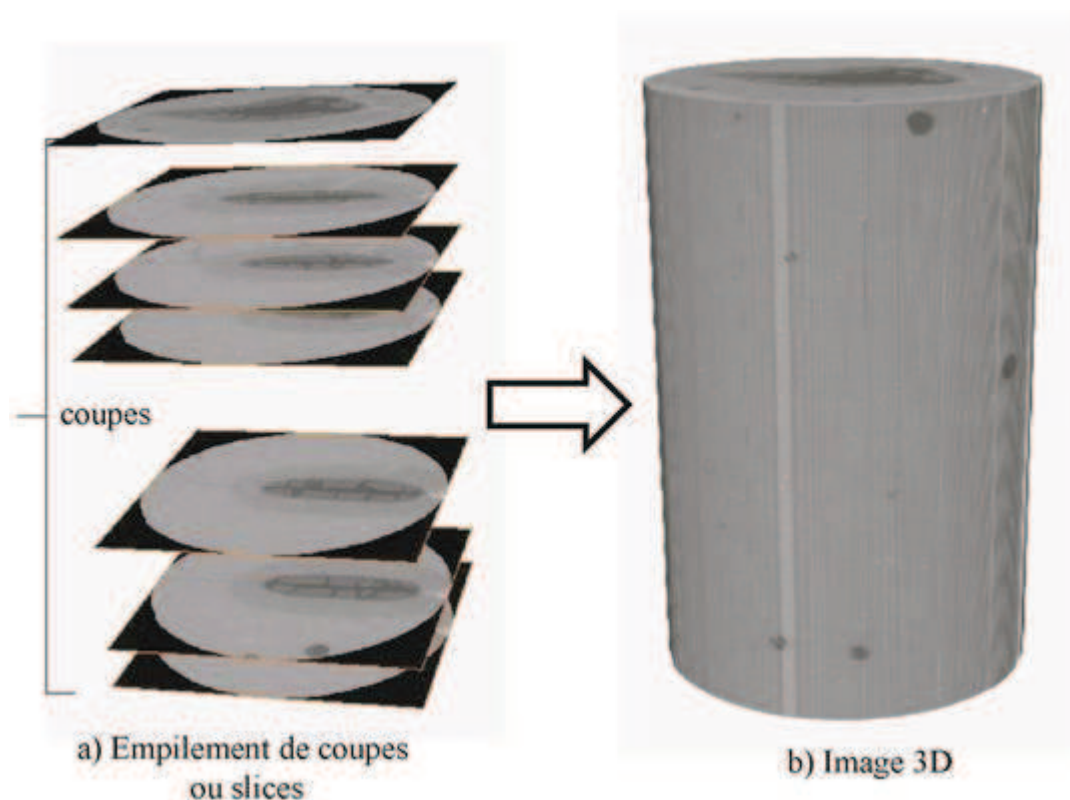


Fig. 5.2 Exemple d'une reconstitution 3D des images traitées.

Les différentes analyses telles que le calcul de volume, les épaisseurs des couches réactionnelles, l'identification des phases et les calculs statistiques de la microstructure sont ainsi réalisés sous cette plateforme.

5.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse basée sur l'interaction électrons-matière. L'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons généré par un filament en tungstène. Le faisceau d'électrons ainsi produit balaie l'échantillon sur une profondeur

de l'ordre du micron. L'échantillon excité émet à son tour un ensemble de rayonnements électromagnétiques et électroniques (figure 5.3)

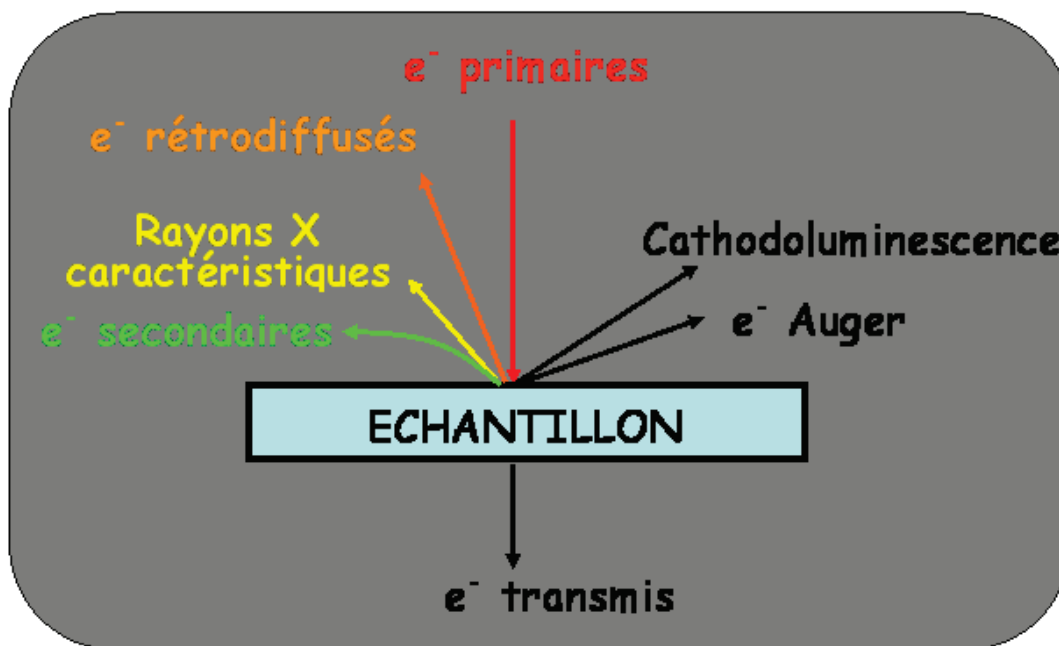


Fig.5.3. Interactions électrons primaires – échantillons et rayonnements résultants

Dans le cas de cette étude, des lames minces polies ont été confectionnées après que l'échantillon initialement exposé au CO_2 est scié perpendiculairement à la fracture. Une des faces de chaque échantillon a été enrobée dans de la résine et polie. L'autre face est broyée dans un mortier à agate pour des analyses complémentaires.

Seuls les **électrons rétrodiffusés** et **secondaires** sont exploitables pour discriminer les phases présentes. Les électrons rétrodiffusés proviennent de plusieurs chocs entre les électrons incidents (ou primaires) et les atomes de l'échantillon. Ces interactions ont un rapport avec la densité électronique des atomes de la cible. Les images contrastées obtenues représentent la chimie du matériau. Les observations nous donnent les différents fronts de réaction à partir de la fracture et en direction du ciment.

Les électrons des couches électroniques supérieures de l'échantillon analysés sont arrachés par le faisceau incident, et forment les électrons secondaires (SE). L'observation en mode secondaire renseigne sur la topographie de l'image. Les analyses élémentaires sont obtenues par le couplage MEB-EDX.

Les analyses ont été effectuées avec un microscope électronique environnemental (FEI QUANTA 200). Les caractéristiques de l'appareil sont : haute performance, un vide secondaire, et une grande résolution des images (3 nm à 30keV). Afin d'étudier l'évolution

de la réaction entre la zone d'écoulement et l'intérieur de chaque échantillon, des profils MEB en mode EDX ont été acquises avec des résolutions variable (110 μm , 20 μm , et 14 μm). Le principal avantage de l'utilisation d'un microscope électronique environnemental réside dans la possibilité à travailler sous vide secondaire ce qui permet d'éviter l'étape de carbonatation de la lame nécessaire pour favoriser la conduction en mode classique. Cette technique est primordiale dans le cadre de notre étude afin d'identifier l'éventuelle formation de phase carbonatés.

5.2 Autres techniques d'analyses structurales

5.2.1 La Microsonde électronique

L'analyse microélectronique est sensiblement similaire à celle de la microscopie électronique à balayage. En effet, un faisceau électronique bombarde une cible qui émet à son tour des signaux électroniques et électromagnétiques. Seuls les rayons X caractéristiques sont exploités pour étudier la composition chimique de la cible. Les RX sont redirigés par un cristal monochromatique sur un capteur-compteur suivant un angle θ , selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 5.3$$

n est l'ordre de réflexion, λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, d est la distance inter-réticulaire, et 2θ , est l'angle entre le faisceau incident et le réflecteur.

Le rôle du capteur consiste à comparer les RX détectés à des analogues correspondant aux éléments chimiques traversés, à partir d'un algorithme d'identification. Le monochromateur et le capteur associés à une chaîne de comptage forment le spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). L'ensemble source de RX (échantillon), monochromateur et capteur sont situés sur le cercle de Rowland. En effet le cristal de diffraction peut se déplacer sur différents angles pour acquérir différents éléments. Cependant, à chaque position du cristal correspond un angle θ , vérifiant le cercle de focalisation.

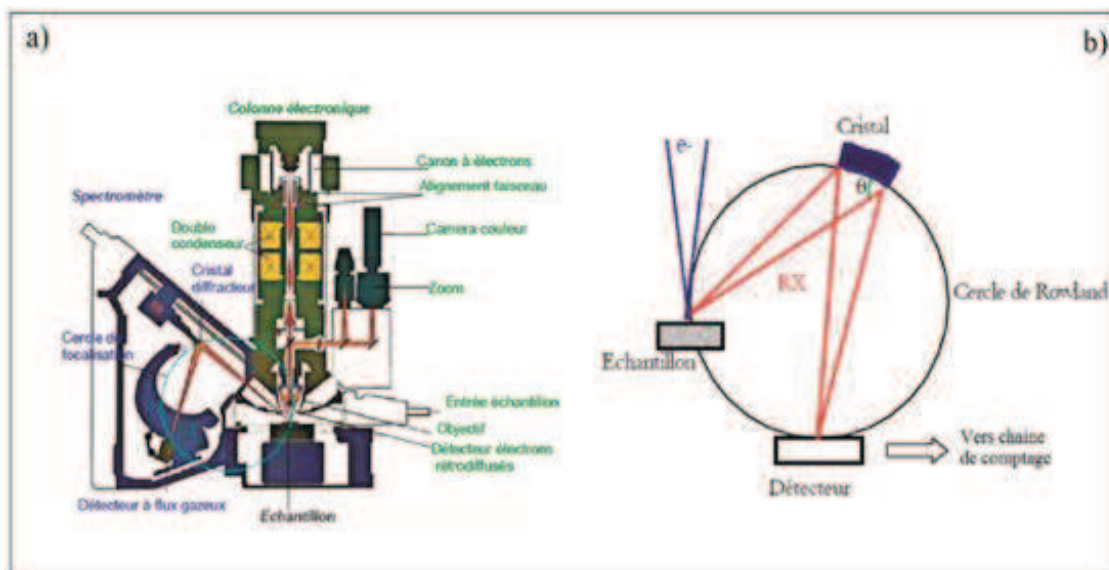


Fig. 5.4 : Schéma représentatif d'une microsonde avec un seul spectromètre (a) et le cercle de focalisation (b).

Dans le cas de ce travail, le système disposait de 5 spectromètres indépendants, donc à chaque position θ du monochromateur, il était possible d'analyser 5 éléments chimiques (Ca, Si, Fe, Mg, Cr) à la fois. Les analyses ont été effectuées le long d'une traversée (profil) balayant les zones de réaction. La microsonde a été utilisée à titre qualitatif en vue de vérifier les résultats sur les profils réalisés au MEB.

5.2.2 La micro-spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse structurale et chimique qui se base sur la vibration moléculaire ou du réseau cristallin d'un matériau. Elle permet de caractériser toutes les natures de matériaux cristallins ou amorphes. Dans notre étude, elle est utilisée pour localiser et identifier les carbonates de calcium formés par la réaction ciment- CO_2 . Les analyses sont réalisées à l'institut Charles Gerhardt (UM2), utilisant le dispositif « LabRAMARAMIS ». Les données sont obtenues par acquisition ponctuelle ou à partir d'un profil. Lorsque les analyses sont réalisées sur un profil, environ 1000 spectres sont enregistrés avec une résolution de $4 \mu\text{m}$ pour un déplacement du spot de $2 \mu\text{m}$. La couverture de l'analyse était d'environ 3.4 mm en partant de la fracture. L'interprétation des spectres Raman est conduite sur une plateforme développée sous matlab. Un calcul probabiliste a permis d'évaluer l'incertitude relative aux raies de calcite.

5.3 Analyses chimiques

5.3.1 La diffraction par rayons X (DRX)

Les analyses sur le matériau cimentaire ont été réalisées à l'institut Charles Gerhardt (UM2) à partir d'un diffractomètre sur poudre, type Philips X'PERT-PRO MPD. La radiation $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 Å) est générée par un tube en céramique (45 kV, 20 mA). Un détecteur de type X'celerator (PW3373/10) est utilisé pour collecter les données. Les diffractogrammes sont acquis à température ambiante dans une gamme de diffraction comprise entre 5° et 90° ($5^\circ < 2\theta < 90^\circ$), avec un pas d'échantillonnage de $\Delta 2\theta = 0.055^\circ$. Une base de données intégrée permet l'identification rapide des phases minérales ou semi-cristallines.

La DRX même si elle est utilisée ici de façon qualitative, elle est complémentaire aux analyses MEB, puisqu'elle est utile pour identifier les minéraux de la pâte de ciment avant et après exposition au CO_2 .

5.3.2 Analyses thermo-gravimétriques (ATG/ATD)

L'ATG est une analyse quantitative qui permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon solide soumis à une loi de chauffe sous une atmosphère contrôlée. Dans notre cas il s'agit de mesurer la perte de masse des pâtes de ciment initiales, c'est-à-dire avant exposition à un fluide riche en CO_2 et après chaque expérience. Il s'agit d'évaluer la quantité de CaCO_3 précipitée, et la quantité de Ca(OH)_2 restant de la réaction de carbonatation. Pour quantifier la carbonatation, il convient de comparer l'état initial (avant exposition au CO_2) et la situation après exposition. L'analyse se fait en choisissant une vitesse de chauffe comprise entre 0.5 et $25^\circ\text{C}/\text{mn}$. Dans ce travail, nous avons testé plusieurs gamme de vitesse ($2^\circ\text{C}/\text{mn}$, $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ et $10^\circ\text{C}/\text{mn}$). Nous avons adopté le taux de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$, puisqu'elle donne la bonne couverture sur toute la gamme de température, en plus elle est la plus utilisée pour caractériser la carbonatation des ciments (Villain et al (2007) et Thiery et al (2007)).

Pour cela, 20 mg de poudre issue de chaque échantillon avant et après expérience ont été placés dans un creuset en platine et chauffés depuis 20°C à 1000°C . L'analyseur utilisé est le SDT 2960 de TA Instruments. Il a comme avantage de coupler la perte de masse au flux de chaleur associé. L'analyseur est utilisé en mode ATG-ATD, pour faire apparaître sur le thermogramme à la fois la différence de température (liée aux événements endothermiques)

et l'évolution de la masse en fonction de la température. Afin de s'assurer que le système d'analyse est dépourvu de dioxyde de carbone nous avons utilisé une atmosphère d'azote. Au cours de la chauffe, chaque température correspondant à une perte de masse est matérialisée par un palier sur le variogramme. Les études ont montré que la portlandite se deshydroxyle autour de 400°C et les carbonates se décomposent entre 600 et 700°C. Cependant Villain et al, 2007 ont indiqué qu'en cas de calcite mal cristallisée, la décarbonatation intervient autour de 550°C. La figure 5.5 regroupe les caractéristiques de l'analyseur STD 2960.

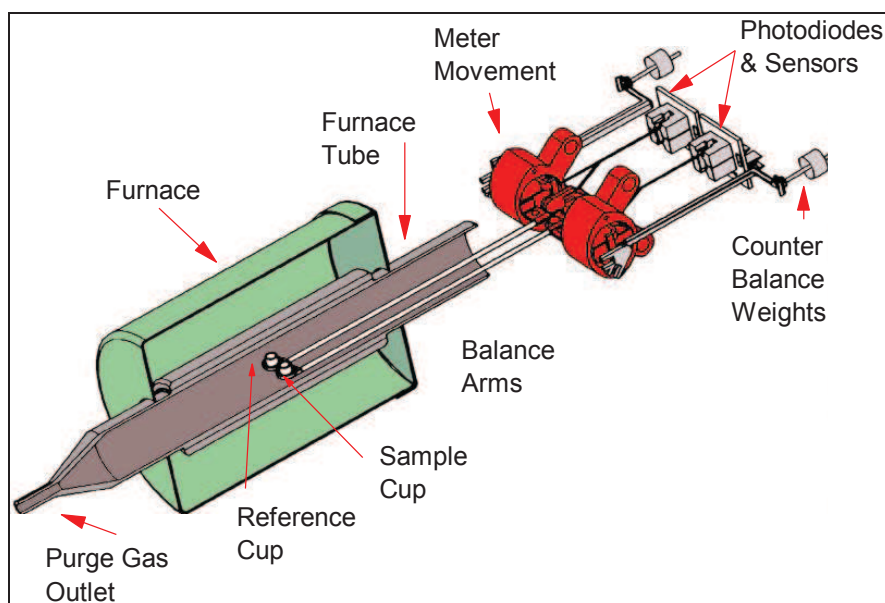


Fig. 5.5 : Les éléments de l'analyseur STD 2960 pour ATG-ATD.

5.3.3 Analyses sur roche totale

Une analyse chimique (AC) sur poudre a été conduite afin de calculer le taux de carbonates initialement fixés par le processus d'altération du CO₂ sur la pate de ciment. Les constituants de la poudre sont mis en solution à l'aide de l'acide nitrique puis analysés en utilisant la spectrométrie par émission atomique (ICP-AES). Les analyses ont été conduites au CIRAD de Montpellier, sur des poudres venant de certains échantillons (P1, G1, G2) avant et après traitement par le CO₂.

5.3.4 Analyses chimiques des fluides percolés

Afin de réaliser un bilan de masse cohérent entre les concentrations entrantes et les concentrations sortantes il est nécessaire de recueillir en sortie de l'expérience des échantillons de fluides pour analyses chimiques. Les échantillons de fluides sont recueillis à des instants programmés liés au temps (Δt) de résidence du fluide entre l'entrée et la sortie de l'échantillon. Les analyses des solutions ont été effectuées au CIRAD de Montpellier à l'aide de l'ICP-AES.

Le pH de l'effluent est mesuré en continu, pour comprendre l'évolution de l'interaction entre le fluide chargé en CO_2 et le matériau. La technique de mesure est similaire à celle utilisée par Batman et al, (2005). Le pHmètre a été calibré en mode Auto-cal-Tec sur deux solutions tampon (pH 7 et pH 10).

PARTIE 3

PRESENTATION DES RESULTATS

CHAPITRE 6

SUIVI HYDRODYNAMIQUE DE L'ALTERATION DU CIMENT PORTLAND FRACTURE SOUMIS A UNE SAUMURE RICHE EN CO₂

Résumé

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'injection d'une saumure enrichie en CO₂ sur trois échantillons de ciment portland initialement fracturés avec différentes ouvertures. Les expériences ont été réalisées avec la même température, la même pression totale et la même pression partielle du CO₂ (respectivement, 60°C, 10MPa, et 4.7MPa). L'expérience sur l'échantillon nommé P1 présentant une ouverture initiale de 30 µm a été conduite durant 5.5h avec un débit constant de 2ml.mn⁻¹. Les résultats ont montré que la perméabilité est maintenue constante, malgré l'évidence de la dissolution des phases cimentaires caractérisée grâce aux observations MEB et la micrtomographie par rayon X. Trois couches réactionnelles de nature et de structure différentes ont été identifiées. L'expérience réalisée sur l'échantillon P2 présentant une ouverture initiale modérée (13.6 µm) a duré 50h, avec un débit d'injection de 0.2ml.mn⁻¹. La perméabilité de l'échantillon a augmenté régulièrement durant 28h avant de se stabiliser jusqu'à la fin de l'expérience. Deux couches réactionnelles ont été observées : il s'agit d'une couche de carbonates précipitée le long de la fracture et d'une couche appauvrie en calcium, appelée zone de transition ou front de dissolution. La troisième expérience conduite sur l'échantillon P3 a duré également 50h, avec peu de fluide en renouvellement. Le système évoluait comme un réacteur batch. Le CO₂ majoritairement supercritique a diffusé dans l'échantillon, entraînant un colmatage continu de la fracture et une chute de la perméabilité. Les analyses microstructurales ont montré la précipitation de deux couches (calcite et couche appauvrie en calcium en direction de l'échantillon sain).

Hydro-dynamically controlled alteration of fractured Portland cements flowed by CO₂-rich brine

Luquot, L. ; Abdoulghafour, H. ; Gouze, P.

Publication Acceptée pour publication dans *International Journal of Greenhouse Gas Control* (novembre 2012)

Abstract

Deficient sealing in the well cement plugs and annulus due to mechanical fracturing is an important risk of CO₂ leakage from the reservoir to others permeable layers and the surface. Such situation was reproduced at laboratory scale in order to determine the hydro-chemical control on the fracture permeability. Specifically, we investigated the effect of CO₂ rich-brine flowing through fractured Portland cements at T = 60°C and P = 10 MPa and variable flow rates. We showed that carbonation process is dominant and induces permeability decrease and leakage mitigation for extremely low flow rate whereas for high flow rate injection the permeability remains constant due to the precipitation of a low density secondary Si-rich phase which maintains the initial fracture aperture. At intermediate flow rate the hydraulic aperture can increase due to the densification of the material triggered by the net precipitation of low porosity calcite. These results emphasize that more complex behaviors than those envisaged from batch experiments may take place in the vicinity of flowing fractures. Specifically, the redissolution of the neoformed calcite as well as the development of amorphous phases, both controlled by the CO₂-rich brine renewing rate in the fracture may prevent the healing fracture.

6.1 Introduction

Geological carbon storage (GCS) is one of the portfolio solutions for mitigating greenhouse gases emissions (Bachu and Adam, 2003; Hitchon et al., 1999, ICCP, 2005). Substantial progress has been achieved in field of characterization in many types of deep

geological formations (such as depleted oil and gas reservoirs or deep saline aquifers) and in the understanding of the interactions between the injected CO₂, the formation fluid and the rock-forming minerals. New models have been developed for various relevant time and space scales, geological and geometrical configurations (e.g. Gunter et al., 2000; Xu et al., 2004). Still, GCS often meets with public opposition mainly due to a negative perception of safety, reliability and controllability of the storage process. Uncompromising questions concern the risk of CO₂ leakage and its negatively impact on human health, valuable resources and environment (Oldenburg et al., 2009). Accordingly, safe, long-term CO₂ geological brings the need for sound approaches to safety assessment and consequently the identification of the risk of leakage from CO₂ storage sites.

Deficient sealing in caprocks due to the presence of fractures is a potential source of CO₂ leakage from the storage reservoir to overlaying layers (Andreani et al., 2008; Ellis et al., 2011) as well as leaky wells which furthermore are potential preferential pathways to the surface. Deficient sealing of wells stems from the mechanical and chemical creation or reactivation of hydraulic discontinuities (fractures) in the cement plugs usually installed before abandonment. Similar risks of sealing deficiency must be envisaged in the cement annulus that is set up after the drilling. The cement annulus ensures both the mechanical stability of the well casing and avoids artificial flow and pressure shortcuts between the reservoir, others permeable layers and ultimately the surface. Both the bulk cement that may be quite heterogeneous because of usual poor control of the emplacement at depth (permeability lower than 10⁻¹⁹ m²) and the cement-caprock and cement-casing interfaces that are mechanically and chemically weak zone (permeability estimated to 10⁻¹⁷ m² by Crow et al., (2009)) are potential sources of leakage (Celia et al., 2004; Bouc et al., 2009; Carey et al., 2007).

The occurrence of leakage through well-caprocks interface and damaged cements evidently depends on the number of wells (areas with large number of existing, often abandoned, wells, such as: Alberta in Canada and the Texas basin are more exposed) (Celia et al., 2004; Bachu and Watson, 2006) but also on the quality of the well cementation, the history of the well from completion to production activities and past or future geologic events that may alter the initial quality of the sealing (e.g. Bachu and Celia, 2009). Mechanical constraints (deviatoric) are the main sources of irreversible cement damaging. As reported by Deremble et al. (2011), localized mechanical weakness may develop during

the well cementing phase and then be enhanced during the pressure forcing of the reservoir during the CO₂ injection or by tectonic events either natural or initiated by the injection. Whereas these mechanisms of cement damaging are highly probable in the context of CO₂ injection where transient pressure increase takes place, the effects of hydro-chemical processes linked to the presence of CO₂-rich brine and supercritical CO₂ are still insufficiently described for reliable risk assessment purposes.

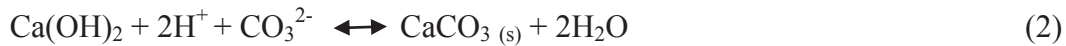
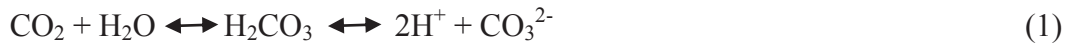
Very few field observations of cement having been in long contact to CO₂ storage brines are available and none of them concern fractured cements at the origin of CO₂ leakage. Analysis of samples recovered from an abandoned well used for injecting CO₂ during 30 years for EOR display fine thickness of carbonation (50 µm), which appears to clog preexisting micro-fractures inherited from the cement emplacement (Carey et al., 2007). However it is worth noting that these micro-fractures are dead-end discontinuities with no flow, so that mass transfers are driven by diffusion such as in batch experiments. Similarly, Crow et al. (2009) investigated the physicochemical properties of well cement materials subjected to 30 year CO₂ exposure during EOR phase in the Dakota sandstone formation (Utah, USA) . They observed local increase of both porosity and permeability in the vicinity of the interface between CO₂-rich fluid and defected cement and casing, due to alteration processes.

Several laboratory investigations of the alteration of cement samples in CO₂-rich environments have been published, but finally, there are very few experimental data available to appraise the causal relationships between the presence of fissures in the cement and the occurrence, the rate and the sustainability of CO₂ leaks. Actually, most experimental investigations regarding CO₂ reactivity with Portland-based cements were performed using batch reactor approaches (Jacquemet et al., 2005; Barlet-Guedard et al., 2006, 2007, 2009; Rimmelé et al., 2008; Duguid et al., 2006; Kutchko et al., 2007, 2009; Liteanu and Spiers, 2010). The advantage of such approach is its simplicity allowing studying a large range of pressure, temperature, geochemical conditions as well as cement composition. Important information concerning the reaction paths and their sensitivity to chemical parameters were acquired. For example, Kutchko et al. (2007, 2009) and Sauki and Irawan (2010) investigated the effects of cement curing conditions on the extension of carbonation rate. However, batch experiment cannot reproduce the coupled effects of chemical and hydrodynamical processes which are controlling the renewing of reactant

within the cement matrix due to the flow in the fracture; the main mechanism of transport being diffusion. Consequently it is impossible from batch experiments to quantify the feedback effects of these processes on the permeability of the fracture which is the far most important issue regarding the increase or the mitigation of the leakage rate.

To bridge this gap, experiments reproducing both the thermodynamic and the hydrodynamic conditions expected in hydraulic discontinuity where flow is forced by a pressure are required. Such experiments in which flow, fluid composition, fracture properties, pressure and temperature are controlled are the only way for modeling the flow, transport and reaction coupled processes and identifying the parameters controlling the time-resolved leakage fluxes (Luquot and Gouze, 2009).

As pointed out by Bachu and Benion (2009), the core-scale permeability of the undamaged cements bathed in CO₂-rich brine decreases due to the formation of a carbonate (CaCO₃) crust triggered by the Portlandite (Ca(OH)₂) dissolution:



where CSH denotes calcium silicate hydrate (with Ca / Si ratio of about 1.65) and SiO₂OH_x denotes hydrated silica (silica gel).

Experiments with renewing of the fluid around undamaged cement cores were conducted by Scherer et al. (2005) and Duguid and Scherer. (2010). Using a relatively high flow of CO₂-saturated brine through a channel made in a cement sample Scherer et al. (2005) observed that the protective carbonate layer is continuously re-dissolved and leads to easily observable cement degradation. At the end of the experiment the channel was noticeably enlarged suggesting that the hydraulic conductivity (not measured by the authors) would

have increased. Conversely, Duguid and Scherer (2010) measured the carbonation gradient from the edge (rim) of the sample to the sound zone while the brine with a low value of the CO₂ partial pressure (0.1MPa) was flushed around the core. Here, the results were similar to that observed in batch experiments (i.e. the formation of a calcite rim) because of both the low flushing rate and acidity of the fluid. The authors related the thickness of the altered rim, corresponding to a change in porosity, to exposure duration. Using batch experiments, Liteanu and Spiers (2010) showed that the permeability of fissured samples decreases due to fracture healing if the fractured cement sample subjected to supercritical CO₂ exposure, while Bachu and Bennion (2009) observed an increase of permeability when renewing the fluid around a fissured cement core. Yet, this result remain qualitative because the flow rate in the fissures was not controlled neither measured.

Hereafter we will investigate these mechanisms in the frame of a controlled continuous renewal of CO₂-rich fluid in a fracture. This situation is that expected when seepage is activated by the mechanical failure of the cement material that initially seals two layers of distinctly different pressure: the storage reservoir and the aquifer above the caprock, for instance. In this case, calcium carbonates layer formed from the portlandite and CSH dissolution (equations 2 and 3) can be re-dissolved by the carbonic acid contained in the flowing brine. This mechanism was described by Sauki and Irawan (2010) and Kutchko et al. (2007) from geochemical calculations and will be examined here using a set of flow-through experiments conducted on fractured cement plugs reproducing in situ pressure and temperature conditions. Permeability changes are measured and the chemical and physical degradation of the cement as the function of the distance to the fracture are described *post mortem* using complementary analytical tools. Finally we compare these observations with the result of a simple diffusion - reaction transport model and study the displacement of the reaction fronts.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Preparation and composition of cement samples

The cement material used in this work is a sulphate-high resistant Portland cement (SRPC), referenced CEMI 52.5 N CE CP2 NF, and was supplied by LAFARGE (Frangey

production unit, France). The composition is given in Table 1. Cement slurry was obtained by mixing initial cement with fresh water using a standard water to cement ratio of 0.4.

The resulting slurry was then set using a syringe inside molds of 150 ml, and then closed during 4 months for curing and hydration. Long duration condition was chosen to reach advanced state of the hydrated paste. The slurry density is 1.85 g/cm³ (15.41 mlb/gal), which is the density of cement slurry usually used for cementing well in the oil industry (Barron, 2009).

Normative phases (w%)		Oxides (w%)		Hydrated phases (w%)	
Alite mono	56.7	SiO2 %	19.04	CSH	46.0
Belite	18.5	Al2O3 %	5.85	Portlandite	23.0-ATG = 22.2
Ferrite	9.4	Fe2O3 %	2.45	Ettringite_Al	10.5
Cubic aluminate	7.9	CaO %	63.11	SO4_OH AFm	5.2
Ortho aluminate	1.8	MgO %	1.69	OH-hydrotalcite	3.47
Lime CaO	0.5	K2O %	0.94	Hemicarbonate	8.9
Ca(OH)2 %	0.8	Na2O %	0.05	Goethite	1.82
Periclase	0.4	SO3 %	3.6	Calcite	1.02- ATG \cong 1.2
Quartz	0.1	TiO2 %	0.31	Total	99.9
Calcite	1.2	Mn2O3 %	0.04		
Gypsum	0.4	P2O5 %	0.29		
Semi-hydrate	2.4	Cr2O3 %	< 0.01		
Total	100.1	ZrO2 %	0.04		
		SrO%	0.11		
		LOI %	1.91		
		Total %	99.43		

Table 1: Chemical and phase composition for the Portland cement before (left) and after (right) hydration process (curing).

The composition of the cured cement is given in Table 1. XRD and thermogravimetry analysis results are similar to those obtained by numerical simulations using the speciation code GEMS (Kulik et al., 2004) with the database CEMDATA07 (Lothenbach et al., 2008). Cylindrical samples (plugs) of 9 mm diameter and 18 mm length were cored. One of the plugs was fractured along the main axis in order to obtain two halves of similar size. To obtain such a geometry mimicking a natural mechanically induced rough fracture, the plug

was installed into a device equipped of two coplanar blades. When approaching the value of the constraint required for the material to break, a mechanical shock was operated and the cylinder split into two halves. The two other plugs were sawed along the main axis in order to create simple planar fracture. In both cases the aperture of the fracture was controlled by installing micrometric gauge sheets at the sample edges, and then the two halves were kept rigid by forming two wedges of resin reinforced by glass fibers along the sample length. We used Duralco 4525 epoxy resin for its stable mechanical properties up to 260°C and its high resistance to aggressive inorganic chemicals. Accordingly, the fracture aperture was maintained constant at the longitudinal edges of the sample independently of the confining pressure and fracture dissolution as verified by Gouze et al (2003) and Noiriel et al (2007).

Three fractured samples (P1, P2 and P3) of distinctly different aperture using micrometric gauge sheet of 35 μm , 20 μm and 5 μm thickness for P1, P2 and P3 respectively were prepared following the previous approach. While P1 is a rough fracture (made by mechanical rupture), P2 and P3 are planar fractures (sawed). In section 3.1 it will be shown that the corresponding effective hydraulic aperture were measured to be 27.0 μm and 13.6 μm for P1 and P2 respectively (i.e. 77% and 69% of the theoretical mechanical aperture respectively) while the hydraulic aperture for P3 could not be measured because being lower than the measurement threshold of 2.0 μm .

6.2.2 Cement structure

Cured cement microstructure have been investigated prior to CO₂ exposure to be compared with the state after CO₂ percolation. Fig. 1 shows that portlandite and CSH are the predominant hydrated phases as measured by XRD and thermal analysis. Anhydrous grains (C₃S (alite) and C₂S (belite), where C = CaO and S = SiO₂, Taylor (1997)) remained despite to the long curing duration (4 months). The major micro porosity ranges from 2 nm for the mineral matrix porosity to 2 μm for the capillary pores (Fig. 1). As reported by Houst (1992), accidental porosity could exist due to trapped air during cement-water mixing which was not expelled by compaction. Here, the pore size of such accidental porosity ranges from tens to few hundreds of microns (Fig. 1b) and represent less than 5 % of the total porosity. Also, we observed that the hydration process may be accompanied by

the development of micro cracks (aperture less than $3\mu\text{m}$) around the dissolved grains. These fractures are isolated structures but we can assume their possible reactivation by acidic fluid flow diffusion.

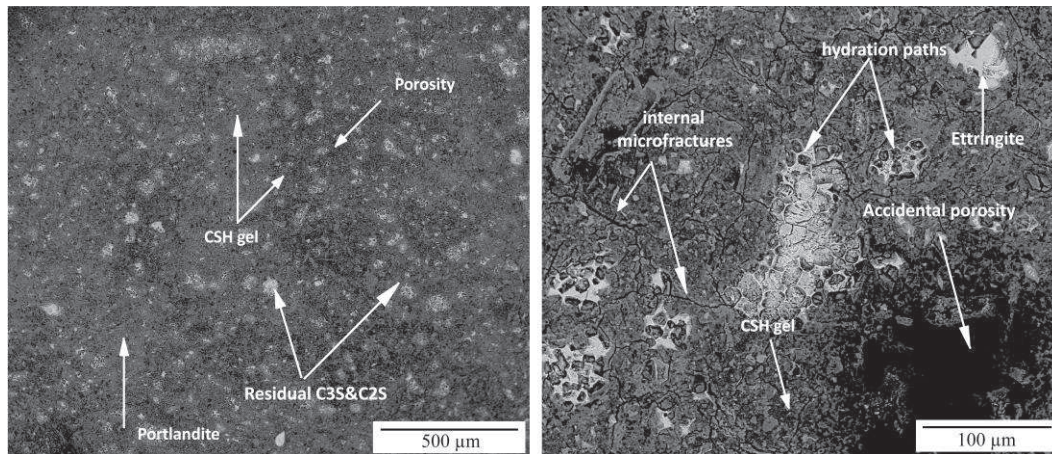


Figure 1: Environmental scanning electron microscope images of a cement sample cured during 4 months. The images show that portlandite is embedded in microcrystalline (gel) CSH. Some minerals are not totally hydrated and large secondary pores are observed.

6.2.3 Flow-through experiments

The apparatus constructed for performing flow of CO_2 -rich brine through cylindrical cores (fractured or not) is shown in Fig. 2. A complete description of the system can be found in Luquot and Gouze, (2009); here we briefly describe its functioning for matter of illustrating the experimental protocol.

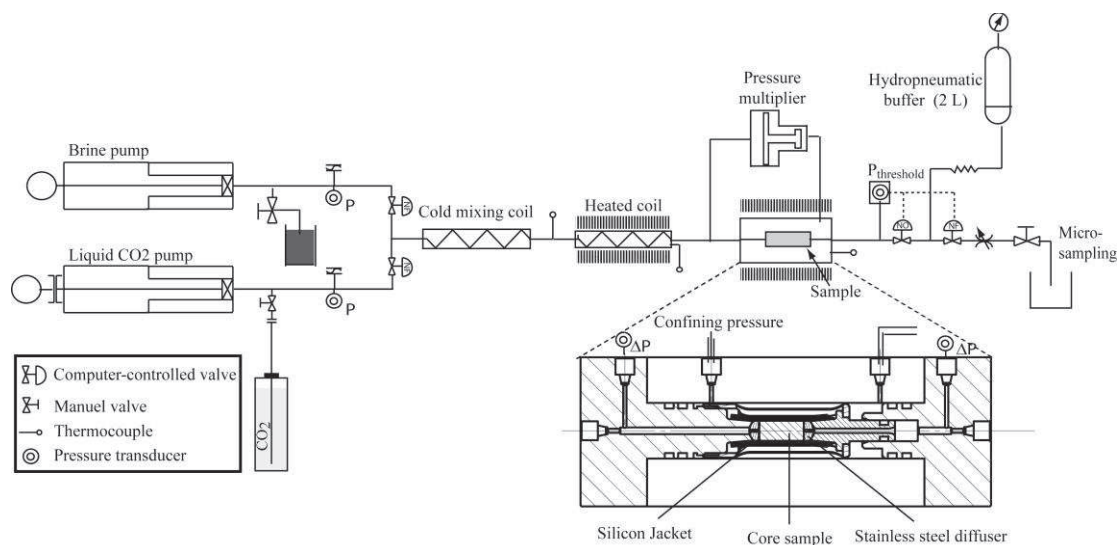


Figure 2: Experimental setup with details the core-holder confining cell. The temperature maintained at 5°C details from the injection pumps to the cold mixing coil in order to have a liquid CO₂ phase. Conversely, the temperature is set to 60°C from the heated coil mixing to the outlet sampling device.

The experimental device consists in: 1) a motorized dual-piston pump system that produces the flow of brine, 2) a motorized piston pump containing liquid-phase CO₂ cooled at 5 °C that deliver the amount of CO₂ required to reach the desired partial pressure, 3) the CO₂-brine mixing system based on Taylor's dispersion in a 20 m long, 0.5 mm diameter tube, 4) the temperature-controlled confinement cell holding the sample, and 5) the system of servo-controlled valves and hydro-pneumatic tanks used to control the back-pressure and to deliver samples of the outlet fluid. The sample is installed in the confinement cell (Fig. 2) into a silicon jacket. A controlled confining pressure is applied to mimic natural confinement conditions and balance changes in the fluid injection pressure to avoid deviatoric stresses that may damage the sample irreversibly during pressure loading and unloading phases. In the experiments, axial and radial pressures were maintained at an equal value of 112% of the inlet pressure using a mechanical pressure multiplier.

Experiments were conducted at 60 ± 0.5 °C with a pore pressure of 10 ± 0.1 MPa. These conditions were considered as realistic for reproducing average conditions of fractured well cement casing at the reservoir depth for CO₂ storage operations. Initially the samples were saturated during 18 hours ($P = 10$ MPa and $T = 25^\circ\text{C}$), injecting cement equilibrated brine, i.e. alkaline pH condition at flow rate $Q = 0.2$ mL/min. This cement-equilibrated brine was prepared by mixing 0.5 mole of NaCl and grounded cement in 1L of deionized water. The fluid was mixed for 5 weeks and filtered before use. The analysis of this fluid showed that the main components were Ca and Si, with respective concentration of 235.60 mg L⁻¹ and 0.39 mg L⁻¹.

Permeability tests were performed using this non-reactive brine at different flow rates. Then, the cement equilibrated brine was replaced by brine of composition mimicking limestone-equilibrated pore water. Swapping from the cement-equilibrated to the limestone reservoir-equilibrated fluid is operated by switching from one pump to the other without any pressure fluctuation. The calcite-equilibrated brine was obtained by dissolving 0.5 mole of NaCl and 0.053 mole of CaCl₂ in 1L of deionized water. The initial pH, of the equilibrated reservoir-brine was 7.22. Subsequently, CO₂ was added to the brine at constant

flow rate to obtain a single phase fluid of CO₂ partial pressure equal to 4.7MPa. As mentioned above, the CO₂-brine mixing results from dispersion in long, small diameter. The CO₂ rich-brine solution and the sample were rapidly heated to 60°C. The solution pH dropped to 3.45 (calculated using the geochemical code PHREEQ-C (Parkhurst and Appelo, 1999)). This configuration mimics a leakage through a fractured cement of the CO₂ saturated brine contained in a limestone reservoir used for CO₂ storage. After each experiment, the core sample is removed very quickly from the confining cell (less than 2 minutes) and is dried at room conditions.

For experiment P1 and P2 displaying the largest hydraulic apertures, the CO₂ saturated brine was flood through the sample at a constant flow rate of 2 ml.min⁻¹ ($3.2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) for P1 and 0.2 ml.min⁻¹ ($3.2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) for P2. Experiment duration was 5.5 hours for P1 and 50h hours for P2 and P3 experiments. Fluid samples were regularly collected at the outlet during experiment for performing chemical analysis.

For the P3 sample displaying a very low fracture aperture continuous flow rate was not possible and we applied intermittent flow conditions producing cycles of pressure build up (differential pressure up 1.645 MPa) to and draw down (differential pressure down to 0.785 MPa). In this condition, diffusion becomes the dominant transport mechanism and consequently this experiment is very similar to a batch experiment but with a very low water/rock ratio. Using the duration of the pressure draw down of each cycle we qualitatively evaluate the change in permeability of the fracture. The compilation of the three experiment conditions is given in Table 2.

Test	Type	Initial fracture aperture (μm)	Roughness of fracture	Flow rate (m ³ /s)	PCO ₂ (MPa)	Time (h)
1	P1	30.0	rough	3.2×10^{-8}	4.7	5.5
2	P2	13.6	plane	3.2×10^{-9}	4.7	50
3	P3	<0.3	plane	1.6×10^{-9}	4.7	50

Table2: Sample characteristics and flow conditions for the three experiments.

6.2.4 Rock and fluid analysis

Fluid samples were regularly collected in the outlet. Each fluid sample was acidified with nitric acid. The concentration of major elements (Ca, Si, Fe, and Al) was measured using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

A set of complementary analytical tools was used to perform a pertinent characterization of the samples before and after the experiments. Non-invasive 3D images were acquired at the European Synchrotron Research Facility (ESRF) using the X-ray Computed Micro-Tomography (XCMT) at the ID19 beam line. The protocols used here is identical to that described in details in Gouze et al. (2003) and Noiriél et al. (2007) for sample P1 and P3.

After the experiment, the samples were sawed, perpendicular to the fracture in two halves, using a blade diamond slow speed saw. Ethanol was used instead of water as lubricant to prevent dissolution and contamination of cement materials (Kutchko et al., 2007; Thiery et al., 2007). One half was used for producing thin sections for analysis using an Environmental Scanning Electron Microscopy. ESEM was performed under high vacuum mode with a FEI Quanta 200 instrument equipped with a field emission gun and a dispersive X-ray system. Raman spectrometry was used to characterize final mineral precipitation on thin sections. Raman spectrometry analyses were done using a LabRAM ARAMIS with a laser wavelength set at 473 nm.

The second half was sawed into slices then crushed inside an agate mortar. The resulting powder was divided into two portions. One was used to measure the water content in the solid sample as well as CO₂ and calcium carbonates and hydrates (Ca(OH)₂ and CSH) by thermo-gravimetric analysis (TGA) and thermo-differential analysis (TDA) measuring the weight loss when increasing the temperature from room temperature to 1000°C at a rate of 10°C/min after validation with different temperature rates of 2°C/min, 5°C/min and 10°C/min (Lothenbach et al., 2008).

The second portion of the powdered cement material was used for X Ray Diffraction analysis (XRD) to determine the mineral phases. Similar analyses (TGA-TDA and XRD) were performed on unaltered cement samples for direct comparison.

6.3 Results

The changes in the hydrodynamic properties of the fractured samples are related to dissolution and precipitation mechanisms. The following sections describe how chemical processes impact on hydrodynamic properties.

6.3.1 Permeability and fracture aperture.

Permeability measurements were performed by following the pressure drop (ΔP) between the inlet and outlet of the sample. The change in ΔP denotes the changes in the mean hydraulic aperture of the fracture caused by the ongoing hydro-chemical processes, because the cement material permeability is very low ($\leq 10^{-19} \text{ m}^2$). Here, we estimate the hydraulic aperture a_h and permeability k using the cubic law approximation (e.g. de Marsily, 1986):

$$a_h = \sqrt[3]{\frac{12\mu Q}{w\nabla P}} \quad (5)$$

and

$$k = \frac{a_h^2}{12} \quad (6)$$

where Q ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) is the flow rate, μ (Pa s) is the dynamic viscosity of the brine and w (m) the width of the fracture. In equation (5), the pressure gradient ∇P is the ratio of the pressures difference ΔP (Pa) between the fracture inlet and outlet and the fracture length L . Fig.3 shows the time-resolve permeability for experiments P1 and P2. The permeability remains constant during experiment P1 (Fig. 3a) and increases slowly during experiment P2 (Fig. 3b). The final fracture permeability of sample P2 reaches $2.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2$.

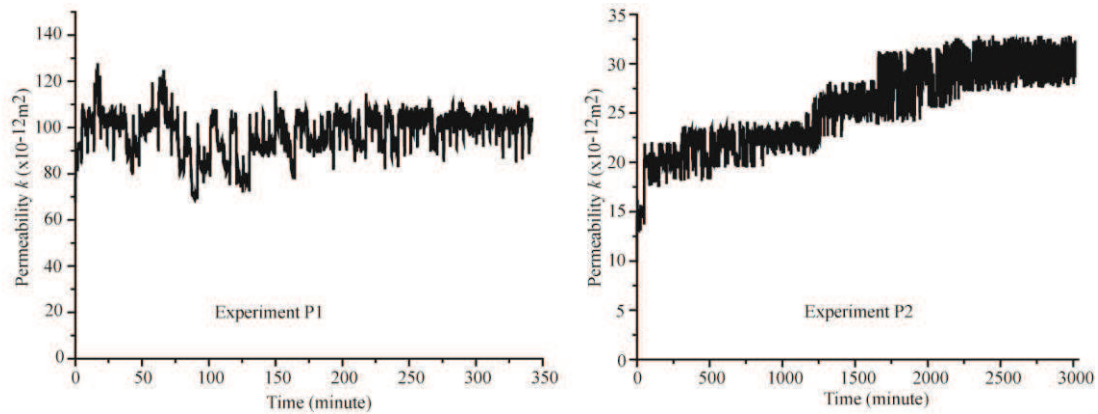


Figure 3: Fracture permeability versus elapsed time measured during experiments P1 (left) and P2 (right).

As already mentioned, experiment P3 is close to a batch system (diffusion dominated transport) due to the low initial permeability of the fracture (fracture aperture $< 2 \mu\text{m}$). A continuous healing of the fracture (permeability decrease) is inferred from the observed decrease of the injection build up duration and associated increase of the draw down period with elapsed time (Fig. 4). These observations are similar to those reported by Liteanu and Spiers (2010) during batch experiments.

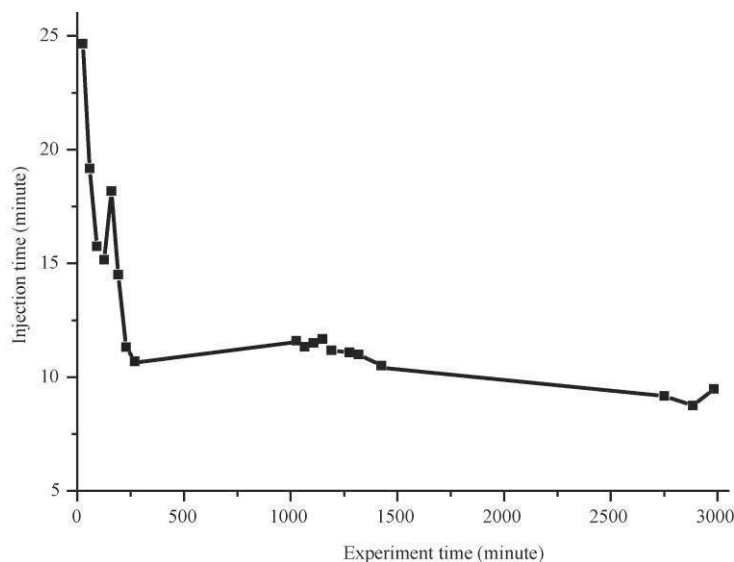


Figure 4:
Pulse duration required to increase pressure from 7.85 to 16.45 bars as the function of the elapsed time. The decrease of the pulse duration denotes the decrease of the sample permeability.

6.3.2 Fluid chemistry

Fig. 5 displays elements concentration changes during experiments P1 and P2.

For both P1 and P2, the differential concentrations ΔC_{Ca} and ΔC_{Si} decrease, with $\Delta C_i = C_i|_{out} - C_i|_{in}$. The values of $\partial(\Delta C_{Ca})/\partial t$ and $\partial(\Delta C_{Si})/\partial t$ decrease as well (figure 5). Lower differential concentration ΔC_{Al} and ΔC_{Fe} are obtained. We observe a concentration increase for both Fe and Al from $t = 0$ to $t \approx 100$ minutes for experiment P1 and to $t \approx 250$ minutes for experiment P2 and then a decrease until the end of the experiment. For all the duration of the experiment ΔC_{Ca} , ΔC_{Si} , ΔC_{Fe} and ΔC_{Al} were positive denoting that dissolution processes were dominant. Outlet concentrations of Ca and Si are higher during experiment P2 than P1, i.e. during low flow rate injection and with a planar sample fracture. Conversely, the Fe and Al concentrations are lower during experiment P2 than P1.

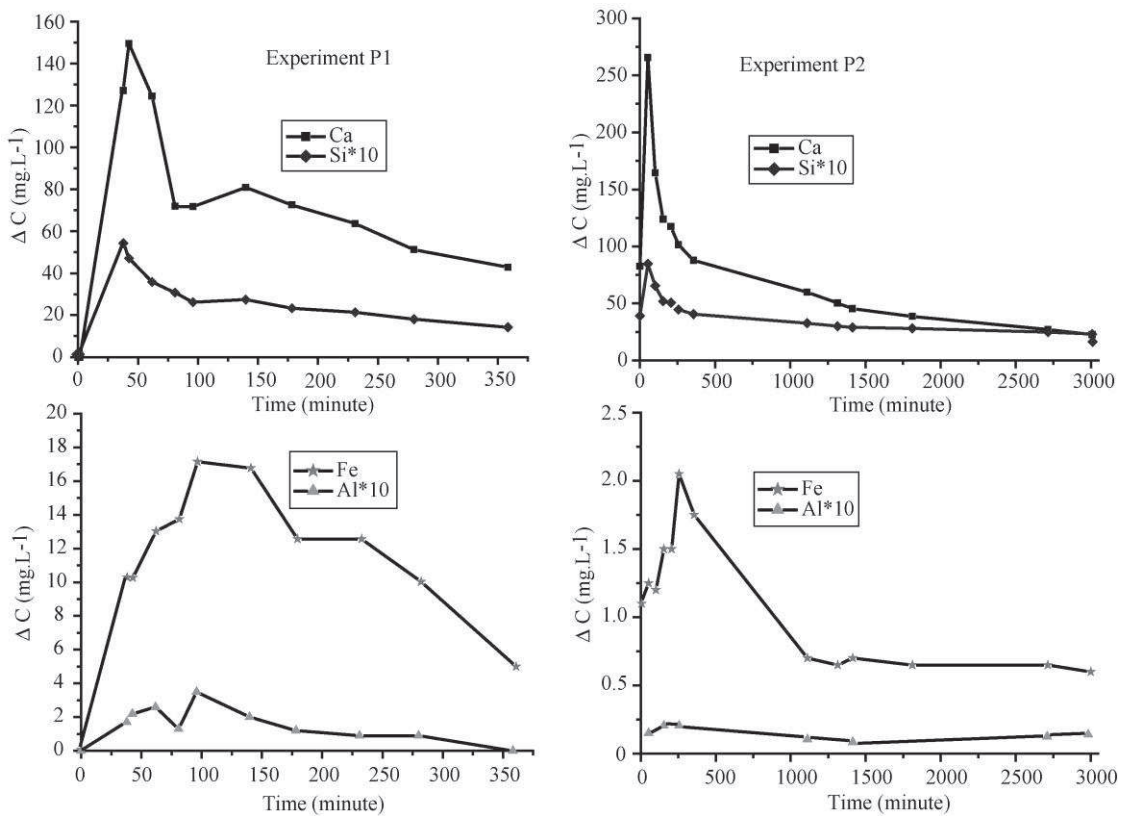


Figure 5: Concentration versus time for experiments P1 (left) and P2 (right). Ca (square) and Si (diamond) concentrations are showed on the top whereas, Fe (star) and Al (triangle) in the bottom. Si and Al concentration are multiplied by ten for better visualization.

6.3.3 Cement phase characterization

After experiment, non-reacted cement paste constitutes most of the sample for experiment P1, P2 and P3. Nevertheless, near the fracture distinct reactions can be observed (Fig. 6) for the three different samples. For sample P1, we noticed from the fracture to the non-reacted cement, (i) a high porosity zone of around 100 microns large (see Fig. 7); (ii) a dense zone with very low porosity of around 100 microns; (iii) a third zone with higher porosity than the second one but lower than the first one of around 50 microns and (iv) the non-reacted cement. Sample P2 and P3 display similar reactive zones except the first one with the high porosity, near the fracture. Comparable results were observed by Rimmelé et al. (2008), and Barlet Gouedard et al. (2007) during cement plug exposed to CO₂-rich fluid under in situ conditions during batch experiments. The low porosity zone has the same size for experiments P2 and P3 and P1, but the third zone with high porosity is thicker than in sample P1 for both samples P2 and P3 (around 450 µm).

The main mineral forming the low porosity zone can form locally round shape features such as nodules (Fig. 6) but generally the mineral phases fill the small fractures and form a uniform low porous grey zone. ESEM chemical analyses indicate that this mineral has the composition of a Ca-carbonate. Local ESEM analyses also indicate that the first zone with very high porosity observed in sample P1 is rich in amorphous materials composed of Si and Al (i.e. polymerized silica and Al-Si gels). The third zone with intermediate porosity is Ca depleted. This high porosity zone was identified in the previous studies where cement specimens were bathed with CO₂-rich fluid during batch experiments (Barlet Gouédard et al., 2007; Rimmelé et al., 2008; Sauki and Irawan, 2010; Liteanu and Spiers, 2010) as well as during leaching experiments (Wigand et al., 2009; Bachu and Bennion, 2009 and Duguid and Scherer, 2010).

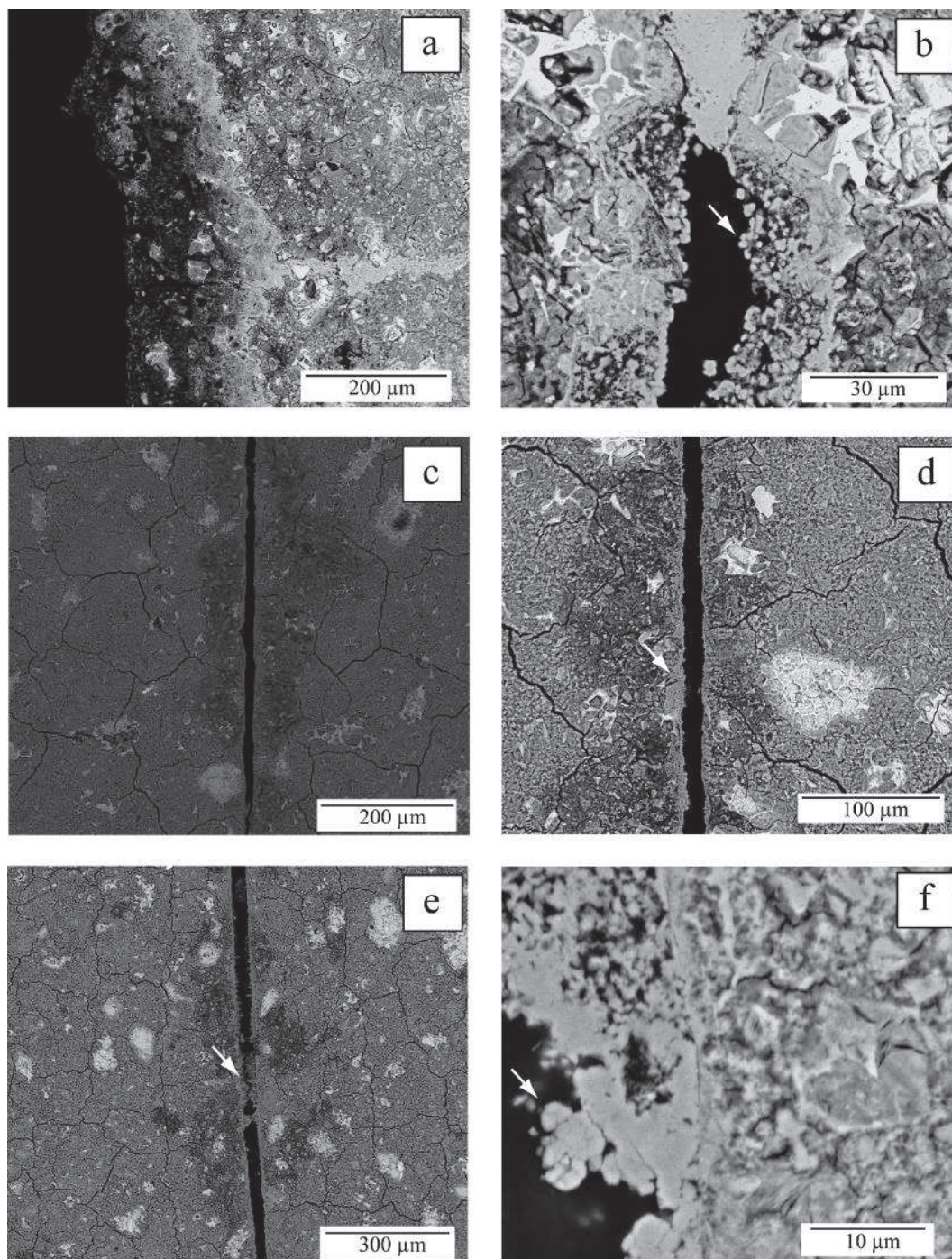


Figure 6: Environmental scanning electron microscope images of samples P1 (top), P2 (middle) and P3 (bottom) after CO₂-rich brine injection experiments. Figure a (sample P1), c (sample P2) and e (sample P3) display the fracture and the different reaction zones. Figure b (sample P1, in secondary fracture) and f (sample P3) show the formation of calcite nodules where diffusion is dominant. The calcite precipitation into the main fracture is clearly visible in figure d (sample P2) and e (sample P3). The local clogging of the main fracture by calcite precipitation is marked by an arrow in figure e.

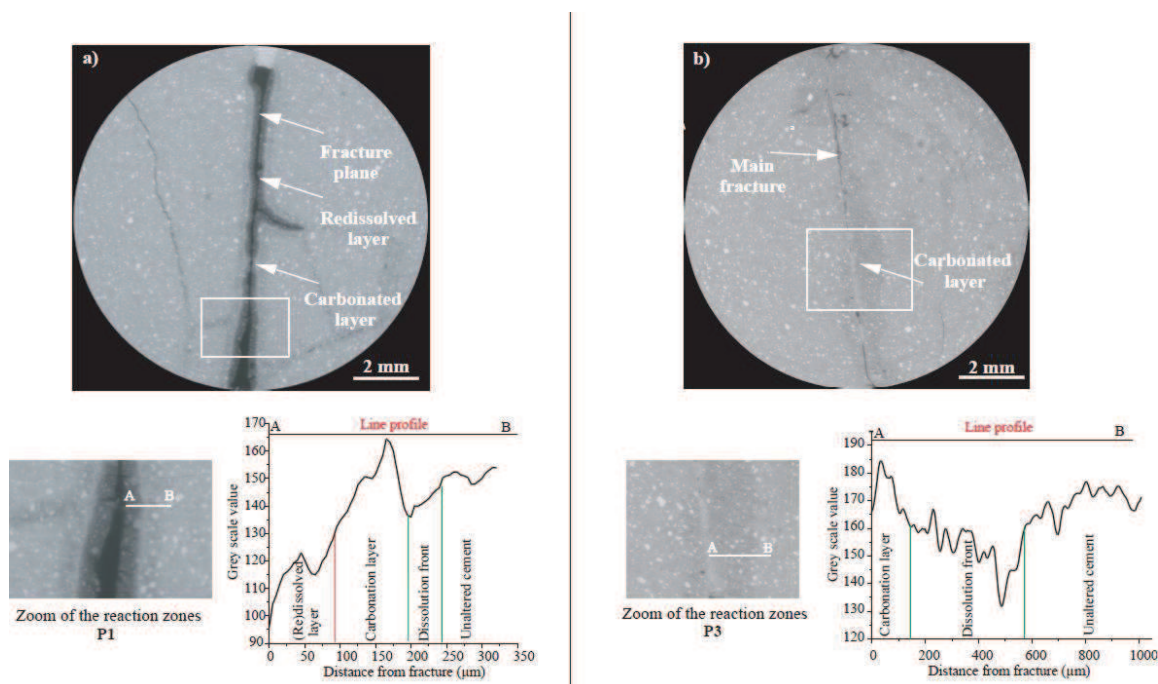


Figure 7: Top: numerical cross section of X-ray microtomography images performed after experiments for P1 (left) and P3 (right). Bottom: X-ray attenuation (grey levels) profile perpendicular to the fracture.

The XRD analyses of the three samples indicate that calcite is the only Ca-rich secondary phase observed in the reacted samples. Raman spectrometry applied on thin sections also indicates that the low porous grey zone is mainly composed of calcite (Fig. 8). This result contrasts with the presence of aragonite and vaterite identified by Carey et al. (2007), Wigand et al. (2009), Rimmelé et al. (2008), and Corvisier et al. (2010). Conversely, it fits the observations done by Tai and Chen (1998) who indicated that vaterite does not precipitate at 60°C, while aragonite precipitation occurs in presence of high Mg concentration (around 5 mM L⁻¹). In our experiments the inlet fluid is Mg free and the Mg content of the cement is very low (< 1.7 wt.%). They also demonstrated that calcite precipitation is higher with a high pH solution as in contact with very basic minerals such as cement paste.

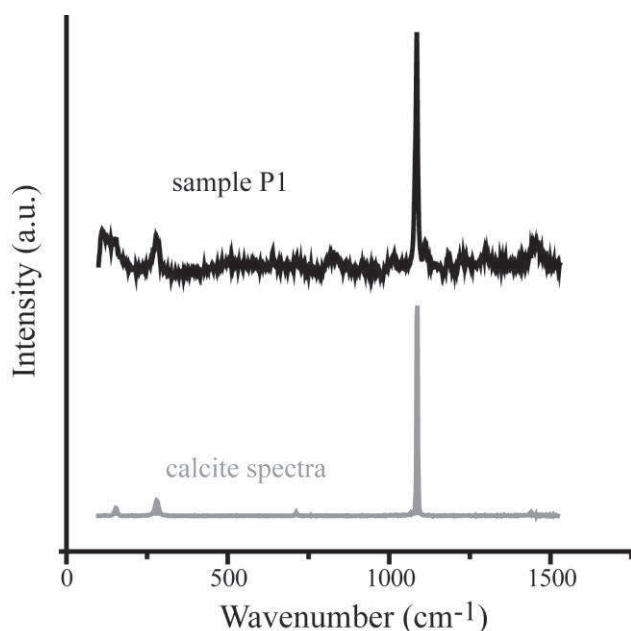


Figure 8:
Raman spectroscopy analysis showing that calcite is the only polymorph of CaCO₃ precipitated. This spectrum was acquired on sample P1 after experiment.

Results presented on the Fig. 9 show the mass loss of phases as function of heating temperature before and after CO₂ rich brine percolation using TGA-TDA techniques. Mass loss occurs in three stages. The first stage characterized before and after experiment within the temperature ranges (0-110°C and 110-350°C) characterizes the evaporation of free water and dehydration of CSH and ettringite. The mass lost in this domain is highlighted by the first peak of the TDA curve. The second stage taking place from 350 to 470°C is related to the dehydration of portlandite [Ca(OH)₂ = CaO + H₂O]. As displayed in the Fig. 6, the quantification of the mass loss in this temperature range is quite easy to handle as portlandite appears to be the unique phase implicated. Finally, the decarbonation of calcite due to CO₂ mass loss occurs at 530°C as reported by Villain et al. (2007).

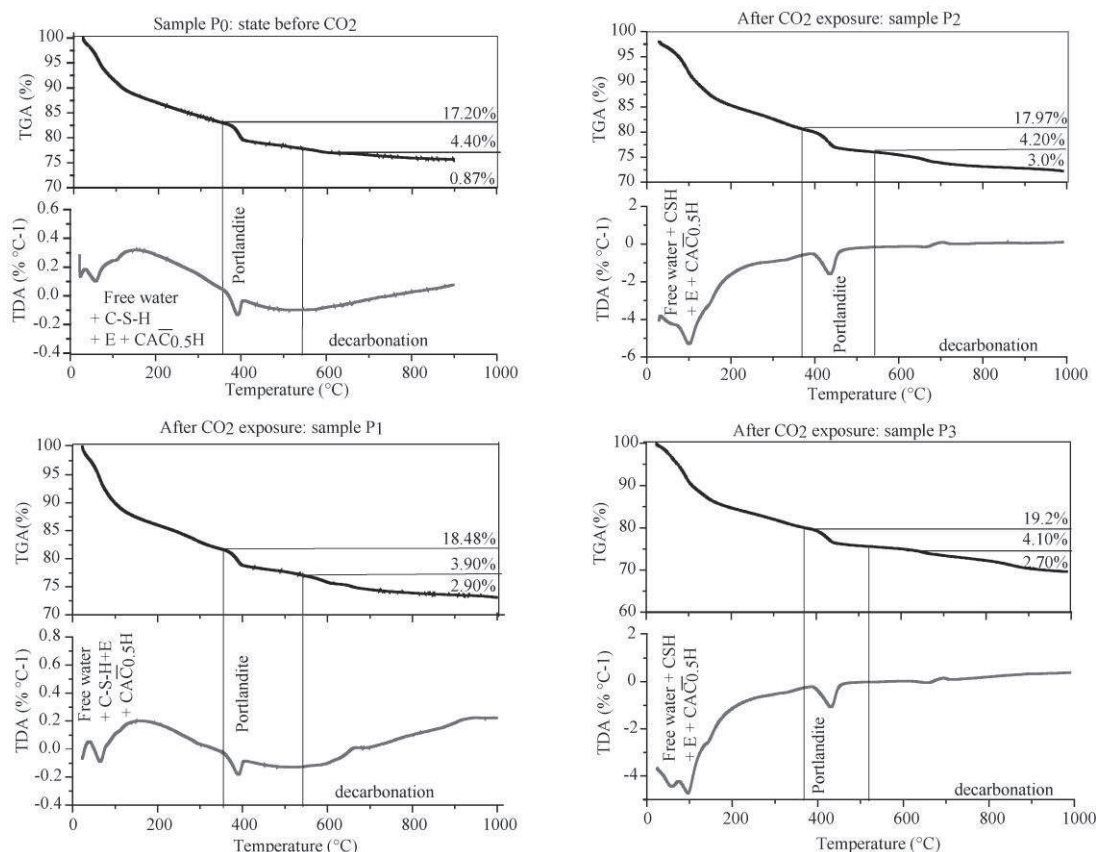


Figure 9: TGA-TDA analysis before experiment (sample P0) and after experiment P1, P2 and P3. For each sample, the top graph displays the weight loss percent during the heating process and the bottom graph shows the temperature difference. These two variables allow identifying the different mineral phases.

6.4 Discussion

6.4.1 Mass balance

Because of the very low fluid injection during experiment P3, we could not sample fluids for chemical analyses. Consequently we will discuss the chemistry results for experiments P1 and P2 only.

As presented in section 3.2 the differential concentrations ΔC_i are positive for all the cations (Fig. 5). The release of Ca results from the dissolution of CSH, portlandite and ettringite. The lower release of Fe is attributed to the dissolution of goethite and the release

of Al from ettringite while the release of Si results from the dissolution of CSH (see Table 1).

For both experiments P1 and P2, the outlet water is depleted in Si yet enriched in Ca compared to the composition expected from the stoichiometric dissolution of CSH and CH (Fig. 10). Two hypotheses can explain the high Ca/Si ratio in the outlet fluid, (i) Si-rich mineral precipitates inside the sample, (ii) the portlandite mineral dissolves more than CSH. We can also notice in figure 10 than during experiment P1 the Ca/Si ratio remains constant during all the experiment (around 20) whereas for experiment P2 the Ca/Si ratio decreases from 20 to 7.5 at the end of the experiment. At the beginning the Ca/Si ratio is the same in both experiments but the effective Ca and Si concentrations are twice for experiment P2 compared to P1. This indicates that CSH is more dissolved in experiment P2 (lower flow rate and plane fracture) than in P1, at least at the beginning of the experiment. TGA-TDA analyses confirm that a higher quantity of portlandite was dissolved during experiment P1 (decrease from 4.4% to 3.9% for experiment P1, to 4.1% for experiment P2 and to 4.2% for experiment P3, Fig. 9).

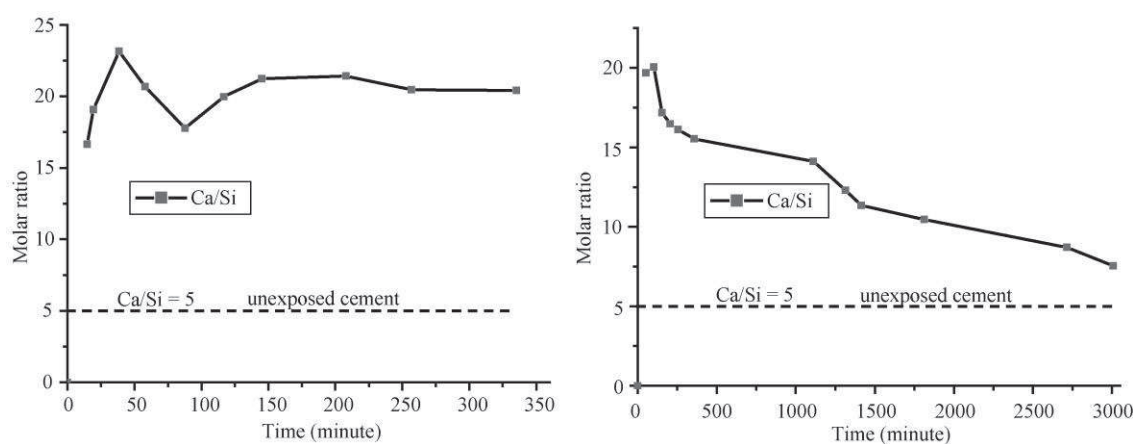


Figure 10: Ca/Si ratio in the outlet fluid for experiment P1 (left) and P2 (right) versus elapsed time. The horizontal lines at Ca/Si = 5 represent the Ca/Si ratio in the initial cement sample.

Nevertheless, this difference in portlandite dissolution cannot explain the high difference in Ca/Si ratio. Yet, the only assumption that can be drawn for explaining the difference in the Si depletion between P1 and P2 is the precipitation of Si-rich mineral. Fig. 6 shows clearly that during experiment P1 a very porous zone appears in contact with the fracture whereas it is not observed for experiments P2 and P3. This zone has a high porosity and it is almost

completely composed of Si, Na and Al. During X-ray microtomography acquisition we noticed a dehydration process due to the high beam energy which induces the formation of micro-crack in this highly porous zone as observed in Fig. 7. We conclude that this zone should have been much hydrated before the sample was extracted from the confinement and X-rayed. TGA-TDA analyses corroborate this hypothesis. Fig. 9 shows that the quantity of CSH and other hydrates decreases after CO₂ percolation for P2 whereas the quantity of hydrates increases for P1. This confirms that a hydrated Si-rich phase, probably an amorphous silicate phase, precipitates during experiment P1 near the fracture.

During the three experiments, even if the Ca concentration is higher in the outlet fluid than expected by stoichiometric dissolution, we identified the precipitation of calcite.

The amount of CO₂ released, measured by TGA-TDA, is 2.9 wt.%, 3.0 wt.% and 2.7 wt.% respectively for experiments P1, P2 and P3. Subtracting the initial calcite quantity (1.97 wt.%) we can calculate the quantity of precipitated calcite in each sample using the equation :

$$\%w_{CaCO_3} = \frac{(n_{CO_2} * M_{CaCO_3}) * 100}{m_{samp}} \quad (7)$$

where, n_{CO_2} is the mole number of carbon dioxide deduced by TGA, M_{CaCO_3} is the molar mass of calcium carbonates and m_{samp} is the sample mass (2 ± 0.05 g for each of the samples). We calculated that the CaCO₃ precipitated in each sample is 4.62 wt.%, 4.84 wt.% and 4.16 wt.% respectively for P1, P2 and P3.

Assuming that carbonation reaction is constant all over the experiment, we calculated a carbonation rate of $7.0 \cdot 10^{-3}$ wt.% mL⁻¹, $8.1 \cdot 10^{-3}$ wt.% mL⁻¹ and $320 \cdot 10^{-3}$ wt.% mL⁻¹ and concluded that the slower the flow rate is, the more efficient the carbonation process is.

6.4.2 *Control of the flow rate on mass transfers and fracture permeability*

In both flow-through experiments P1 and P2, we observed a decrease of the outlet cations concentration. This decrease denotes the lessening of the reaction products flux at the fracture surfaces controlled by the increase of both the distance between the reaction front and the fracture, and the thickness of the carbonation layer. Yet, while the concentrations

seem to converge to similar value at large time, experiment P2 displays higher concentration than P1 for which the flow rate was ten times higher. Moreover we measured a higher quantity of precipitated calcite in experiment P2 than in experiment P1. For the lower flow rate (P2) only two reaction zones (the portlandite/CSH dissolution zone with low Ca and high porosity and the neoformed calcite layer) were described whereas we characterized a third zone with a very high porosity almost composed of Si-Al amorphous phases for the highest flow rate experiment (P1). This suggests that during experiment P1 the carbonation induced by the CH and CSH dissolution is accompanied by calcite re-dissolution because of the high renewal of the acidic fluid in the fracture. The calcite precipitation front progresses into the sample while the Si-(Al) amorphous phase grows within the re-dissolution zone (Fig. 6). Similar phenomena were described by Kutchko et al. (2009) and Duguid and Scherer (2010) at the surface of plugs strongly flushed by acidic flow. At the opposite we conjecture that during experiments P2 and all the more experiment P3 that both display only two reactions zones and thicker calcite layer than for P1. We can suggest that the renewal of the acidic fluid by diffusion was too weak to promote noticeable calcite redissolution (Fig. 11). Such increase of the calcite precipitation zone was observed by Carey et al. (2007), Bachu and Bennion (2009) and Liteanu and Spiers (2010). Moreover, we observed that during experiment P1 (high flow rate) carbonation process and healing occurs in pre-existing cracks perpendicular to the main fracture, i.e. dead end structures where fluid renewing is controlled by diffusion (Figs. 6, 7 and 11). This confirms that the re-dissolution of the calcite and the formation of Si-rich layer can only take place if the flux of acidic fluid is high and induces a penetrating acidification of the cement matrix.

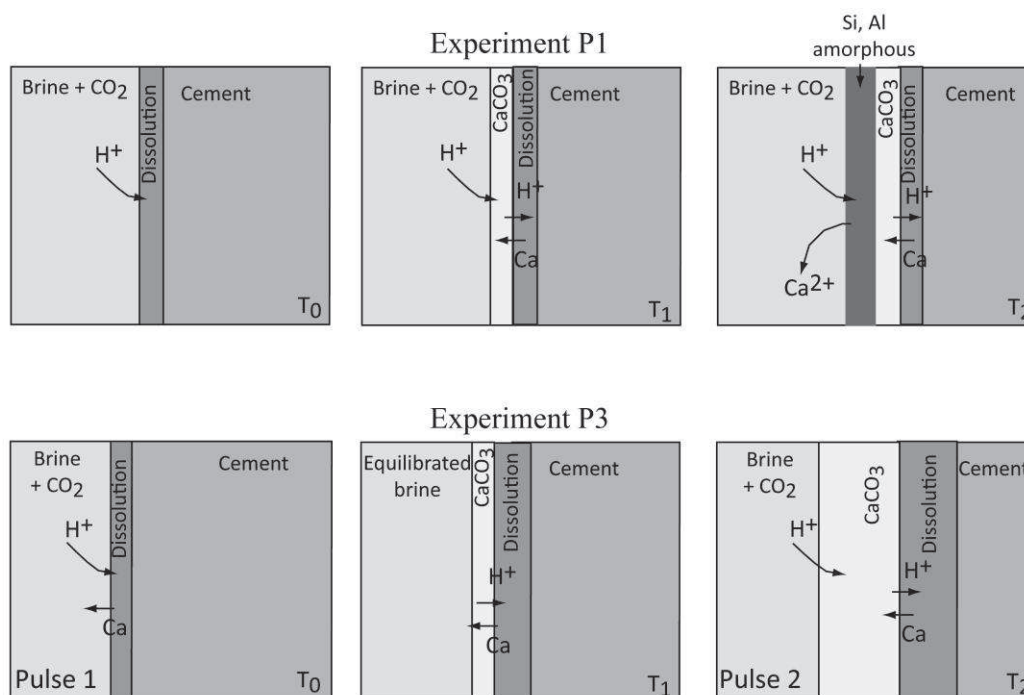


Figure 11: Schematic description of the reaction processes which occurred during experiment P1 (top part) and P3 (bottom part).

During experiment P1, the permeability remains constant despite the redissolution of the neoformed calcite layer (Fig. 3), whereas Bachu and Bennion (2009) observed an increase of the apparent fracture aperture (permeability was not measured by the authors) for experiments with initially large apertures (10 μm to 300 μm). Here we claim that the formation of the micro-porous Si-rich layer in the vicinity of the fracture allows maintaining the initial fracture aperture and consequently the permeability. Conversely, the permeability decreases due to the calcite precipitation for experiment P3 (similar to batch conditions) as it was observed by Rimmelé et al. (2008), Barlet-Gouédard et al. (2007), Bachu and Bennion (2009), Wigand et al. (2009), Carey et al. (2007), and Liteanu and Spiers (2010). We can see in Figs. 6 and 7, that the precipitation of calcite almost totally healed the fracture.

During experiment P2 with intermediate flow rate, permeability increases slowly from 20 to 30 D from $t = 0$ to $t = 2000$ minutes and then remains almost constant to the end of the experiment (Fig. 3) similarly to what was reported by Wigand et al. (2009). The increase of permeability, i.e. an increase of the hydraulic aperture, can be related to the low porosity (high density) of the carbonation compared to that of the hydrated minerals but also to the

noticeable withdrawal of mass observed during the first half of the experiment duration. The constant permeability at the end of the experiment associated with the low and stable cation withdrawal (Fig. 5) denotes the attainment of a metastable regime where the volume transfers between dissolved and precipitated minerals compensate.

6.4.3 Numerical modeling

We modeled the diffusion of the reactants and products from the fracture to the cement bulk. Corvisier et al. (2010) and Geloni et al. (2011) stated that portlandite is the main mineral dissolved during CO₂ exposure (the dissolution of minor quantity of CSH were also reported). Accordingly, and because the thermodynamic and kinetic constants for CSH are unknown, we will assume that only portlandite is the reactive phase in the initial cement.

The simulations were carried out using the reactive geochemical code PHREEQ-C (Parkhurst and Appelo, 1999). In the cement, transport is driven by diffusion. The SIT database was modified to take into accounts only species and phases related to portlandite and calcite dissociation-precipitation. Solid phases were allowed to dissolve and precipitate according to a kinetic rate based on transition state theory defined by Lasaga and Kirkpatrick (1981). Kinetic constant for portlandite dissolution was set to 6.4×10^{-6} mol/m²/s, as reported by Halim et al. (2005) and Geloni et al. (2011) and measured by Regnault et al. (2009). The kinetic model for calcite dissolution and precipitation was modified from Plummer et al. (1978), to enable carbonates re-dissolution. We used the calcite kinetic constant of precipitation (3.5×10^{-7} mol/m²/s measured at T = 54.5°C), calculated by Brecevic and Kralj (2007) and applied by Corvisier et al. (2010). The geochemical reaction equations are solved by a Newton-Raphson iterative method.

Diffusion coefficient was set to 0.7×10^{-12} m² s⁻¹. This is an intermediate value between that simulated by Bentz et al. (2000) (1.3×10^{-12} m² s⁻¹) and the one calculated from the Japan Society of Civil Engineers definition related to cement with W/C = 0.4, obtained to 3.38×10^{-14} m² s⁻¹. For initial condition, we set the initial cement porosity at 19%, (evaluated from the mercury intrusion measurements), the calcium concentration in the cement pore water at 28 mmol/L (water equilibrated with portlandite) and the pH at 12.57 (calculated as equilibrated pH at T = 60°C). We discretize (one-dimension mesh) the cement from the

fracture ($x = 0$) to twice the distance corresponding to the observed mass transfers using 105 cells of 10 microns resolution and added increasingly larger cells in order to simulate a semi-infinity system and make the mass transfers in the vicinity of the fracture independent from the $x > 0$ boundary condition.

This one-dimension diffusion- reaction model was applied here to experiments P1 and P3, i.e. for the high flow rate injection of CO_2 -rich brine and for the diffusion control experiment. Results for P1 are displayed in Figure 12, where C_i and F_i denote the concentration and the dissolution rate ($F_i > 0$ corresponds to dissolution) for mineral i respectively. The model reproduces fairly the position of the three different reaction zones controlled by equations 2 and 4: portlandite dissolution ($F_{\text{portlandite}} > 0$), calcite precipitation ($F_{\text{calcite}} < 0$) and calcite redissolution ($F_{\text{calcite}} > 0$). The carbonated zone corresponds then to the remaining calcite controlled by precipitation and dissolution. As time increases, this front progresses inside the cement. Its thickness increases because the precipitation rate appears to be higher than the dissolution flux (Fig. 12).

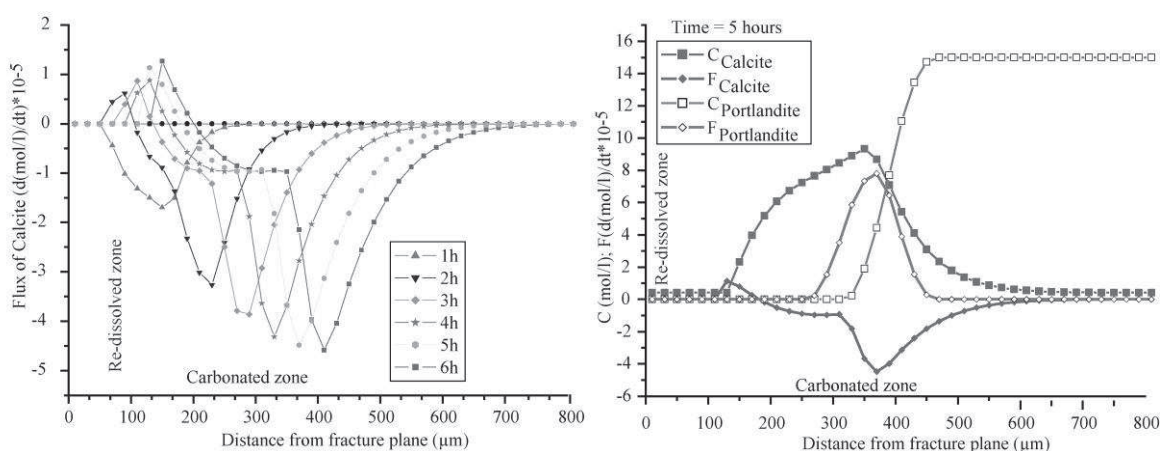


Figure 12: Numerical modeling corresponding to experiment P1. Left: calcite dissolution (Flux $F > 0$) and precipitation (Flux $F < 0$) rate versus the distance to the fracture for different elapsed time t . Right: calcite and portlandite concentration and mass exchange rate versus the distance to the fracture at $t = 5\text{h}$ (i.e. corresponding to the duration of experiment P1).

For experiment P3, where carbonation process tends to heal the fracture, the model reproduces the two main reaction zones, i.e. the portlandite dissolution and the calcite precipitation. As expected calcite redissolution is not observed, but more importantly the

model predicts a rate of calcite precipitation about three times higher than for experiment P1. Consequently, the quantity of precipitated calcite is higher for batch experiment conditions (experiment P3, Fig. 13) than during high flow rate renewal in the fracture (experiment P1, Fig. 12), as observed during the experiments.

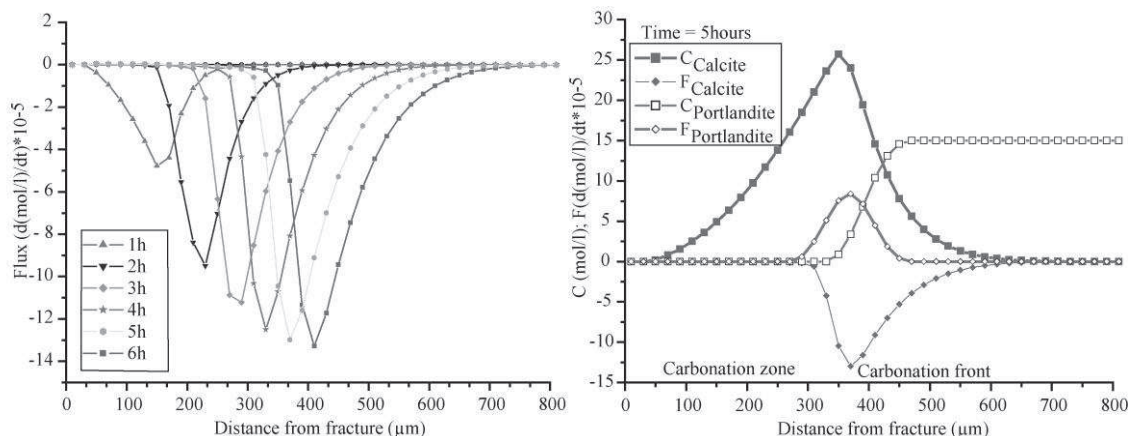


Figure 13: Numerical modeling corresponding to experiment P3. Left: calcite precipitation ($Flux F < 0$) rate versus the distance to the fracture for different elapsed time t . Right: calcite and portlandite concentration and mass exchange rate versus the distance to the fracture at $t = 5h$.

Yet, it is worth noticing that for both models the thickness of the reaction zones is measurably higher than the observations, while the time resolved position is well modeled. This inaccuracy of the model - that cannot be mitigated by tuning the parameters, for instance the kinetic coefficients - leads to the assumption that the reactive hydrated mineral is portlandite only whereas it represents less than one quarter of the cement mass (see Table 1). Though, portlandite carbonation is known to be more efficient than CSH carbonation (Calleja (1980) and Houst (1992)), albeit the thermokinetic constants for CSH and they control on the fluid speciation are poorly known.

6.4.4 Consequences of CO₂-rich brine leakage

These experimental results indicate that the permeability evolution of fractured Portland cement flowed by CO₂-rich brine depends mainly on the initial fracture aperture. If the fractured aperture is small (experiment P3), leakage would be stopped by calcite precipitation that rapidly fill the fracture. Similar mechanism is expected in secondary cracks and dead-end fractures connected to large fractures (experiment P1).

Conversely, larger fractures promote an efficient renewing of the acidic brine at the fracture walls that triggers calcite re-dissolution and the formation of a Si-rich amorphous layer in contact with the fracture void. However the net mass balance indicated matter removal during all the experiment durations and permeability measurements indicate that in this case leakage is sustained (experiment P1).

6.5 Conclusions and perspectives

So far, cement alteration was principally studied experimentally using batch reactor (with static or renewed fluid), CO₂-enriched brine (usually with pH lower than 5) and reservoir conditions. All exhibit similar carbonation mechanisms. The acidic solution, formed by the dissolution of the CO₂ into the pore water or directly surrounding the cement sample, diffuses into the cement and induces dissolution reactions of the cement hydrates in particular portlandite and CSH. The calcium released by the dissolution of these calcium bearing phases combining with carbonate ions of the fluid forms calcium carbonates (Equation 2 and 3). The cement pH, initially around 13, falls to values where carbonate ion is the most dominant element (pH ~ 9), then CaCO₃ phases can precipitate. These studies mainly associate carbonation process with a reduction of porosity and permeability (Rimmelé et al., 2008; Wigand et al., 2009, Bachu and Bennion, 2009; Liteanu and Spiers, 2010). Indeed an increase of volume (about 10%) is expected during the formation of calcite from portlandite (equation 2) assuming a stoichiometric reaction (Thiery et al., 2007).

Here we investigated the cement alteration mechanisms in the frame of a controlled continuous renewal of CO₂-rich fluid in a fracture. This situation is that expected when seepage is activated by the mechanical failure of the cement material that initially seals two layers of distinctly different pressure: the storage reservoir and the aquifer above the caprock, for instance.

We investigated the effect of flow rates from quasi-static flow (experiment P3) to higher flow rates for well-connected fractures (experiment P1 and P2). In the quasi-static case we observed an extensive conversion of portlandite (Ca(OH)₂) and calcium-silicate-hydrate (CSH) to calcite (CaCO₃) in the vicinity of the fracture similar to that observed in the published batch experiments. Eventually, the fracture was almost totally healed.

The experiments with constant flow revealed different behavior triggered by the continuous renewing of the reactants and withdrawal of reaction products. We showed that calcite precipitation is more efficient for low flow rate. With intermediate flow rate (experiment P2), we measured that permeability increases slowly at the beginning of the experiment and then remains constant due to calcite precipitation in replacement of CSH and CH into fracture border. With higher flow rate (experiment P1), we measured a constant permeability which can be explained by the development of a highly hydrated Si-rich zone which maintains the initial fracture aperture during all over the experiment while noticeable mass is released from the sample.

Numerical simulations performed for experiments P1 and P3 reproduce the different reaction zones observed during experiments using standard thermodynamic and kinetic database. A re-dissolved calcium carbonates layer appears clearly followed by non dissolved calcite for experiment P1. However, the model overestimate the calcite precipitation most probably because the CSH dissolution is not negligible as assumed in the model because of the lack of thermodynamic and kinetic data for these P and T conditions.

These preliminary results emphasize that more complex behaviors than those envisaged from batch experiments may take place in the vicinity of flowing fractures. We demonstrated that if only micro-cracks appear in the cement well, carbonation reaction may heal these micro-cracks and mitigate leakage whereas conductive fractures allowing high flow may represent a risk of perennial leakage. But, the experiments indicate that the precipitation of Si-rich amorphous phases may maintain the initial fracture aperture and limit the leakage rate. The long term efficiency of this amorphous low density material to maintain the fracture aperture must now be proved by performing long-lasting experiments at different flow rate in order to test its resistance to hydrodynamic erosion and changes in the alteration rate. Also, such experiments must be done using the standard corrosion resistant, low viscosity portland cements (known as class G cement) used in oil and gas industry.

Acknowledgements

This work was supported by the MUSTANG project (European Community FP7/2007-2013 under grant agreement n°227286) and by the French Research National Agency (ANR) through the *Captage et stockage du CO₂* program (project CO-LINER n°ANR-08-

PCO2-004). HA wish to thank the Islamic development bank (ISDB) for the PhD grant allocation

References

Andreani, M., Gouze, P., Luquot, L., Jouanna, P., 2008. Changes in seal capacity of fractured claystone caprocks induced by dissolved and gaseous CO₂ seepage. *Geophysical Research. Letters*. VOL. 35, L14404, doi:10.1029/2008GL034467.

Bachu, S., Adam, J.J., 2003. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion & Management* 44, 3151–3175.

Bachu, S., Watson, T.L., 2006. Possible indicators for potential CO₂ leakage along wells. In: Gale, J.J., Rokke, N., Zweigel, P., Svenson, H. (Eds.), *Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Elsevier (CD ROM).

Bachu, S., Celia, M.A., 2009. Assessing the potential for CO₂ leakage, particularly through wells, from geological storage sites. In: McPherson, B.J.O.L., Sundquist, E. (Eds.), *The Science of CO₂ Storage*. Geophysical Monograph Series GM183. American Geophysical Union, Washington, DC.

Bachu, S., Bennion, D.B., 2009. Experimental assessment of brine and or/CO₂ leakage through well cement at reservoir conditions; *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 494–501.

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Porcherie, O., Quisel, N., Desroches, J., 2009.

A solution against well cement degradation under geological storage environment

International Journal of Greenhouse Gas Control 3, 206–216.

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O., 2007. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: CO₂-Resistant Cement. *Oil & Gas Science and Technology* 62, 325-334.

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, G., Porcherie, O., 2006. Mitigation strategies for the risk of CO₂ migration through wellbores, IADC/SPE 98924, Miami, USA.

Barron, A.R., 2009. Application of portland cement on the energy service industry. <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/> Connexions module: m16444_Version 1.10: Jun 26, 2009 7:42 pm GMT-5.

- Bentz D. P, Jensen O.M., Coats, A.M., Glasser, F.P., (2000), Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*. 30, 953-962.
- Bouc, O., Audigane, P., Bellenfant, G., Fabriol, H., Gastine, M., Rohmer, J., 2009. Determining safety criteria for CO₂ geological storage, *Energy procedia* 1, 2439-2446
- Brececic, L. Kralj, D., 2007. On calcium carbonates: from fundamental research to application. *Croatica Chemica Acta*, 80, 467–484.
- Calleja, J., 1980. Durability, in proc. 7th International Congress of Chemical Cement. Paris 1980, Ed. Deputima (1981) I, PP.VII-2/1-2/48.
- Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Gurthrie Jr, G., 2007. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, 75-88.
- Celia, M.A., Bachu, S., Norbotten, J.M., Gasda, S.E., Dahle, H.K., 2004. Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: analytical models, numerical models and data needs. *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, (GHGT-7)*, <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/peer/228.pdf>.
- Corvisier, J., Brunet, F., Fabbri, A., Bernard, S., Findling, N., Rimmelé, G., Balet-Gouedard, V., Beyssac, O., Goffe, B., 2010. Raman mapping and numerical simulation of calcium carbonates distribution in experimentally carbonated Portland-cement cores. *European Journal of Mineralogy* 22, 63–74.
- Crow, W., Williams, D.B., Carey, J.W., Celia, M., Gasda, S., 2009. Wellbore Integrity analysis of a natural CO₂ producer. *Energy and procedia* 1, 3561–3569.
- de Marsily, G., 1986. *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press, San Diego, CA, USA. PP 440.
- Deremble, L., Loizzo, M., Huet, B., Lecampion, L., Quesada, D., 2011. Stability of a leakage pathway in a cemented annulus. *Energy Procedia* 4, 5283-5290.
- Duguid, A., Radonjic, M., Scherer, G.W. (2006). The effect of carbonated brine on the interface between well cement and geologic formations under diffusion-controlled conditions. 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway.
- .Duguid, A., Scherer, G.W., 2010. Degradation of oil well cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 546–560.

- Ellis, B., Peters, C., Fitts, J., Bromhal, G., McIntyre, Warzinski, R., Rosenbaum, E., 2011. Deterioration of a fractured carbonate caprock exposed to CO₂-acidified brine flow. *GHG Sciences & technologies* 1, 248-260.
- Geloni, C., Giorgis, T., Batistelli, A., 2011. Modeling of rock and cement alteration due to CO₂ alteration in an exploited gas reservoir. *Transport in Porous Media*. doi 10.1007/s11242-011-97140.
- Gouze, P., Noiriél, C., Bruderer, C., Loggia, D., Leprovost, R., 2003. X-ray tomography characterization of fracture surface during dissolution. *Geophysical Research Letters* 30(5),1267, doi:10.1029/2002GL016755.
- Gunter, W.D., Perkins, E.H., Hitchon, B., 2000. Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Applied geochemistry*. 15, 1085-1095.
- Halim, C.E., Short, S.A., Scott, J.A., Amal, R., Low, G., 2005. Modeling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of Hazardous Materials* 125, 45–61.
- Hitchon, B., Gunter, W.D., Gentzis, T., Bailliey, R.T., 1999. Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association. *Energy conversion & management* 40, 825-843.
- Houst, Y.F., 1992. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pate de ciment durcie. Thèse n°1108 (1992).PP246.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2005. In: Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Mayer, L.A. (Eds.), *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., and New York, NY, U.S.A., pp. 195–276.
- Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E., 2005. A New Experimental Procedure for Simulation of H₂S + CO₂ Geological Storage. Application to well cement aging. *Oil & Gas Science and Technology* 60, 193-206.
- Kulik, D., Berner, U., Curti, E., 2004. Modelling geochemical equilibrium with the GEMS-PSI code.
- Kutchko, B.G., Stranzisar, B.R., Huerta, N., Lowry, G.V., Dzombak D.A., Thaulow, N., 2009. CO₂ reaction with hydrated Class H well cement under geologic sequestration Conditions: Effects of flyash admixtures. *Environmental Science and Technology* 42, 6237–6242.

- Kutchko, B.G., Stranzisar, B.R., Dzombak D.A., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environmental Science and Technology* 41, 4787–4792.
- Lasaga, A.C., Kirkpatrick, R.J., 1981. *Kinetics of Geochemical Processes*, Rev. Mineral., vol.8, 388PP., Mineral.Socof AM., Washington D.C.
- Liteanu, E., Spiers, C.J., 2010. Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO₂. *Chemical Geology* 281, 195-210.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Moschner, G., Glasser, F.P., 2008. Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and concrete research* 38, 1–18.
- Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO₂ into carbonates reservoirs. *Chemical Geology* 265, 148–159.
- Noiriel, C., Madé, B., Gouze, P., 2007. Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture. *Water Resources Research* 43, W09406, doi:10.1029/2006WR005379.
- Oldenburg, C.M., Bryant, S.L., Nicot, J.P., 2009. Certification framework based on effective trapping for geologic carbon sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 3, 444–457.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User guide to phreeqc (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, 99-4259 pp 326
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂ water system at 5 to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. *American Journal of Sciences* 278, 179-216.
- Regnault, O., Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chemical geology* 265,113-121.
- Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffe, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. *Cement and concrete research*, 38, 1038–1048.
- Sauki, A. B., Irawan, S., 2010. Effect of Pressure and Temperature on well cement degradation by supercritical CO₂. *International Journal of Engineering & Technology*, 10, 53-61.

Scherer, G.W., Celia, M.A., Prevost, J.-H., Bachu, S., Bruant, R., Duguid, A., Fuller, R., Gasda, S.E., Radonjic, M., Vichit-Vadakan, W., 2005. Leakage of CO₂ through abandoned wells: role of corrosion in cement. In: Benson, S.M. (Ed.), carbon dioxide storage in deep geologic formations—Results from the carbon capture. Project, vol. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, London, UK, pp. 827–850.

Tai, C.Y., Chen, F.B., 1998. Polymorphism of CaCO₃ precipitated in a constant-composition environment. *AIChE Journal*, 44(8), 1790-1798.

Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, P.G., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research* 37, 1047–1058.

Villain, G., Thiery, M., Platret, G., 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermo-gravimetry, chemical analysis and gamma-densimetry. *Cement and concrete research* 37, 1182–1192.

Wigand, M., Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chemical Geology* 265, 122–133.

Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 917–936.

CHAPITRE 7

ETUDES DES PROPRIETES DE TRANSFERTS ET LEUR IMPACT SUR L'HYDRAULIQUE D'UNE FRACTURE

Nous avons pu montrer au chapitre 6 par le suivi hydrodynamique et chimique le rôle du renouvellement du fluide riche en CO₂ sur l'altération des phases constitutives des ciments. Différents cas ont été étudiés dont celui où la perméabilité de la fracture a été maintenue constante grâce à la précipitation des phases riches en silice sur la surface de la fracture.

Dans ce chapitre nous étudions le rôle du transfert de masse sur la réduction de la perméabilité.

Il a été établi que lorsque la fissure est de très faible ouverture (< 10µm), l'évolution de la fuite tend vers le colmatage de la fracture (Bachu et Bennion, 2009, Luquot et, al. In press). Dans un premier temps, il est question de vérifier ces observations à partir d'un échantillon de ciment G, fracturé avec une ouverture de 4.7µm.

La deuxième partie du chapitre s'adresse à étudier le rôle des processus réactionnels sur la croissance de la couche de formée de matériau riche en silice amorphe initialement observée et son impact sur la perméabilité de la fracture. Deux échantillons de ciment G fracturés ont été testés. Le premier nommé G1 présente une fissure de large ouverture (37µm) et le deuxième est également d'une fissure plus ou moins épaisse (29µm). La première expérience a été réalisée sur une durée de 26h et la deuxième sur une durée 5 fois plus courte (5.5h).

Les résultats de l'étude sont présentés sous forme d'article à soumettre à l' « Environmental Science and Technology (ES&T) ». Nous avons essayé de comprendre l'origine de

changement des propriétés hydrauliques. La caractérisation par la microtomographie par rayons X et des images MEB et l'examen du transfert de masse au cours des expériences ont permis de lier la réduction de la perméabilité avec la polymérisation des silicates amorphes le long de la fracture.

7.1 Expérience sur l'échantillon de ciment noté « G3 »

7.1.1 Suivi de la perméabilité de la fracture et de l'évolution hydro-chimique de la pâte

Nous avons étudié ici le cas d'une microfissure de très fine ouverture inférieure au seuil de $10\mu\text{m}$ qui établit un écoulement laminaire et permanent (Bachu et Bennion, 2009). Le test de la perméabilité de la fracture de la carotte à froid a permis de calculer l'ouverture hydraulique initiale ($a_0 = 4.7\mu\text{m}$). Nous avons constaté qu'au cours de chauffe, la différence de pression diminuait jusqu'à la stabilisation de la température. Nous avons ainsi mesuré une ouverture de $2.2\mu\text{m}$. L'injection de la saumure chargée en CO_2 a été lancée avec un débit initial de $8.2 \times 10^{-10} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette faible valeur de débit a été dictée par l'ouverture initiale pour obtenir une différentielle de pression (Δp) comprise entre 0 et 3MPa, permettant de suivre l'évolution de la perméabilité de la fissure. La pression partielle du CO_2 était de 2.2MPa. Au début de l'injection du fluide riche en CO_2 , juste après la stabilisation de la température à 60°C , le Δp correspondant est 1.2MPa indiquant une perméabilité initiale de 0.4darcy. A mesure que l'injection continue le Δp diminuait progressivement passant 1.2MPa à 0.48MPa au bout de 12h d'injection. Cette évolution traduit une augmentation de la perméabilité qui passe de 0.4darcy à 0.7darcy, pour ensuite diminuer progressivement jusqu'à la fin de l'expérience. A noter qu'au bout de 23heures d'injection, le Δp en augmentation progressive a atteint le seuil de 3MPa, qui correspond à la limite de détection du capteur. Le système automatique a réduit de 50% le débit passant de $8.2 \times 10^{-10} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $4.1 \times 10^{-10} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Une légère augmentation de la perméabilité consécutive à la variation du débit a été également observée, s'inscrivant par ailleurs dans le processus général de baisse. Ainsi, à la fin de l'expérience, la perméabilité de l'échantillon a fortement diminué (fig.7.1). L'arrêt de l'expérience a été exécuté pour éviter que le système dédouble le débit à une valeur inférieure à $1.6 \times 10^{-10} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ qui correspond à la limite d'injection des pompes.

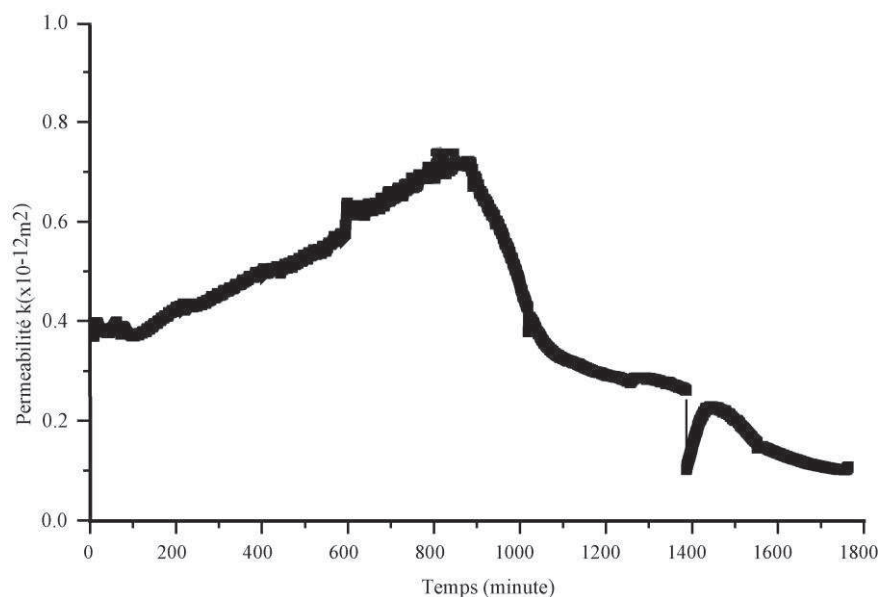


Fig. 7.1 : Suivi de la perméabilité de l'échantillon G3. Les 15 premières heures caractérisent une augmentation de la perméabilité suivie d'une diminution permanente.

L'étude chimique a été réalisée pour étudier les profils des espèces majeures (Ca, Si, Fe, Al). Nous avons constaté qu'au cours de l'expérience, la concentration de l'espèce majoritaire Ca dans l'effluent diminuait au cours de l'expérience. Les deux phases (ascendante et descendante) observées pour la perméabilité sont également visibles pour la chimie du lixiviat. Entre l'instant $t = 0$ et $t = 150$ min, $\Delta C_{Ca} > 0$. Le processus dominant au cours de cette période est la dissolution de la portlandite. Pour $t > 150$ min, $\Delta C_{Ca} < 0$, ce qui dénote un processus de précipitation dominant. La carbonatation a donc lieu durant 90% du temps de l'expérience tandis que la dissolution a eu lieu seulement pendant 8% du temps. Le profil de silicium montre une tendance vers la dissolution des CSH, malgré sa très faible concentration dans l'effluent.

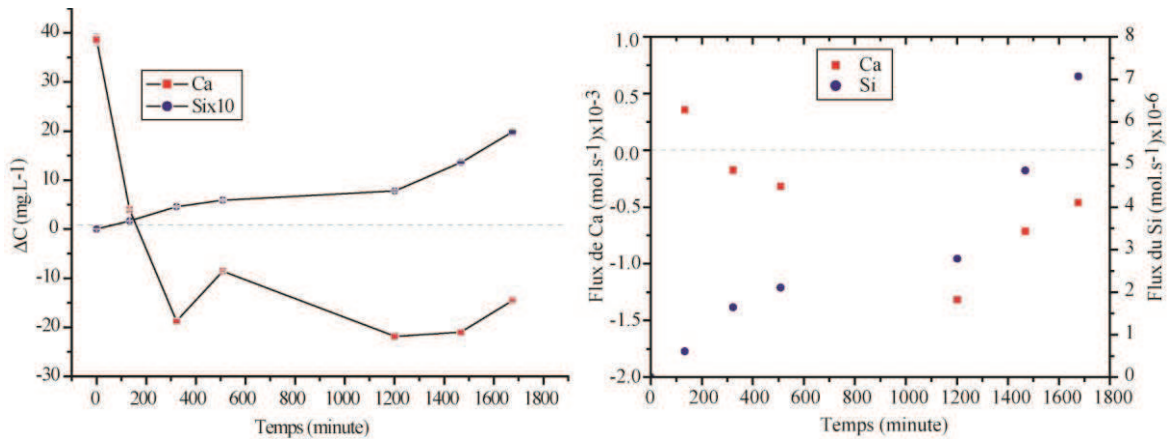


Fig. 7.2 : Evolution de la concentration et du flux de calcium et de silicium en fonction du temps d'expérience. Le flux et la concentration évoluent négativement sur 90% du temps.

L'étude des flux de transfert de Ca et Si indique effectivement la consommation de Ca par l'échantillon, dès lors que $\frac{\delta C_{Ca}}{\delta t} < 0$ sur presque la totalité de la durée de l'expérience.

7.1.2 Caractérisation chimique et microstructurale de l'échantillon.

Les observations au MEB sont présentées à la figure 7.2. On note la cristallisation de matériaux de forte densité de part et d'autre de la fracture. Ces matériaux sont présents également dans la lumière de la fracture. Nous avons décelé la distribution à l'intérieur de la fracture de matériaux faiblement dense et de couleur sombre. Un peu plus loin sur la zone adjacente à la bordure dense, les matériaux sont de couleur sombre, avec une densité relativement élevée. Les analyses MEB-EDX ont fourni la nature et la composition de chaque matériau. Les matériaux de forte densité sont fortement enrichis en calcium et correspondent à des carbonates précipités par la conversion de la portlandite. Le spectre S2 correspondant à la zone de faible densité indique un milieu appauvri en calcium et relativement enrichi en silicium. La couche sombre s'apparente au ciment non attaqué par le flux de CO₂. Cette apparence indique que portlandite n'est pas suffisamment lixiviée dans la zone de transition.

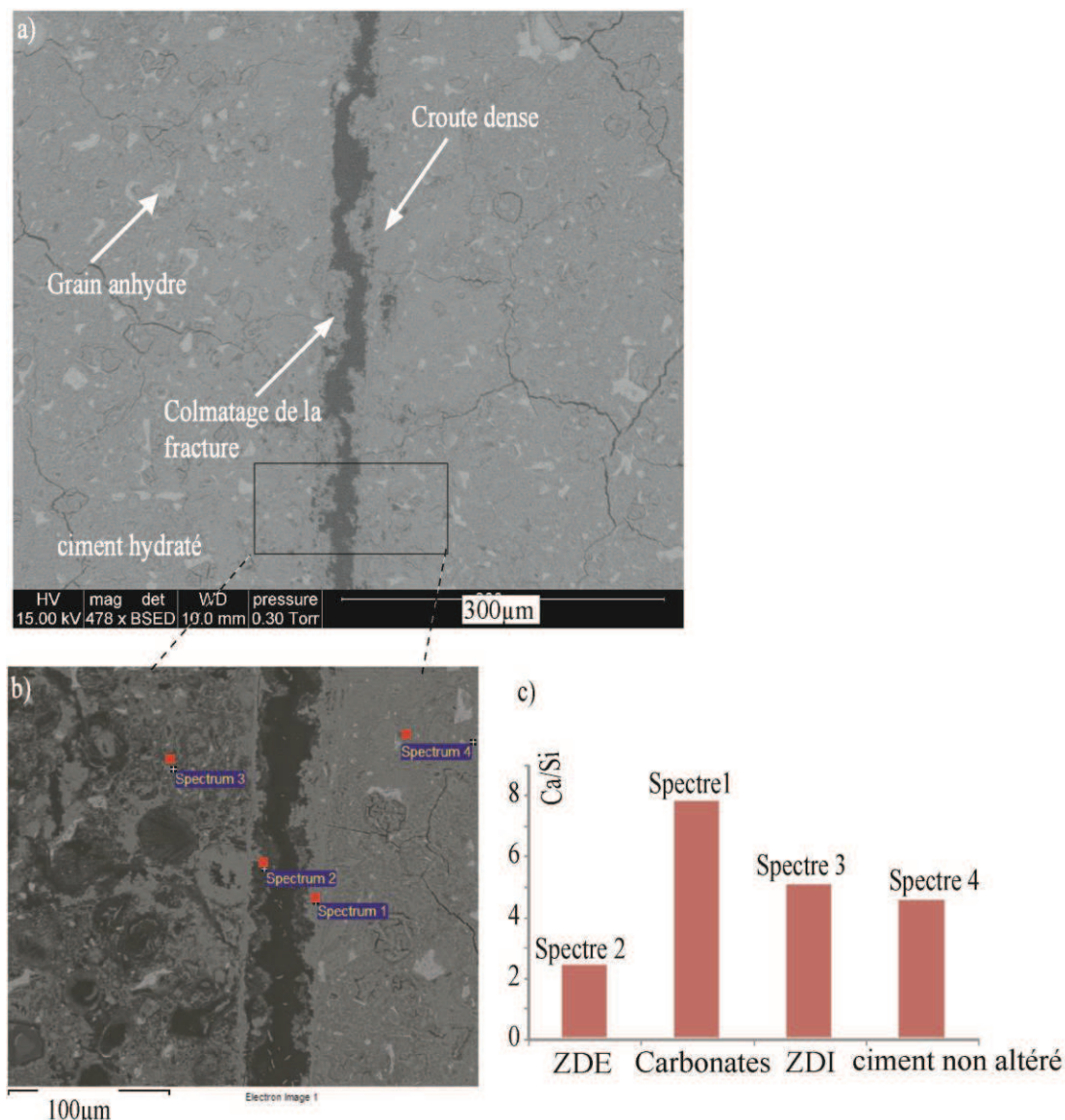


Fig.7.3 : Image MEB en mode rétrodiffusé (BSE), montrant la carbonatation et le colmatage de la fracture (a). Présentation des points de mesure EDX (b). En (c), nous représentons un histogramme indiquant la composition des zones analysées. ZDE est la zone de dissolution externe et ZDI est la zone de dissolution interne.

7.2 Expériences réalisées avec les échantillons G1 et G2.

(Article: “Mechanisms controlling the permeability of fractured well cements flowed through by CO₂-rich brines”)

Title: Mechanisms controlling the permeability of fractured well cements flowed through by CO₂-rich brines

Publication à soumettre à Environmental Science and Technology (ES&T).

Abstract

Experiments were conducted to assess the potential impact of fractured well-cement degradation on leakage rate. Permeability was monitored while CO₂-enriched reservoir-equilibrated brine was flowed at constant rate through a single fracture in a class G cement core under conditions mimicking geologic sequestration environments (temperature 60 °C, pressure 10 MPa). The results demonstrate that, at least for the conditions used in the experiment, an initial leakage in a 37 μm aperture fracture ($1.14 \times 10^{-10} \text{ m}^2$) can be self-mitigated due to the decrease of the fracture hydraulic aperture after about 15 hours. This decrease results from the development of continuous highly hydrated amorphous Si-rich alteration products at the edge of the fracture and the dense carbonation of the bulk cement that mitigate the penetration of the alteration front.

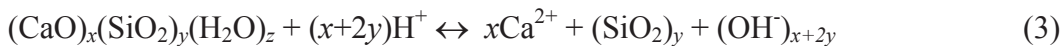
7.2.1 Introduction

Underground CO₂ sequestration often meets with public opposition mainly due to a negative perception of the controllability of the storage process. Uncompromising questions concern the risk of CO₂ leakage and its negative impact on human health, valuable resources and environment (Oldenburg et al., 2009). Wells used for the CO₂ injection and the reservoir monitoring or abandoned wells are potential hydraulic and mechanical discontinuities linking the reservoir to the surface. Usually, corrosion resistant, low viscosity portland cements known as class G cements are used. The well cementation techniques benefit from tens of years of experience in the oil industry and have proven to be reliable for both oil and gas application. However, for the application to CO₂ storage for which both highly acidic fluids are involved and long term (hundreds of years) confinement is expected, the alteration of the sealing capacity of well cement annulus has been clearly identified as an important risk of CO₂ leakage from the reservoir to others permeable layers, including aquifers, and eventually to the surface (Celia et al., 2004). Leakage pathways can

occur along the casing-cement or the cement-caprock interfaces as well as through mechanically induced fractures within the bulk cement.

Portland cement mixed with water provides cement slurry composed mainly by amorphous hydrates and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) which is the most crystallized phase. Calcium silicates hydrates (C-S-H) formed mainly of tobermorite and jennite of general formulation $(\text{CaO})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$, where $0.6 < x/y < 2$ and $1 < z < 4$. The average composition in a fully hydrated cements is $x \cong 1.7$, $y \cong 1$ and $z \cong 4$. C-S-H phase is layered structures formed by imperfect nano-crystals (≤ 1.7 nm) with complex Si-OH and Ca-OH bonds. The Ca/Si ratio ranges from 0.7 to 2.3. They form the most important amorphous hydration products of cement based materials (60 to 70 % of the fully hydrated cement paste) and control most of the properties of cement-based materials (Powers and Brownyard, 1947; Diamond et al, 1989).

Thermodynamic models show that carbonic acid-rich water (eq. 1) can dissolves most of the cement forming phases, and releases calcium that may combines with bicarbonates if present to precipitate calcium carbonates. Previous works using reactor or batch experiments, consisting of immersing samples of cement in water having compositions expected in the course of CO_2 storage and representative pressure and temperature conditions, confirmed the fast carbonation of the sample (Kutchko et al, 2007, Rimmelé et al, 2008) . All the previous studies converged toward the following cement alteration model: CO_2 -rich water or brine diffuses into the cement and dissolves the cement bearing phases, especially portlandite (eq. 2) and C-S-H (eq. 3). The dissolution of portlandite and C-S-H consumes H^+ (pH raises) and produces free Ca cations, which in turn will combine with CO_3^{2-} to form calcium carbonate (eq.4). The mass transfers can be modeled by following set of reactions:



When the water-rock ratio is low like in dead ends or diffusion dominated systems carbonation reaction (eq. 4) dominates (Liteanu and Spiers, 2010; Wigand et al, 2009).

However, for large water-rock ratio or advection dominated mass transfers the neo-formed calcite can be re-dissolved (eq. 5). In addition, the polymerization of (ortho)silicic acids ($\text{Si}(\text{OH})_4$) can take place (eq. 6) at moderate pH and low Ca/Si ratio (Tarutan, 1989). For instance, Kutchko et al. (2007) described such formation of silica-rich amorphous material at the surface of the sample immersed in a large volume of water (large water/fluid ratio). Accordingly, it has been often conjectured that the cement carbonation may decrease the cement permeability and favor the healing of micro-cracks Bachu and Bennion, 2009, Liteanu and Spiers, 2010). To the best of our knowledge, the effect of the silica-gels layer on the mass transfer properties has never been stated.

However, the geometry studied in static or dynamic batch experiments are very far from the reality of a fractures cement body in which fractures are flowed by CO_2 -rich brine coming from the reservoir. Specifically it is important to study both the control of the calcite precipitation and subsequent re-dissolution on the alteration front pervasion and the extension of the development of silica-rich amorphous material. The silica-rich amorphous material sustainability (or silica-gel) is low density, poorly cohesive materials with possible swelling properties depending on the composition of the fluid in which the polymerization occurs.

In the following, we report and discuss the results of a reactive flow through experiment in a sample of well-cement (class G Portland cement) during which both permeability and chemical effluent composition were monitored. The experiment was performed under conditions mimicking geologic sequestration environments with a temperature of 60 °C and a pressure of 10 MPa, with the objective of determining the control of the carbonation and the silica-rich amorphous material growing on permeability.

7.2.2 Material and experimental procedure

Preparation of the fractured cement samples. A cement cylinder of size 40 mm diameter and 60 mm length was prepared using a class G Portland cement (Lafarge, Le Havre production unit, France) with a water-to-cement ratio of 0.40 following the provider recommendation. The composition of cement before hydration is 64.77 wt.% CaO, 21.36 wt.% SiO_2 , 4.57 wt.% FeO, 3.56 wt.% Al_2O_3 , 2.45 wt.% SO_3 , 0.84 wt.% MgO, 0.59 wt.% P_2O_5 , more low concentration (< 0.2 wt.%) of TiO_2 , Mn_2O_3 , SrO and H_2O . The slurry was poured into a plastic, large aperture, bottle and cured for a period of four months. Hydrated

minerals formed during the curing were 50 wt.% CSH (Ca/Si = 1.65), 26 wt.% Portlandite (Ca(OH)₂), 10 wt.% Monosulfate (Ca₄Al₂O₆(SO₄).14H₂O), 6.9 wt.% Ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O), 3.8 wt.% Goethite (FeO(OH) with trace of Mn), 1.77 wt.% Hydrotalcite (Mg₄Al₂(OH)₂CO₃), 0.92 wt.% Brucite (Mg(OH)₂) and 0.19 wt.% undifferentiated Hémicarbonate. This composition was calculated using GEMS-PSI. Subsequently, two cylinders of 9 mm diameter and 18 mm length were cored in the middle of the large size sample in order to avoid any boundary effects. Then, each core was sawn into two identical halves using a slow speed diamond blade. For each of the cylinders, noted hereafter G1 and G2, the two halves were assembled using a millimeter width stripe of Duralco 4525 epoxy resin (a high grade resin that ensures stable mechanical properties up to 260°C and high resistance to aggressive inorganic chemicals) along the edges and calibrated wedges to control the gap between the two halves. This configuration mimics a smooth fracture of about 7 mm width and a quasi-homogeneous aperture. The mean mechanical aperture a_m of G1 and G2 was 37 μm and 29 μm respectively, see calculation below.

Flow-through experiment. The experiment consisted in injecting CO₂-enriched brine throughout the fracture at constant flow rate. The experiments were performed using the ICARE-1 microlab apparatus that was described in detail in Luquot and Gouze (2009). As a brief description, the experimental device consists in: 1) the motorized dual-piston pump system that produces the flow of brine, 2) the motorized piston pump containing liquid-phase CO₂ cooled at 5 °C that deliver the amount of CO₂ required to reach the targeted CO₂ partial pressure, 3) the thermalized CO₂-brine mixing system that delivers a fully homogenized CO₂-enriched brine at the targeted temperature, 4) the temperature and pressure controlled confinement cell holding the sample into silicon jacket, and 5) the system composed of servo-controlled valves and hydro-pneumatic tanks that allows a continuous control of the outlet pressure while allowing recurrent fluid sampling. In the experiments, axial and radial pressures were both maintained at 112 % of the inlet pressure using a mechanical pressure multiplier. Experiments were conducted at 60 ± 1 °C with pore pressure (back pressure) of 10 ± 0.2 MPa and flow rate $Q = 2 \pm 0.08 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ($3.33 \times 10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). These conditions were considered as realistic to reproduce average conditions of fractured well cement casing at the reservoir depth for CO₂ storage operations.

Initially the samples were saturated during 18 hours ($P = 10 \pm 1$ MPa and $T = 20^\circ\text{C}$), with cement equilibrated water at alkaline pH ($\text{pH} = 12.6 \pm 0.1$). The cement equilibrated water was injected through the fractured samples at a constant flow rate of $Q = 0.2 \pm 0.01$ mL.min⁻¹ (3.33×10^{-9} m³.s⁻¹). This cement-equilibrated water was prepared by mixing deionized water with 0.5 moles of NaCl and an excess of crushed cement for 5 weeks and filtered before use. Then the system was heated up to conducted at 60 °C and flowed with the CO₂-enriched brine. This brine is a pH = 7.5 ± 0.1, Mg-calcite-equilibrated reservoir brine of composition $C_{Ca} = 47.01 \pm 1.41$ mg.L⁻¹, $C_{Mg} = 2.57 \pm 0.12$ mg.L⁻¹, $C_{Na} = 1213 \pm 14$ mg.L⁻¹, $C_{Cl} = 1694$.mg.L⁻¹ ± 21 mg.L⁻¹ assumed representative of the reservoir prior to CO₂ injection. Then, 0.43 ± 0.01 mol.L⁻¹ (18.92 g.L⁻¹) of CO₂ was added. The resulting calculated pH (using Phreeq-C model, (Parkhurst and Appelo, 1999) and CO₂ partial pressure (P_{CO_2}) was 3.45 and 4.7 ± 0.1 MPa respectively. The flow rate of the acidic brine injection was the same for the two samples G1 and G2, $Q = 2 \pm 0.05$ mL.min⁻¹.

Permeability Measurements. The pressure drop ΔP (Pa) between the inlet and the outlet of the fractured sample was continuously recorded using a high resolution differential pressure sensor (Rosemount 3051) in order to monitor the sample permeability k (m²) during the experiment. For a planar fracture, the Hagen-Poiseuille cubic law (e.g. Zimmerman and Yeo, 2000) relates the hydraulic aperture a_h to the pressure drop ΔP by:

$$a_h = \sqrt[3]{\frac{12 \times \mu \times L \times Q}{w \times \Delta P}} \quad (7)$$

where μ is the fluid dynamic viscosity (Pa.s), L the fracture length (m), Q the volumetric flow rate (m³.s⁻¹) and w the fracture width (m). The average velocity in the fracture is $U = Q/wa_h$ (i.e. 0.13 and 0.16 m.s⁻¹ for G1 and G2 respectively) and the sample permeability (m²) is given by $k = a_h^2/12$. Accordingly, the average time of the fluid in the fracture is in the order of 0.1s. At the beginning of the experiment the permeability was 1.14×10^{-10} m² and 7.0×10^{-11} m² for G1 and G2 respectively. Assuming that the cubic law is valid, the hydraulic aperture a_h is equal to the average mechanical aperture a_m .

Fluid Chemical Analysis: Effluent was regularly sampled for chemical analysis of major ions (Ca, Si, Mg, Fe, Al) using Inductively Coupled Plasma spectroscopy (ICP/AES). This enabled us to build reaction product breakthrough curves as the function of the elapsed time during the experiment. Furthermore, the pH of the effluent was monitored immediately

after sample recovering to minimize the effect of degassing (i.e. pH increase due to CO₂ release). This measurement gives a fair evaluation of the pH variation with time but cannot be considered as a quantitative measure of the pH.

Structural Analysis of the cement: Structural and chemical changes were investigated using an environmental scanning electron microscope (ESEM) equipped with backscattered electron (BSE) detector and an energy-dispersive spectrometer (EDS). Powder X-ray diffraction (XRD) was used to identify crystallized phases. In complement, we used high resolution X-ray computed microtomography (XRMT) to investigate phase and porosity distribution into the sample after the experiment. XRMT is a three-dimensional (3D) non-invasive visualisation technique mapping the variation of X-ray attenuation within the object. The attenuation coefficient μ_{att} of a material depends on the energy of the incident X-ray beam, the chemical composition of the material (which relates closely to the atomic number Z), and the density ρ . The main variables that determine how an X-ray source will be effective for a given material are the X-ray intensity, the spectrum of the X-ray energies generated and the size of the spot. The advantages of the synchrotron source such as used here compared to other X-ray sources are high photons flux associated with a very parallel and monochromatic pencil of rays, and the possibility to select the value of energy. The XRMT data were collected using the ID19 beam line of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The samples were scanned using the white beam methodology. The image obtained through the scintillator was converted to digital data using a 2048x 2048 pixels CCD (charge coupled device) FReloN (Fast Readout Noise) camera. The pixel size was 5.06 μm .

Standard complementary analysis based on thermogravimetry techniques (TGA/TDA) and bulk chemical analyses were performed in order to improve or confirm our description of the reaction mechanisms.

7.2.3 Results

Experiment using G1 sample of duration 26 hours (1550 min) was setup to analyze the alteration processes in details, while experiment using G2 sample was run for 5.5 hours (330 min) in order to image the reaction front at the beginning of the ΔC_{Si} value stabilization.)

Permeability and fluid chemistry changes

Figure 7.4 displays permeability changes during experiment G1 and G2. We observed that the permeability remains constant all over the experiment G2 (i.e. from $0 \leq t \leq 330$ min). During experiment G1, the permeability also remains constant at the beginning of the experiment for the $0 \leq t \leq 900$ min. Then, for $t > 900$ min, permeability decreases from its initial value of ~ 150 Darcy ($1.49 \times 10^{-10} \text{ m}^2$) to reach ~ 25 Darcy ($2.41 \times 10^{-11} \text{ m}^2$) at the end of the experiment (i.e. a decrease of 85% at $t = 1550$ min).

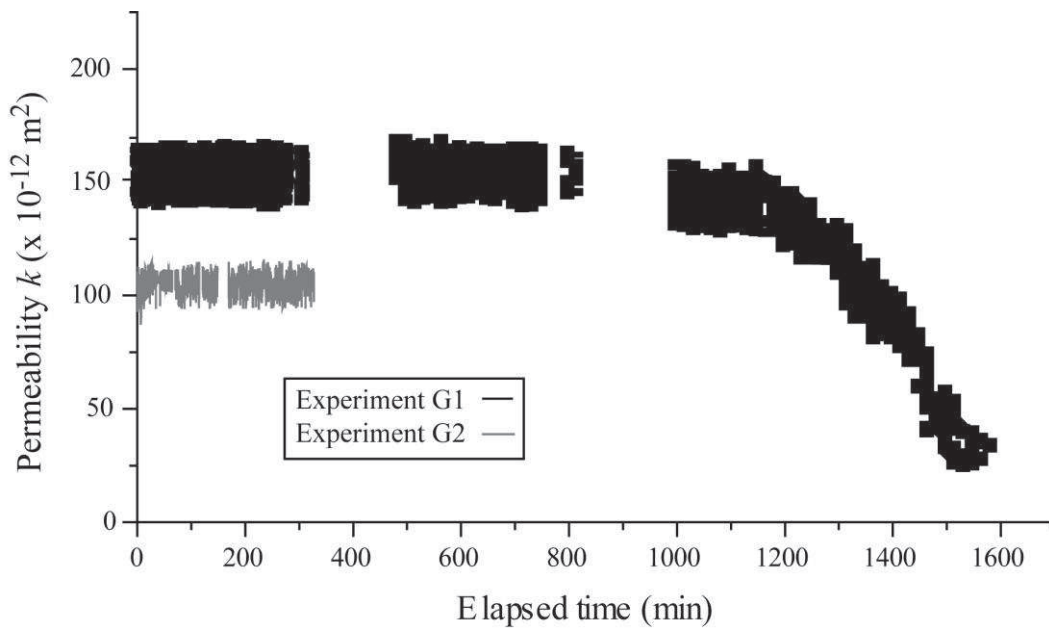


Fig.7.4: Permeability versus the elapsed for samples G1 (black) and G2 (grey).

Figure 5a displays the differential concentration value, for experiment G1, between the inlet and the outlet of the sample ΔC_i for $i = \text{Ca}$ and Si , where $\Delta C_i = C_i^{(out)} - C_i^{(in)}$. We observed large positive values of ΔC_{Ca} and ΔC_{Si} during the first 100 minutes of the experiments, then the stabilization of ΔC_{Si} for the duration of the experiment at a value of $13.24 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$, while ΔC_{Ca} values continued to decrease strongly up to $t = 330$ min. For $330 \leq t \leq 1420$ min ΔC_{Ca} decrease rate ($-\partial C_{Ca} / \partial t$) was low and almost constant at a value of $-\partial C_{Ca} / \partial t = 11.2 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Then for $t > 1420$ min the decrease rate increased by more than one order of magnitude ($-\partial C_{Ca} / \partial t \cong 14 \times 10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Note that Al and Fe concentration were below the detection limit, i.e. lower than 0.01 mg.L^{-1} and Mg

concentration was quite constant along both experiments and equal to the inlet concentration.

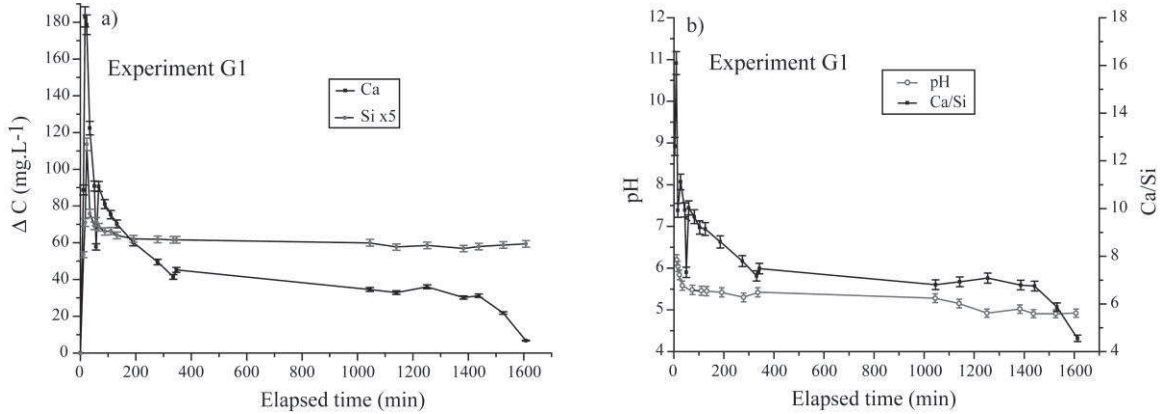


Fig.7.5: a: Differential effluent cation (Ca and Si) composition versus elapsed time ($\Delta C_i = C_i^{(out)} - C_i^{(in)}$). Positive values of ΔC_i indicate the production of cation due dissolution. b: outlet pH and Ca/Si ratio during experiment G1.

The time resolved pH and C_{Ca}/C_{Si} ratio are displayed in Figure 7.5b. We recall that the pH of the fluid entering the fracture was 3.45, while the equilibrium pH of the hydrated cement is around 12.6. The value of the outlet pH is higher than the calculated inlet pH and equal to 6.2 at the beginning of the CO₂-rich brine injection and decreases to values around 5.5 at $t = 100$ min. Then pH decreased almost linearly with time down to a value 4.8 at the end of the experiment. Comparing the pH curve with the ΔC_i curves (Figure 7.5a) it is obvious that there was an ubiquitous correlation between the pH and ΔC_{Si} . Conversely, the C_{Ca}/C_{Si} ratio curve shape was rapidly (i.e., $t > 100$ min) triggered by the value of Ca (or ΔC_{Ca}) curve because of the stationary value of Si (or ΔC_{Si}) for $t > 100$ min.

Characterization of the Alteration Patterns

The alteration fronts observed from the XCMT images of G1 and G2 are given in Figures 7.6 and 7.7). Figure 7.6 displays the fracture before and after the G1 experiment.

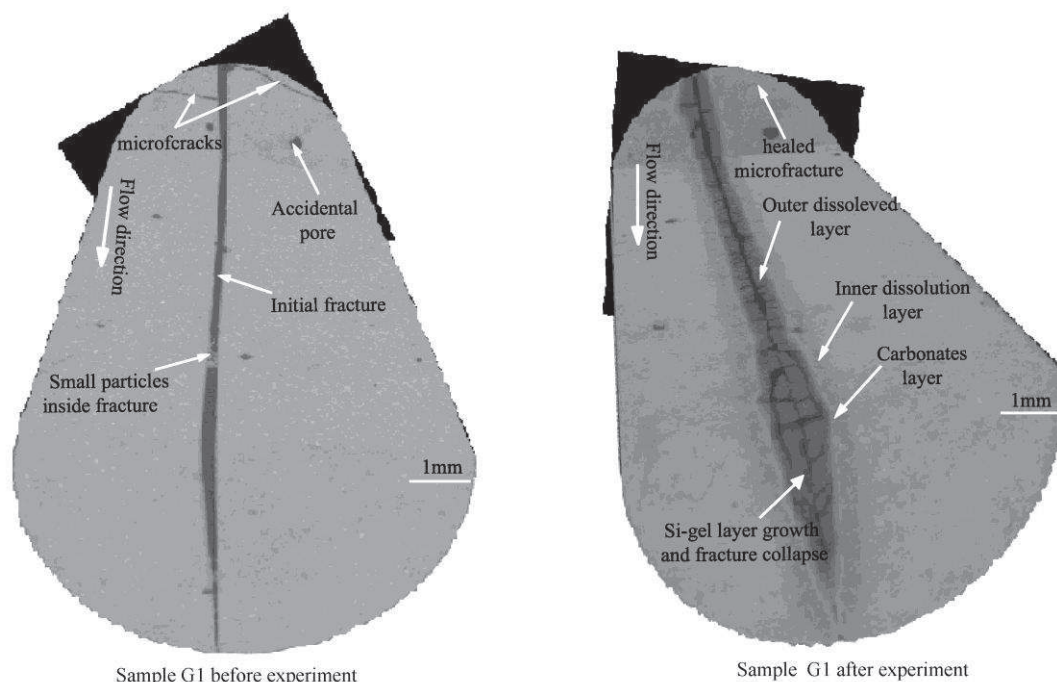
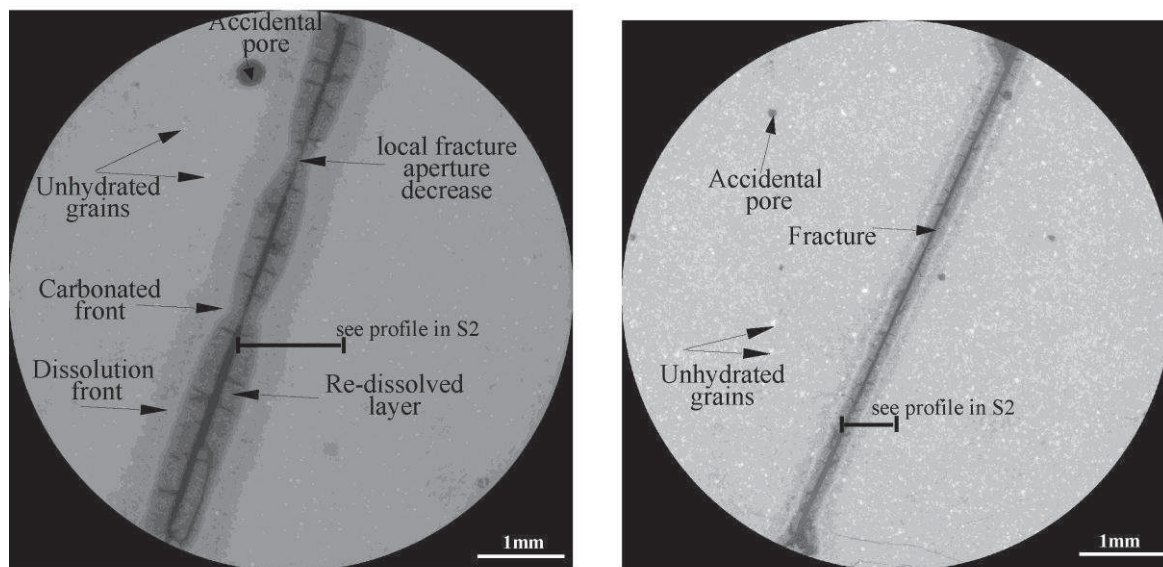


Fig .7.6: 3D XRMT images of sample G1 before (left) and after the experiment.

The thickness of the different alteration layers appears to be almost the same from the inlet to the outlet. This indicates that the CO₂-enriched brine concentration kept is reactivity capacity all along the sample length, or in other words that the partial pressure of CO₂ did not drop sufficiently along the reaction front to modify noticeably its capacity of producing the reactants (i.e. HCO₃⁻ and H⁺) in excess. Accordingly, the reactions in the vicinity of the fracture walls carried on far from equilibrium. Figure 7.7 allows comparing the alteration layer thicknesses between the two experiments. As expected the thickness of the different layers are thinner in G2 than in G1 because of the experiment duration was almost 5 times shorter for G2 than for G1. The sum of the three alteration layers was 0.85 ± 0.18 mm and 0.28 ± 0.05 mm for G1 and G2 respectively. Although the alteration layer thickness variability is high (~20%) no measurable trend along the flow path was observed as already mentioned above.



G1: Slab at $z = 13\text{mm}$

G2: Slab at $z = 15\text{mm}$

Fig.7.7: Numerical cross section in the XRMT image for sample G1 (left) at the end the experiment, ($t = 27.6\text{ h}$) and G2 (right) at $t = 5.4\text{ h}$.

The ESEM-BSE image presented in Figure 8 gives more details of the different alteration layers due to the CO_2 -enriched brine flow for G1.

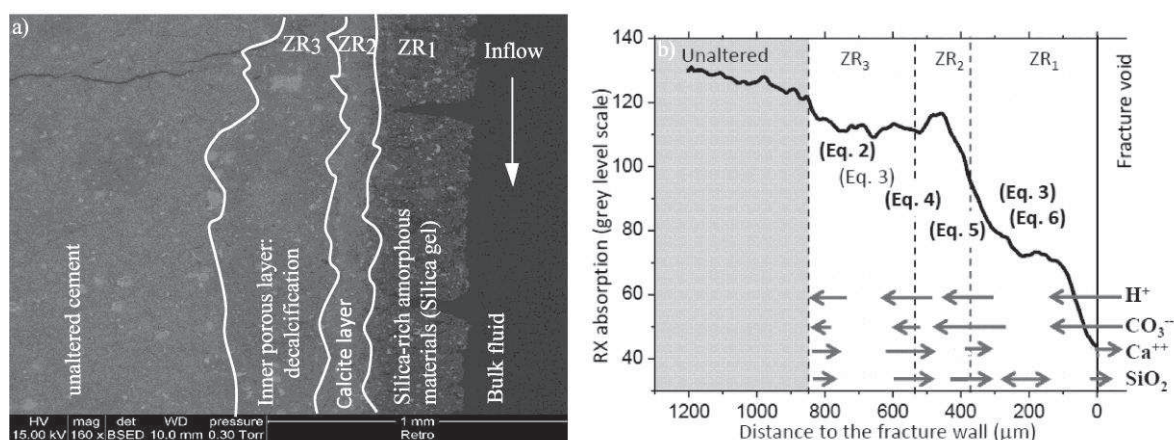


Fig.7.8: ESEM-BSE image performed on the sample G1 after the experiment ($t = 27.6\text{ h}$) showing the different alteration layers controlled by the diffusion-reaction processes inside cement materials (tested sample G1 only).

The composition of the alteration layer deduced from ESEM-EDS analysis and expressed in terms Ca/Si and Ca/C ratios are given in Figure S1. Starting from the fracture side, the first alteration layer is a highly porous layer mainly constituted by hydrated silica gel with Fe-rich zones giving the typical orange color observed by optical microscopy and very low calcium content. The cracks almost perpendicular to the fracture plane and uncorrelated

with any changes of the geometry of the other alteration layers are attributed to dehydration structures occurring after the sample is removed from the experimental setup. Accordingly, the porosity of this layer is probably even larger than that observed on the zone delimited by the cracks. The layer thickness is 0.38 ± 0.05 mm and is adjoined to a much denser, i.e. lower porosity, layer of thickness of 0.15 ± 0.02 mm enriched in calcium carbonate (DRX and thermo-gravimetric data analysis indicate that the calcium carbonate is calcite). The next observed alteration layer embedded between the dense calcium rich layer and the unaltered cement is depleted in calcium and displays higher porosity than the unaltered cement. Its thickness is 0.35 ± 0.05 mm.

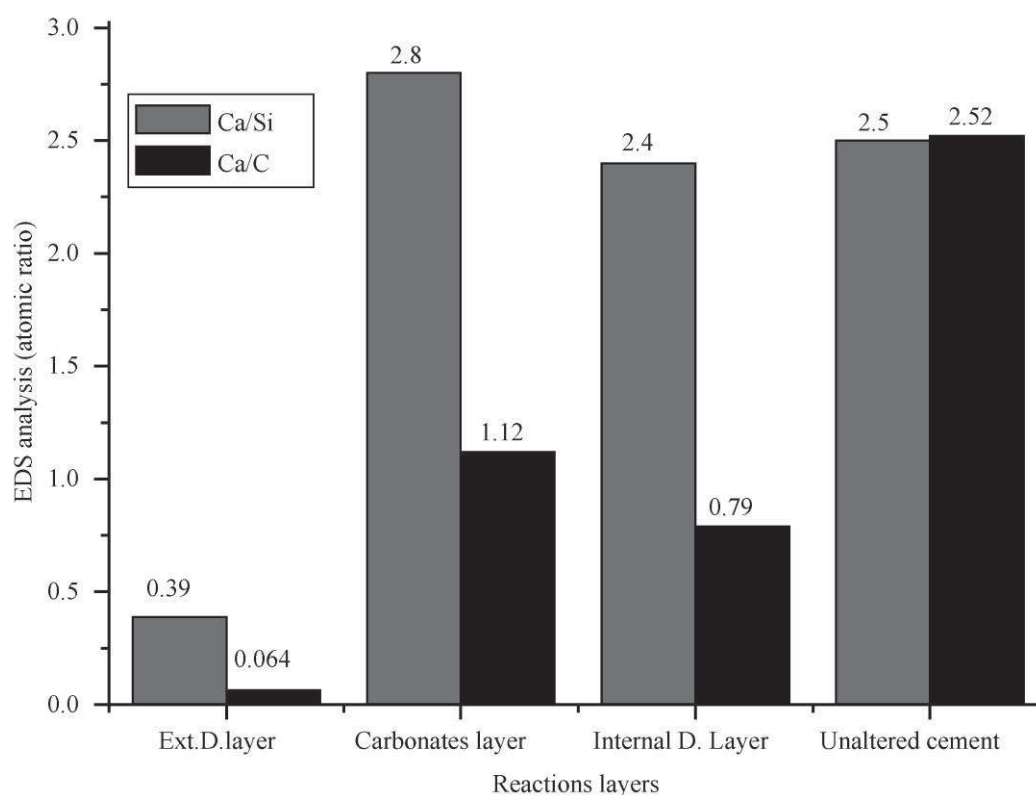


Fig S1: Synthetic results expressed in Ca/Si and Ca/C ratios of ESEM-EDS analysis performed on the unaltered cement and the different alteration layers. The outermost dissolved layer directly adjacent to the fracture surfaces characterizes low Ca/Si ratio and Ca/C ratio close to zero. This illustrates the calcium depletion of this layer by portlandite leaching and CSH advanced decalcification. This layer was easily distinguished thanks to the high resolution of backscattered electron image (BSE) and XCT. Carbonates layer is the most calcium enriched layer since Ca/Si ratio is the highest equal to 2.8 and Ca/C is close to one according to Jung et al, (2012) who reported that the carbonation zone corresponds to the area with similar Ca and C atom %. The internal dissolved layer commonly called transition layer or dissolution front was also distinguished and corresponds to a domain with Ca/Si ratio of 2.4. This value is close to the one of unaltered

cement (2.5), denoting that despite the portlandite leaching and porosity increase, minor decalcification of CSH occurred allowing the dissolution layer to retain its structural integrity. The Ca/Si ratio of 2.5 in atom % for the undisturbed cement was equal to that calculated by Jung et al. (2012).

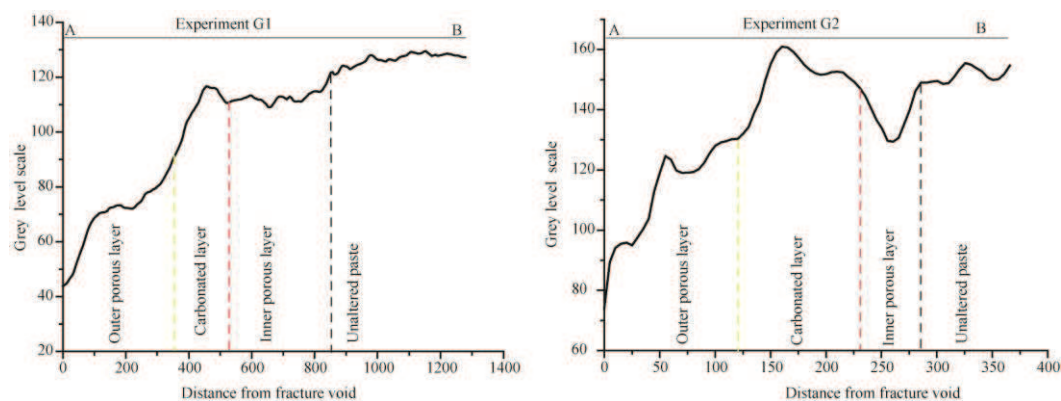


Fig.S2: Line profile showing the different reacted zones developed during CO₂ exposure on sample G1 (left) and sample G2 (right)

7.2.4 Discussion

Cement alteration and permeability changes:

During experiment G1 (figure 2), for the first 30 minutes or so, calcite precipitation was not efficient and the high concentration of Ca and Si denotes the calcium released from the C-S-H and portlandite dissolution and the silicon released by C-S-H dissolution. Then, for $30 \leq t \leq 300$ min the C_{Ca}/C_{Si} ratio decreased rapidly toward a value of 7.1 while ΔC_{Si} stayed constant denoting a decrease of the calcite dissolution rate relative to the dissolution of both portlandite and CSH. For $300 < t < 1450$ min the system appeared to be at steady state; C_{Ca}/C_{Si} is almost constant. For the last few hours C_{Ca}/C_{Si} decreased more noticeably as ΔC_{Ca} denoting an increase of the calcite precipitation or decrease of calcite re-dissolution. The steady-state of the outlet Si concentration ΔC_{Si} indicate that the precipitation of the Si-rich amorphous layer control the total Si mass balance.

A substantial result of these experiments is that permeability remained constant at the beginning of the experiment G1 during the first sixteen hours for experiment G1 (~900 min) and all over the experiment G2 (330 min). This result matches those reported by Luquot et al., in press), who performed CO₂-rich brine injection through fractured standard portland cement for comparable temperature, pressure and low rate conditions. They also

measured a constant permeability during all over the experiment (~300 min) and observed the formation of a Si-rich layer of similar thickness than the one measured here for G2. For both experiments, the constant permeability occurs while the effluent concentration changes noticeably. Moreover, no ubiquitous correlation is noted when the permeability started to decrease (from 150D to 25D) for G1. Yet, we notice a delayed correlation (~2 hours) between the permeability drop and the strong depletion of the fluid in Ca. The decrease of permeability denotes a decrease of the effective hydraulic aperture and implies a volume expansion of solid phase. However the net mass balance indicated matter removal during all the experiment. Clearly the outer alteration layer, i.e. the growing layer of silica-rich amorphous material controls the effective hydraulic aperture and therefore the permeability of the sample. During the first 900 min of the experiment, this material maintained a constant hydraulic aperture independently of bulk alteration of the sample (the same is observed for experiment G2). We conjecture an expansion of the layer for $t > 900$ min. According to eq. 7 the fracture aperture would have changed from 37 μm for $0 \leq t \leq 900$ to about 20.1 μm at the end of the experiment, i.e. a decrease of about 45.7% of the fracture volume.

The polymerization of silicic acid is strongly pH dependent. In a strongly alkaline ($\text{pH} > 9$) solution, monosilicic acid does not polymerize and the polymerization is very slow in strongly acid ($\text{pH} < 5$) solutions. The optimal range is between 6 and 8 (Tarutan, 1989) which is also the range of calcite precipitation and the outlet measured pH (figure 2b). This rationalizes the formation of the silica-gel, but does not explain the sudden drop of permeability starting at $t \cong 900$ min. Exploring the origin of this permeability decrease implies investigating the factors that could control the increase of the silica-gels production rate or the decrease of its density due to an increase of water retention. As said above, we observed that the drop of permeability started happening about a couple of hours after the Ca concentration began to decrease strongly. Both decrease with similar relative time-dependent rates. To the best of our knowledge, there isn't any published data concerning the effect of the Ca concentration on the density (ranging from 0.6 to 0.7 kg.L^{-1}) of silica-gels. However, Gaboriaud et al. (2002) measured noticeable differences in both the size of the fractal aggregate forming sol-gels and the kinetics depending on the Ca content. Also not conclusive, these results emphasize the possible correlation between the permeability and the calcium content, which is in turn controlled by the calcite dissolution. Further

experiments with different calcium content in the fluid would be necessary to explore this assumption.

Well cement integrity and leakage risk

Previous works (Kutchko et al, 2008 and references herein) showed that significant mass transfers may alter cement integrity in CO₂ storage conditions. The dynamic of formation of the complex multilayered dissolution-precipitation fronts depends on the cement quality and curing and water/cement ratio. Weak bond along cement/casing and cement/rock interfaces as well as fractures constitute the main identified pathways for CO₂ leakage. Whether the permeability of these hydraulic discontinuities will be enhanced or mitigated by the cement alteration products is a critical issue for assessing the risk of leakage.

Here we conduct experiments to assess the potential impact of fractured well-cement degradation on leakage rate that is controlled by the permeability of the fracture. The results discussed above emphasize the role of the amorphous silica-rich material that develops inside the fracture caused by C-S-H decalcification forming long silicates hydrates chains. The efficiency of this material to seal the fracture by overgrowing or swelling in the fracture was demonstrated here for standard CO₂ storage conditions. This fast and apparently sustainable mechanism seems to be efficient to mitigate the rate of CO₂ leakage through fractures initially of few tens of μm . Nevertheless, this silica gel is a loose, low density material with Young's (tensile) modulus of about 0.85 ± 0.10 GPa, and a shear modulus of about 0.50 ± 0.05 GPa, i.e. about 30 and 5 times less than the cement respectively. The question of the sustainability of the fracture sealing (i.e. its resistance to hydrodynamic erosion) in case of flow rate increase is open, and would require further experiments. The efficiency of the silica-gel in higher aperture fracture must be tested as well.

Acknowledgments

This work was supported by the MUSTANG project (European Community FP7/2007-2013 under grant agreement n°227286) and by the French Research National Agency (ANR) through the Captage et stockage du CO₂ program (project CO-LINER n°ANR-08-PCO₂-004). The authors wish to thank P. Tafforeau and E. Boller from ESRF – ID19 for their significant help in acquiring high quality X-Ray microtomography images.

HA wish to thank the Islamic development bank (ISDB) for the PhD grant allocation.

References

- Adachi T., Sakka, S., 1990. Dependence of the elastic moduli of porous silica gel prepared by the sol gel method on heat treatment. *Journal of Materials Science*, 25, 4732-4737.
- Bachu, S., Bennion, D.B., 2009. Experimental assessment of brine and/or CO₂ leakage through well cement at reservoir conditions; *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 494–501
- Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Porcherie, O., Quisel, N., Desroches, J., 2009. A solution against well cement degradation under geological storage environment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 206–216
- Carey, J.W., Svec, R., Grigg, R., Lichtner, P.C., Zhang, J., Crow, W., 2009. Wellbore integrity and CO₂-brine flow along casing-cement microannulus. *Energy procedia*, 1, 3609-3615
- Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Gurthrie Jr, G., 2007. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 75-88.
- Deremble, L., Loizzo, M., Huet, B., Lecampion, L., Quesada, D., 2001. Stability of a leakage pathway in a cemented annulus. *Energy Procedia*, 4, 5283-5290.
- Duguid, A., Scherer, G.W., 2010. Degradation of oil well cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 546–560.
- Gaboriaud, F., Nonat, A., Chaumont, D., Craievich, A., 2002. Aggregation Processes and Formation of Silico-calco-alkaline Gels under High Ionic Strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 140-149.
- Kutchko, B.G., Strazisar, B.R., Huerta, N., Lowry, G.V., Dzombak D.A., Thaulow, N., 2009. CO₂ reaction with hydrated Class H well cement under geologic sequestration Conditions: Effects of flyash admixtures. *Environmental Science and Technology*, 42, 6237–6242.
- Kutchko, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. V.; Dzombak, D. A.; Thaulow, N., 2008. Rate of CO₂ attack on hydrated Class H well cement under geologic sequestration conditions. *Environmental Science and Technology*. 42, 6237–6242. Jacquemet, N., Pironon, J., Saint

Marc, J., 2008. Mineralogical changes of well cement in various H₂S-CO₂ (brine) fluids at high pressure and high temperature, *Environmental Science and Technology* 42, 282–288

Jung, H.B., Jansik, D., Um, U., 2012. Imaging wellbore cement degradation by carbon dioxide under geologic sequestration conditions using X-ray Computed Microtomography. *Environmental Science and Technology*, dx.doi.org/10.1021/es3012707

Liteanu, E., Spiers, C.J., 2010. Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO₂. *Chemical Geology* 281, 195-210

Luquot, L., Abdoulghafour, H., Gouze, P., Hydro-dynamically controlled alteration of fractured Portland cements flowed by CO₂-rich brine. In press: *International Journal of Greenhouse Gas Control*

Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO₂ into carbonates reservoirs, *Chemical Geology* (265) 148–159

Wigand, M., Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chemical Geology*, 265, 122–133.

Zimmerman RW, Yeo IW., 2000. Fluid Flow in Rock Fractures: From the Navier-Stokes Equations to the Cubic Law. In: Faybishenko B, Witherspoon PA, Benton SM, eds. *Dynamics of Fluids in Fractured Rock*. AGU Geophys Mono 122:213-24

CHAPITRE 8

CARACTERISATION MULTI-ANALYSE DE LA VARIATION DE LA GEOMETRIE DE L'ECOULEMENT LE LONG DE LA FRACTURE ET DES PROCESSUS D'ALTERATION ASSOCIES

Title: Characterization of the alteration pathways in fractured class G cements subjected to CO₂ saturated brine.

Paper in preparation

Abstract

Wellbore integrity assessment is studied by investigating experimentally the CO₂ leakage through a tensile, rough-walled, fracture in a class G cement plug. The experiment is assumed to be representative of a mechanically damaged cement annulus of abandoned well (temperature 60°C and confining pressure 10MPa) and consisted in flowing brine with CO₂ partial pressure of 2.3 MPa through the fracture of average aperture 14 μm at constant flow rate (100 μL.min⁻¹). Results showed that the flow of CO₂-saturated brine increased noticeably the fracture aperture by intense mass removal. However, the dissolution pattern is highly heterogeneous at sample scale and displays a marked localization of the dissolution pattern in about one third of the fracture while the fracture edges and secondary fissures display healing due intense calcite precipitation. However the large permeability increase that could be expected by the high increase of the sample porosity is mitigated by a localized accumulation of a somehow small volume low density Si-rich amorphous material. Whether this localized aperture reduction may be perennial while the cement alteration continue to increase is questionable, but the results emphasize that the decrease of the flow rate while aperture increases would make the system evolving toward lower values of the Péclet number that would promote calcite precipitation in the fracture void and eventually decreases the

permeability. Finally, we measured an enrichment of Ca within the amorphous Si-rich layer indicating that this highly hydrated material (SiO₂ polymers) may adsorb cations and could act as mitigating pollutant leakage from the storage reservoir.

8.1 Introduction

In many porous media with low matrix permeability, such as indurated carbonate, claystones and cement paste, predominant fluid flow takes place in the fracture network (Zimmerman et al., 1996, Detwiler and Rajaram, 2000). Fractures control the mechanical properties and mass transfers in many environment of significant importance including petroleum, geothermal, water supply, waste disposal and engineered structures. Numerous studies were carried out to investigate the physics of (reactive) flow through fractures (e.g., Adler and Thovert, 2000; Gouze et al., 2003; Detwiler et al., 2003; Szymczak and Ladd 2004) showing that dissolution and precipitation processes may strongly and irreversibly affect their hydrodynamic properties. Fractures are recognized as the main potential source of confinement failure of CO₂ geological storage reservoirs (Nelson., 1985, Grant et al., 1982,). In such situations, fluid may flows through fractures in the caprock and the well cement annulus. Oil cement usually used to seal cased wellbore to isolate the targeted reservoir from the overlaying geological layers. Technologies for installing cement annulus at depth (usually ranging from 1 to 2 km in the case of CO₂ storage) inherits from decades of experiences, but it still a challenging task due to the large variability of the natural environments and the few possibilities of verification. Structural defects such as micro-cracks and fractures may develop during the cement emplacement or may be induced by tectonic, thermal stresses and over pressure events that may occurs during the CO₂ injection. Any flow of fluid in disequilibrium with the cement-forming minerals may be the source of fracture properties changes. Because Portland cements are strongly alkaline materials and CO₂ storage fluids are acidic, such situation is highly probable.

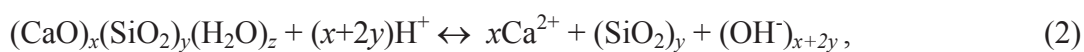
Most of the cement bearing minerals may be rapidly dissolved once the fluid contains dissolves CO₂ (Johnson et al, 2003). Conversely, the induced high chemical gradients may favor the precipitation of carbonates and high Si-content amorphous phases. The cumulative effect of these mass transfers by dissolution and precipitation on the fracture permeability

depends on several parameters including the flow rate, the fluid composition, and the cement type and curing conditions (Deremble et al, 2011).

Previous studies shows that fracture healing due to carbonate precipitation occurs if the fluid is static of situation were mass transfers by diffusion dominate (Bachu and Bennion 2009; Wigand et al., 2009). Studies conducted by Kutchko et al., 2007, Barlet-Gouédard et al., 2009 showed that the so called protective layer, resulting from CO₂ reduction to carbonates, causes decrease of permeability and porosity. Observations conducted by Carey et al., (2007) on cement exposed to CO₂ rich brine for 30 years, cored from a well in Texas, US, support these previous analyses. However, the situation in which the cement is in contact with a static volume of CO₂-rich fluid is not representative of those required to be explored for CO₂-storage leakage risk assessment. Here we assume the presence of a sustained flow of CO₂-rich fluid, induced by a pressure gradient between the reservoir and the conductive layer overlaying the caprock. In this case previous studies indicate that dissolution mechanisms may dominate (Onan, 1984, Scherer et al, 2005, Nelson, 2006).

Thermodynamic models show that carbonic acid-rich water (eq. 1) can dissolve the two main cement forming phases: the calcium silicates hydrates (C-S-H) formed mainly of tobermorite and jennite of general formulation (CaO)_x(SiO₂)_y(H₂O)_z, where 0.6 < x/y < 2 and 1 < z < 4 and the portlandite (Ca(OH)₂) which is the most crystallized phase. These two mineral phases represent about 50 w% and 26 w% respectively in the Class G cement that is usually used for well casing cementing. C-S-H are layered structures formed by imperfect nano-crystals (≤ 1.7 nm) with complex Si-OH and Ca-OH bonds and control most of the properties of cement-based materials. Class G cement are low Al-content cements that contains also about 10 w% of monosulfates (Ca₄Al₂O₆(SO₄) • 14H₂O), 7 w% ettringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂•26H₂O), 4 w% goethite (FeO(OH) with trace of Mn) as well as low fractions of hydrocalcite (Mg₄Al₂(OH)₂CO), brucite (Mg(OH)₂), hydrogarnet (Ca₃Al_{1.2}Fe_{0.8}(SiO₄)(OH)₈) and undifferentiated hemicarbonate.

The dissolution of the C-S-H (eq. 2) and portlandite (eq. 3) releases calcium that may combine with bicarbonates if present to precipitate calcium carbonates (eq.4). The reactions write:



For diffusion dominated systems carbonation reaction (eq. 4) dominates (Liteanu and Spiers, 2010; Wigand et al, 2009). However, for advection dominated mass transfers the neo-formed calcite can be re-dissolved:



In addition, the polymerization of (ortho)silicic acids ($\text{Si}(\text{OH})_4$) can take place at moderate pH and low Ca/Si ratio (Tarutan, 1989) following the generic reaction



For instance, Kutchko et al. (2007) described such formation of silica-rich amorphous material at the surface of the sample immersed in a large volume of water (large water/fluid ratio) and conjectured that the cement carbonation and the formation of Si-rich layer may decrease the cement permeability and favor the healing of micro-cracks. Conversely, Leemann et al, (2011) discussed the evolution of interfaces developed between reactive fluid (waste water + CO_2) and concrete materials. They observed that the outer layer corresponding to portlandite and C-S-H depleted area with high porosity (up to 55%) seems to lose its structure integrity and mechanical resistance while carbonated layer resistance was enhanced due to the high density of formed calcite versus portlandite (respectively 2.7 and 2.23g/cm³).

In this study we present a percolation experiment conducted under confining pressure and flow rate conditions corresponding to CO_2 underground storage. Fracture aperture changes and permeability evolution were measured to evaluate the possible evolution of the leakage rate triggered by the cement alteration. A thorough analysis of the fracture geometry and alteration layer structures was achieved using high resolution X-Ray microtomography.

8.2 Experimental method

8.2.1 Experimental conditions

The experiment was conducted on class G cylindrical cement plug of 9 mm diameter and 18 mm length (L). This size was chosen to allow full-body 4.9 μm resolution, 2024^3 voxels X-Ray micro-tomography images (see Noiriél et al, 2007 for details). The sample was cored from a cement block of larger size ($\sim 5^3 \text{ cm}^3$) cured at ambient temperature inside a PVC mold for four months. The cement slurry was prepared according to API recommendation using fresh water, with a water/cement ratio (w/c) of 0.44 cured under ordinary temperature. After

mixing, the slurry was degassed under vacuum before being poured in the mold. Before mixing with water the cement powder contained three main phases with the typical composition of class G cement: 55.4% Alite (Ca_3SiO_5), 26% Belite (Ca_2SiO_4), 13.5% ferrite ($\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), as well as minor phases of tricalcium aluminate (ortho-aluminate: 0.9%, cubic-aluminate: 0.1%) and semi-hydrates and gypsum (2.4%). Based on cement hydration simulations using GEMS (CEMDATA07), the major species of the hydrated cement are : 50% CSH, 26% portlandite and 10.3% of monosulfate, 7.3% Al-Ettringite, 3.8% goethite, 1.76% OH-hydrotalcite, 0.2% hémicarbonate.

The cylindrical sample (core) was fractured along its main axis using a method similar to a Brazilian test, producing a mode I (or tensile) rough-walled fracture (Jaeger and Hoskins, 1966). The core halves of the cylinder were assembled using a high mechanical properties, temperature and chemicals resistant epoxy resin in order to produce a cohesive fractured sample mimicking a portion of a larger size natural fracture. Before being installed in the confinement cell, the sample was positioned in between titanium flow-diffusers in a high grade silicon fitting tube. Axial and radial stresses, applying on the silicon tube and the inlet and outlet diffusers respectively, were applied to mimic the overburden pressure. All along the experiment the confining pressure was set to 112% of the inlet fluid injection pressure using a mechanical pressure multiplier (details of the device can be found in Luquot and Gouze, 2009). The experimental apparatus allows reproducing CO_2 injection conditions over a large range of temperature ($T \leq 200^\circ\text{C}$) and pressure ($P \leq 20\text{MPa}$). In this study the apparatus was used to simulate CO_2 -saturated brine leakage through well casing annulus cement or a well cement plug. Accordingly, the experiment was carried out at 60°C and 10 MPa of total pressure simulating the expected conditions at the caprock of a geological reservoir. The injected fluid in thermodynamic equilibrium with calcite mimicking that expected in a limestone storage reservoir was synthesized by adding 0.5 mole of sodium chloride 5×10^{-3} mole of calcium chloride in one liter of deionized water. The resulting pH was 7.8 after three days of equilibrium with atmospheric conditions.

The first step of the experiment consist in flowing the sample with a cement-equilibrated water (pH = 12.75) for about 18h during which the pressure drop ΔP between the inlet and the outlet of the sample was measured for different flow rates Q . The value of Q is controlled by a dual piston pump equipped with displacement encoders allowing a resolution $< 10^{-5}$ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. The hydraulic aperture a_h was calculated using the cubic law approximation (e.g. de Marsily, 1986):

$$a_h = \sqrt[3]{\frac{12\mu Q}{w\nabla P}} \quad (7)$$

where μ (Pa.s) is the dynamic viscosity of the brine, w (m) is the width of the fracture and the pressure gradient $\nabla P = \Delta P / L$, with ΔP in Pa unit. For this geometry the permeability $k = a_h^2 / 12$. The initial hydraulic aperture $a_h^{(0)}$ and permeability $k^{(0)}$ of the studied sample were $12.8 \mu\text{m}$ and $1.37 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ respectively.

Then the reservoir equilibrated brine was injected and the fluid and sample heated. When the targeted temperature is attained liquid CO_2 is added to the brine (using a computer controlled piston pump) and time is referenced at $t = 0$. The flow rate was set to $10^{-4} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1.66 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$).

During the experiment duration (100 hours), permeability was monitored and the effluent brine was sampled recurrently for analysis. The concentration of Ca, Si, Fe, Al and Mg, was measured by ICP-AES. Fracture volume changes can be studied from the mass balance between inlet and outlet fluid. The volume of dissolved material V_{rock} corresponds to the volume of recorded species (mainly Ca and Si) derived from altered phases.

$$\Delta V_{\text{rock}} = (v_{\text{calcite}} + v_{\text{portlandite}} + v_{\text{CSH}}) \int_{t=0}^t (\Delta n_{\text{Ca}}) dt + v_{\text{CSH}} \int (\Delta n_{\text{Si}}) dt \quad (8)$$

where v_i is specie i molar volume: $3.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ for calcite, $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ for portlandite and $8.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ for CSH and $\Delta n_i = \Delta C_i \times Q \times t = ([C_i]_{\text{outlet}} - [C_i]_{\text{inlet}}) \times Q \times t$.

8.2.2 3D X-ray microtomography (XRMT) data acquisition

Prior and after CO_2 rich brine exposure on the fractured sample, structural morphology of the sample was investigated using the X-ray computed microtomography (XRMT). XRMT imaging techniques with resolution ranging from 5 to 20 μm were used on cement materials for to studying the neat cement paste microstructure (Gallucci et al., 2007) as well as for describing cement alteration (Burlion et al., 2005; Yalcinkaya et al., 2011; Jung et al., 2012; Luquot et al, (in press). Here we used higher resolution imaging (pixel size 4.9 μm) more adapted to tackle the geometry of alteration layers of few hundreds of μm .

XRMT images were obtained at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) using ID19 beam line. An intense, parallel monochromatic X-ray beam passes through the sample placed on rotational bench. The transmitted X-ray is converted to visible light by a scintillator and registered on a CCD camera as a 2D image (called projection) made

of 2048×2048 pixels of size $4.9 \times 4.9 \mu\text{m}$. The absorption value is coded as a 16-bits real number. Contrast obtained on the 2D projections results from the difference in X-ray absorption by the sample. For a given energy of the incident X-ray beam (here 40 keV), the attenuation depends on the chemical composition of the rock, specifically the atomic number of its components and their mass fraction per volume (i.e. the density). In mono-crystalline material XRMT images yield the distribution of densities in the rock, or in other words, 3D porosity maps. Cements are multi-mineral material, however, the alteration process investigated are largely characterized by the changes in porosity. As it will be demonstrated below XRMT is an efficient tool for differentiating the alteration layers, which can be further chemically typified by other techniques (section 8.2.3). A set of 2000 projections at increasing angle from 0 to 180 degrees was acquired. The 3D reconstruction of the volume, featuring the 3D X-ray absorption mapping of the sample, is obtained from the set of the 2D projections using a specific algorithm. The 16-bits real values are converted to 6-bits grey levels (i.e. values ranging from 0 to 511). A set of processing was used for improving the image contrast. The details of the data processing can be found in Gouze et al. (2003) and Noirel et al. (2007). Further processing was done using AVISO 6.2 software for data visualization

8.2.3 SEM observations and Raman spectroscopy analysis

SEM observations allow characterizing structure and texture of the cement samples before and after experiment (Barlet-Gouedard et al, 2007, 2009; Rimmelé et al, 2008; Kutchko et al, 2007, 2009). Alteration zones from the fracture light to the cement matrix could be investigated by backscattered images (BSE) and secondary electrons (SE).

SEM profile analysis coupled with Raman spectroscopy measurements enable to study reaction fronts and calcium carbonates identification in each of reactive areas. Raman spectra and SEM profiles were acquired on thin section using respectively (LabRam ARAMIS device and FEI Quanta 200 instrument). After CT images acquisition, sample was sawed longitudinally and perpendicular to the fracture plates. Thin section was then prepared for the purpose of structure and phase composition analysis from the fracture plane to the inner cement. We obtained the SEM profile by scanning a depth of 3.5 mm from the fracture plane to the grey cement materials. Two resolutions were used. Low resolution (step size of $115\mu\text{m}$) consisting of coarse analysis of calcium distribution. High spatial resolution (step size of $14\mu\text{m}$) was used to tackle the structure heterogeneities and chemical changes. Only calcium

was investigated as it is the most informative of the magnitude of the cement alteration by acidic fluid (Duguid and Scherer 2010).

Raman profile was obtained by varying the Raman spot from the fracture to the inner material, scanning 3.5mm depth with fine resolution of $2\mu\text{m}$ integrated on $4\mu\text{m}$. The analysis recovers all the altered zones and sound cement. About a thousand spectra were recorded. Numerical analysis was done using a specifically developed MatLab™ application allowing searching automatically the signals and the position of calcite spectrum along the profile assuming a level of uncertainties in the peak location and amplitude.

8.3 Results and discussion

8.3.1 Fracture aperture and cement alteration

The flow of CO_2 enriched brine through the fracture walls leads to dissolution of the fracture surface and displacement of the reactive front towards inner materials. The hydraulic aperture a_h changes induced by the cement alteration are given in Fig. 1. The value of $a_h(t)$ increased from the beginning of CO_2 -sample percolation and lasted 20 h. Accordingly, the permeability increased from $16.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ to $24.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, i.e. an increase of about 44 % with respect to the initial permeability. From $t = 20$ h to the end of experiment, we observed a quasi-stationary value of the fracture aperture and the permeability.

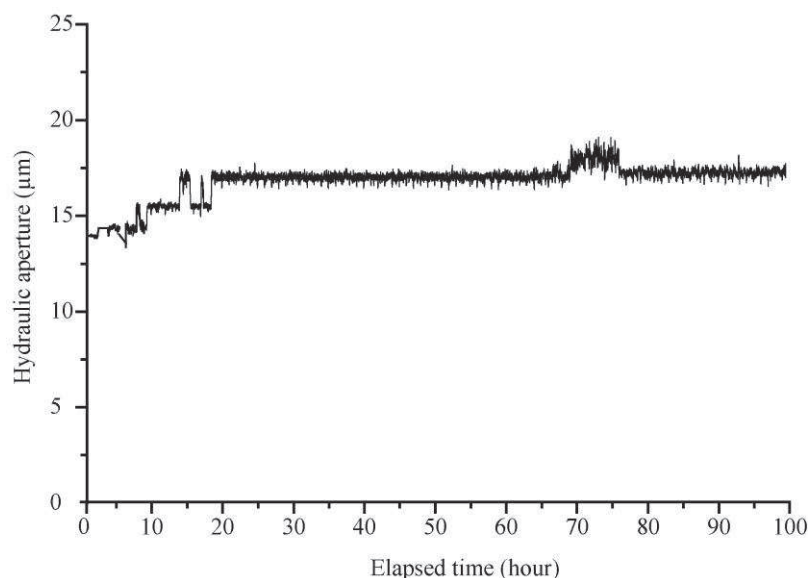


Fig.8.1: Hydraulic apertures versus elapsed time.

Calcium profile (Fig 2a) displays a swift increase of concentration, during the first ten hours of CO₂ exposure, then decreases rapidly until $t = 20$ h and subsequently slowly until the end of the experiment. The differential concentration $\Delta C_i = [C_i]_{outlet} - [C_i]_{inlet}$ is positive for Ca and Si (Fig. 2a) as well as for Al and Fe (Fig. 2b) denoting a loss of mass in the system. The value of ΔC_{Ca} and to a lower extent ΔC_{Si} are higher as well as the ratio $\Delta C_{Ca} / \Delta C_{Si}$ ($\Delta C_{Ca} / \Delta C_{Si} \cong 16$) are significantly higher during the first 20 h than later on during the experiment. This corresponds to the dissolution of the portlandite and to a lesser extent C-S-H in the vicinity of fracture wall with probably little calcite precipitation. This important loss of mass can explain the increase of permeability observed for $t < 20$ h (Fig. 1). For $t < 20$ h the values of ΔC_{Ca} and ΔC_{Si} decrease as well as the ratio $\Delta C_{Ca} / \Delta C_{Si}$ that drops from about 16 to 11. This decrease corresponds to the increasing consumption of Ca for forming Calcite. The positive values of Al and Fe (Fig. 2b) denotes a weak dissolution of Al and Fe bearing phases, i.e. ettringite, hydrogarnet and goethite. The concentration of Mg was below the detection limit indicating that the Mg bearing phases (i.e. hydrocalcite and brucite) were not dissolved or that if dissolved the Mg was integrated in the calcite precipitation formula.

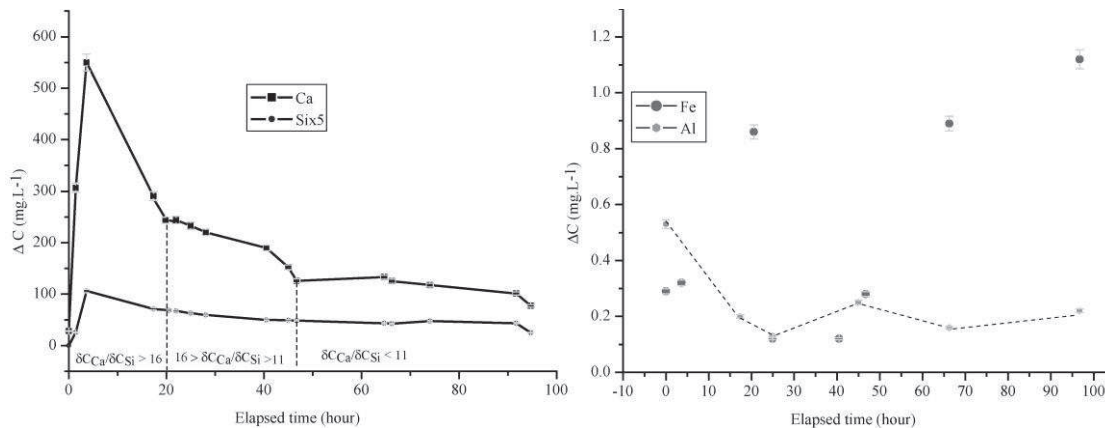


Fig. 8.2: Differential cation concentration $\Delta C_i = [C_i]_{outlet} - [C_i]_{inlet}$ versus elapsed time.

8.3.2 Sample scale fracture alteration pattern

Figure 3 display cross sections perpendicular to the fracture plane corresponding to the initial state (before CO₂-rich brine exposure). For $z > 250 \mu\text{m}$, the fracture walls exhibit

irregularities and some fluctuation of the aperture are visible, but at first order the fracture appears planar with constant aperture. A fissure almost perpendicular to main fracture in the direction of the flow (z) is easily identifiable in Figure 3a-c. This fissure collapses at $z \cong 12.5$ mm and therefore is not visible at the outlet side ($z = 15.3$ mm). A large gap of depth $\cong 250$ μm positioned at the crossing between the main fracture and z -direction fissure is visible in Fig. 3a. This gap corresponds to a piece of cement detached during the fracturing and is likely to focus the inlet flow. Moreover, another dead-end fissure crossing only one half of the sample and perpendicular to flow direction was detected at $z \cong 5$ mm (Figure 3 bottom).

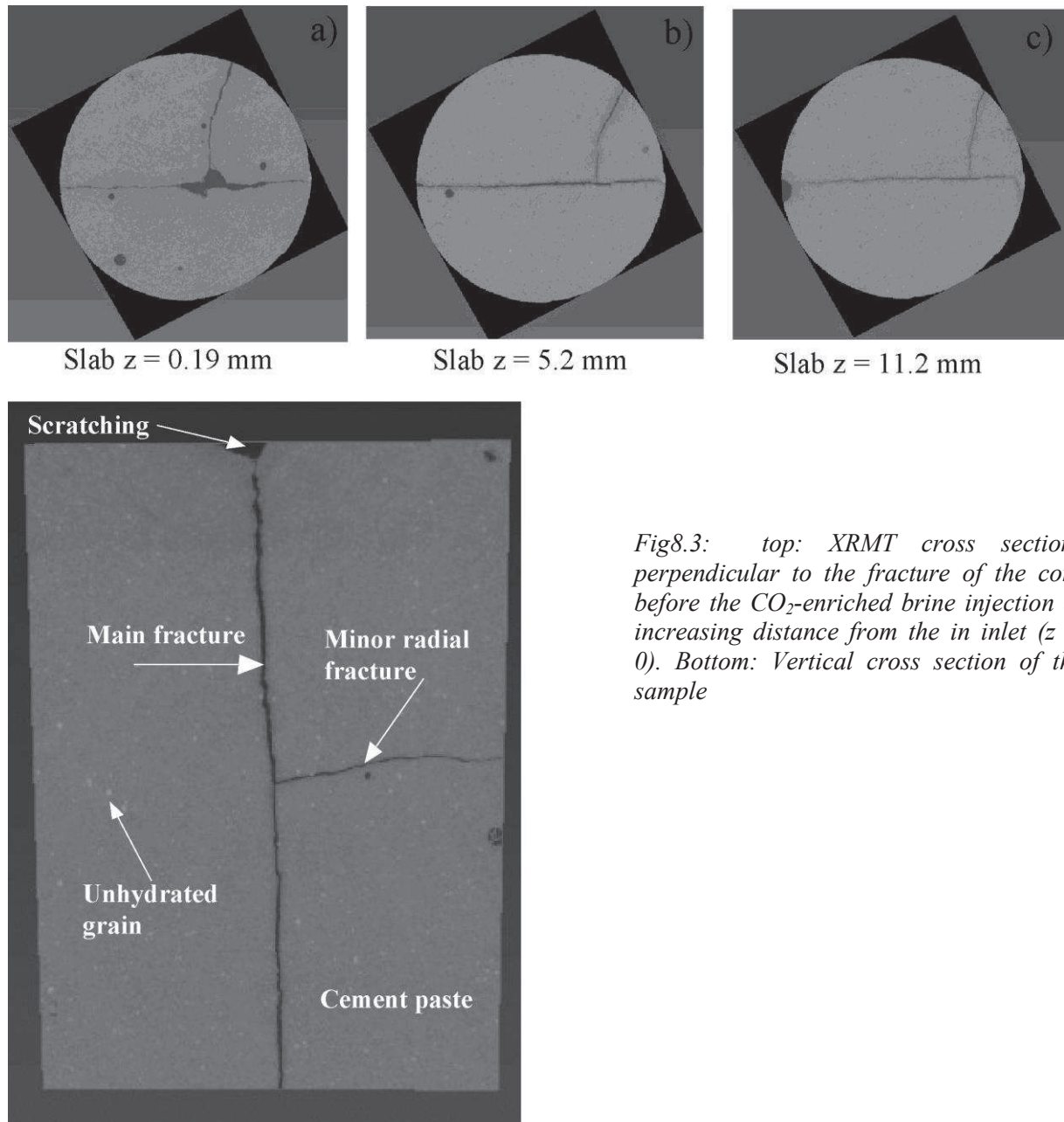


Fig8.3: top: XRTM cross sections perpendicular to the fracture of the core before the CO_2 -enriched brine injection at increasing distance from the inlet ($z = 0$). Bottom: Vertical cross section of the sample

Figures 4 to 7 display different views (XRMT cross sections and 3D representations) performed at the end of the experiment. We observe highly heterogeneous dissolution pattern, both in the fracture plane and along the fracture.

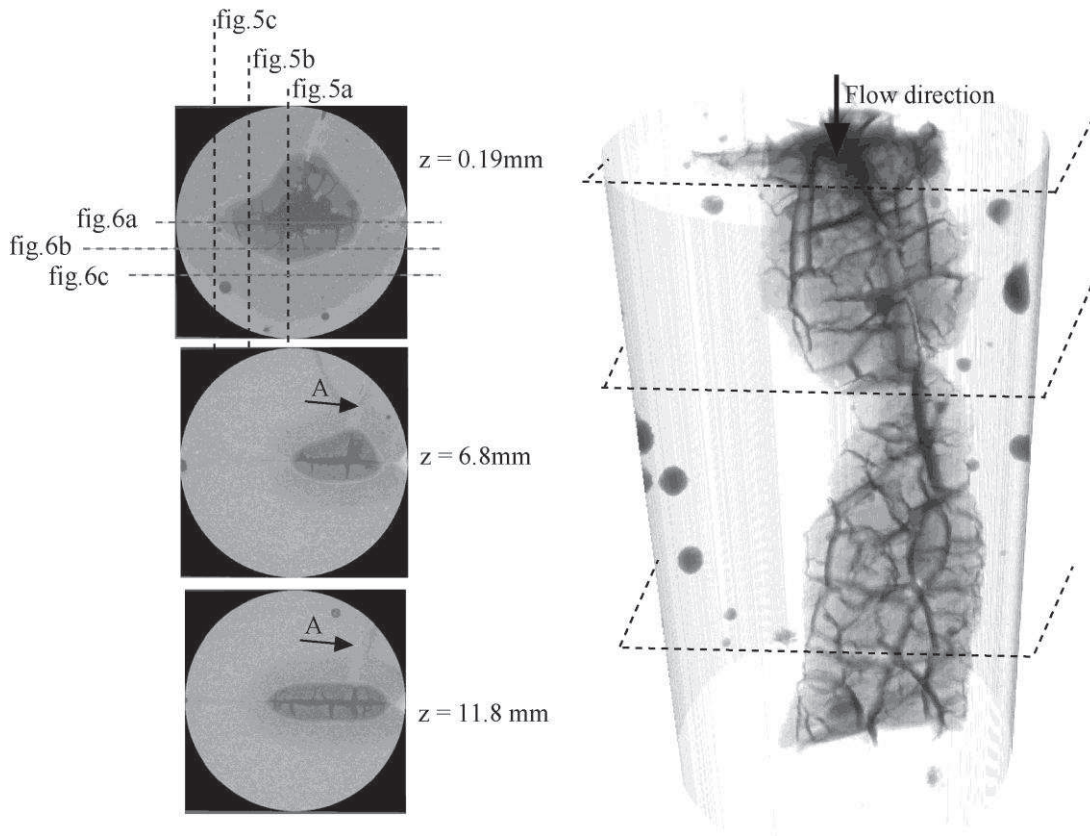


Fig.8.4: left: XRMT cross sections perpendicular to the fracture of the core after the CO₂-enriched brine injection at increasing distance from the inlet ($z = 0$). Right: 3D view of the fractured sampled. The XRMT data have been segmented in order to show the voids and the amorphous silica material filling the fracture. The arrow noted A healed microfracture.

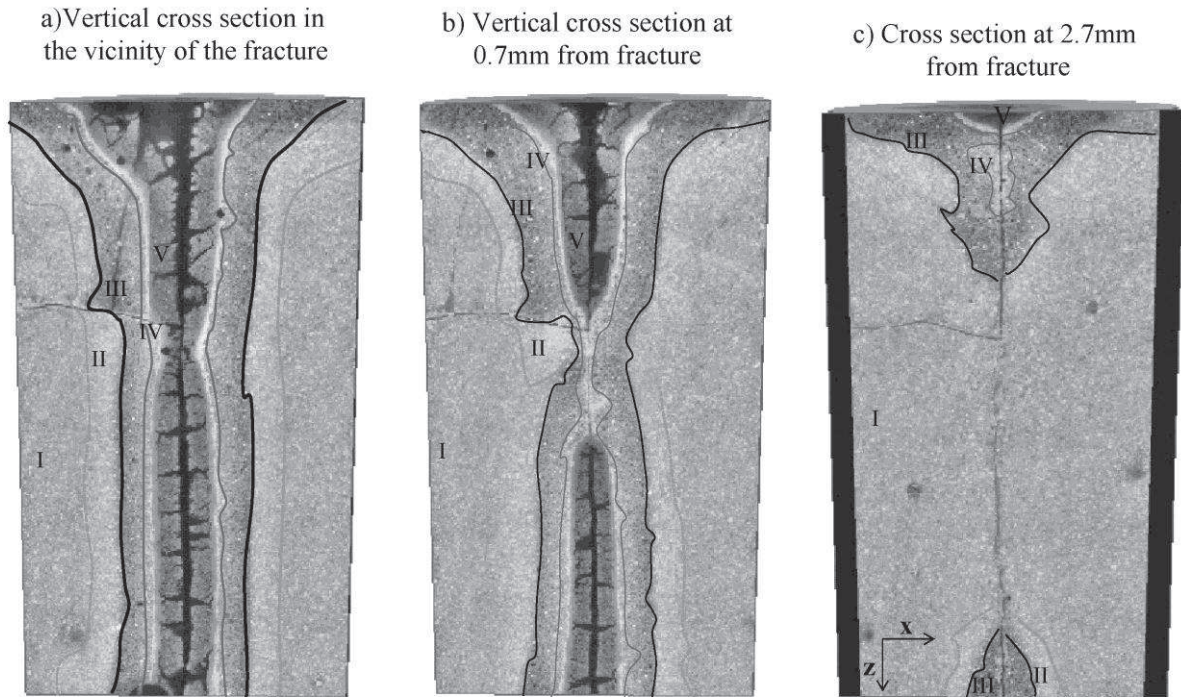


Fig.8.5: Axial cross section of the sample perpendicular to the initial fracture plane at different positions indicated in figure 4, displaying the alteration regions I to IV.

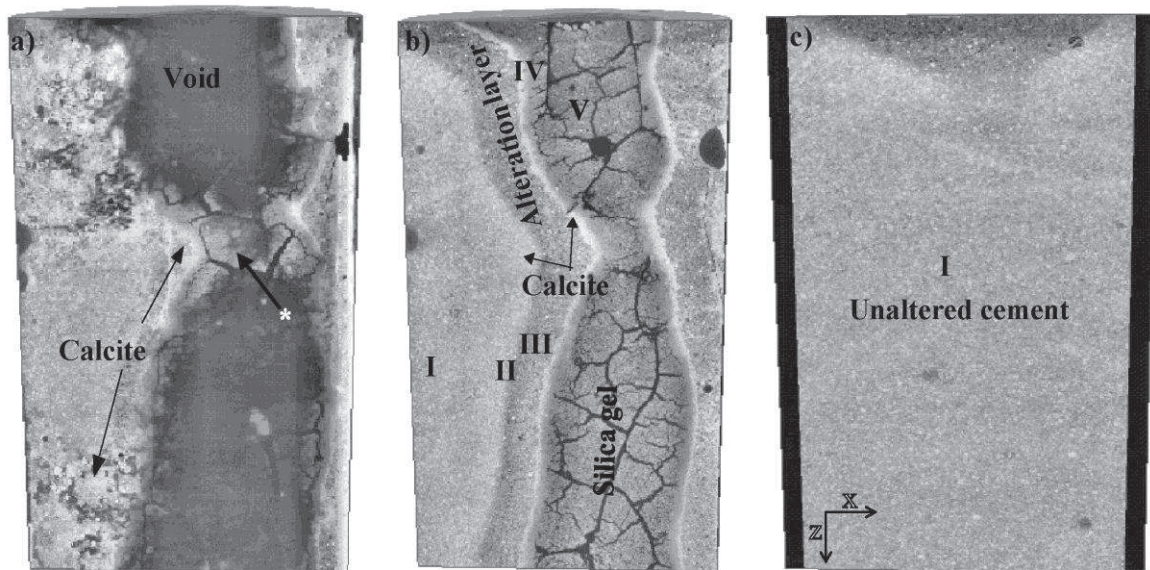


Fig.8.6. Axial cross section of the sample parallel to the initial fracture plane at different positions indicated in figure 4. The bridge formed by the accumulation of amorphous silica-rich material is visible in the section 6a which is positioned along the initial fracture plane.

The main features are: (i) a noticeable enlargement of the fracture in the vicinity of the inlet, (ii) a localization of the alteration more or less along the axis of the cylinder, i.e. a strong localization in the middle of the former fracture plan while the edges appears to be sealed by

carbonates, and (iii) the formation of a low aperture zone at about 5 mm from the inlet, i.e. localized in the vicinity of the dead-end fissure perpendicular to the main flow. Figure 7 indicates that the total increase of the fracture void volume is noticeable and should have induced an important increase of the permeability if fully connected. However the presence of the low aperture zone formed by an accumulation of amorphous silica material (at 5 mm from the inlet, see fig.8.7a) seems to control the permeability to a value of $24.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ which corresponds to only 144 % of the initial permeability (fig.7). This zone corresponds also to low value of the alteration front thickness. The fissure perpendicular to the main fracture in the z -direction and the one perpendicular to the flow are almost completely sealed by carbonates and do not participate to the permeability of the sample.

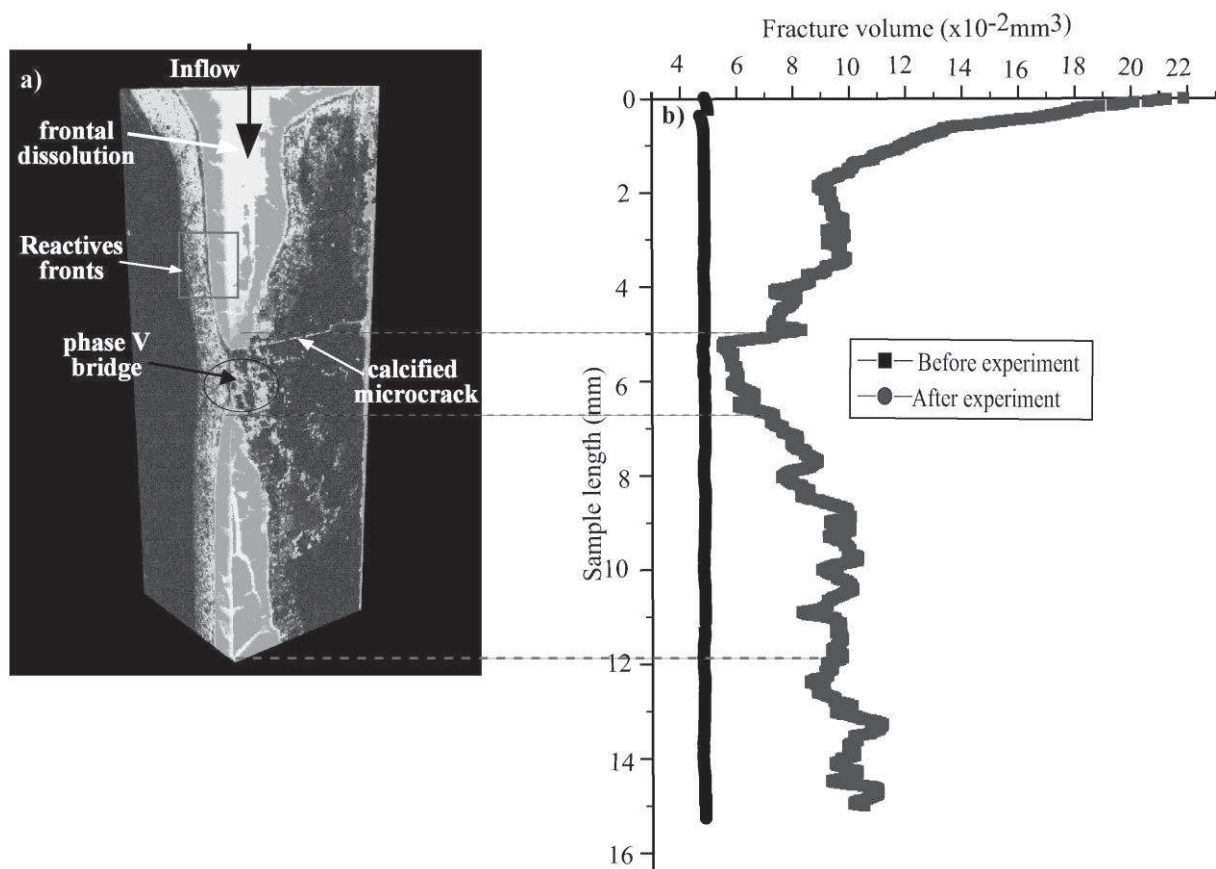


Fig.8.7: a) 3D segmented XRM image showing the geometry of the fracture void, the silica-gel, the carbonate layer and the very heterogeneous dissolved b) Profile of the fracture volume (for each 4.9 mm thickness voxel layer) along the z axis. c) Porosity changes from fracture to unaltered cement.

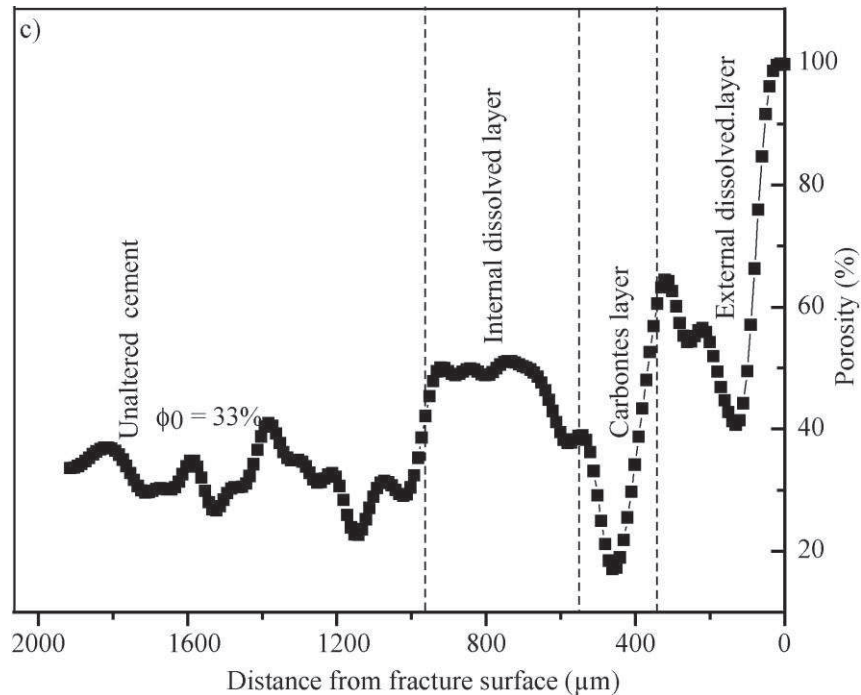


Fig.8.7c. Porosity changes along reacted zones

The average mechanical aperture deduced from figure 7b before experiment is $14.1 \pm 0.9 \mu\text{m}$ and comparable to the hydraulic aperture calculated from the pressure drop measurement ($14.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$) indicating that the roughness effect on the pressure drop is weak, or in other words that the roughness is low. Conversely, the mechanical and hydraulic aperture are and $24.4 \pm 1.6 \mu\text{m}$ and $17.1 \mu\text{m}$ respectively, denoting a strong increase of the flow tortuosity and roughness-induced pressure drop.

The origin of the flow localization can be related to the initial variability of the aperture and to the high values of both Péclet and Damköhler numbers. The Péclet number Pe denotes the ratio of the characteristic time for transverse homogenization by diffusion $t_d = a^2 / d_0$ to the mean longitudinal residence time $t_a = a / 2U$, where U is the averaged velocity here equal to $18 \times 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Accordingly, the experiment Péclet number $Pe = Ua / d_0$ is equal to 230 (Pe does not depend on the fracture aperture for constant Q). For this value of Pe the longitudinal dispersion D_L is in the order of $1800 \times d_0$, i.e. $9 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ with $d_0 = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Detwiler et al., 2000). Accordingly the homogenization distance is $\cong D_L / U \cong 50 \mu\text{m}$, which means that concentration in the fracture is rapidly homogenized across the fracture. The Damköhler number is used to evaluate whether the overall reaction mechanism is controlled by the transport or by the reaction kinetics. Accordingly, the Damköhler number Da expressed the ratio of the effective reaction rate and the reactants (or the products) renewal

rate in the fracture. If the characteristic time of reaction is short compared to the characteristic time of transport, the reaction is called transport-limited. Conversely, if the hydrodynamic renewal of the reactive fluid is high, then the reaction is surface-reaction-limited. Here we will assume that the overall reaction system can be characterized by the Ca balance. The overall rate of Ca produced by the alteration process is $Q\Delta C_{Ca}$. With $Pe \gg 1$, the average rate of Ca renewing in the fracture is given by $Q\langle C_{Ca} \rangle$, where $\langle C_{Ca} \rangle$ denotes the average Ca concentration in the fracture; $\langle C_{Ca} \rangle \cong ([C_{Ca}]_{outlet} + [C_{Ca}]_{inlet})/2$ for $Pe \gg 1$. Consequently $Da \cong 2([C_{Ca}]_{outlet} - [C_{Ca}]_{inlet})/([C_{Ca}]_{outlet} + [C_{Ca}]_{inlet})$ and range for the experiment from about 1.0 to 0.5 for the maximum Ca production (for $t = 8 \pm 2$ h) and the average Ca production for $t > 45$ h. The values of Pe and Da for the experiment indicate that reaction-enhanced flow localization is expected (e.g. Golfier et al., 2002; Szymczak and Ladd, 2009). In the case of a fracture this localization promotes the formation of the main flow path more or less centered along the main axis of the sample while the peripheral regions of the fracture are sealed by carbonate denoting that flow rate progressively decreased promoting the diffusion dominated mass transfers (Fig. 4). Similar channeling effect was observed recently by Huerta et al, (2011) on cracked cement plug subjected to HCl-brine, at low temperature.

Figure 8 displays the position of the experiment in the Pe - Da phase diagram where the limits between uniform, localization and compact dissolution regimes are those defined by Szymczak and Ladd (2009) from simulation of first order dissolution in a smooth-walled fracture. For pure dissolution, the compact regime occurring at low Pe values denotes the preferential dissolution of the inlet due to the local consumption of reactants. In the case of the cement diffusion-dominated transport is associated with fracture healing by calcite precipitation (as observed in diffusion dominated regions and described in detail in Luquot et al., in press). In Figure 8, the arrows delimit the possible evolution with time of the fracture dissolution. The Péclet number would decrease due to the aperture increase triggered by the dissolution, while the Damköhler number would decrease due to both the decrease of the effective diffusion of the reactants in the cement because of the growth of the low porosity calcite layer and also because of the increase of the diffusion distance from the fracture to the portlandite and C-S-H dissolution region. If the dominant process is the decrease of Pe , then the system would evolve toward fracture healing as discussed above.

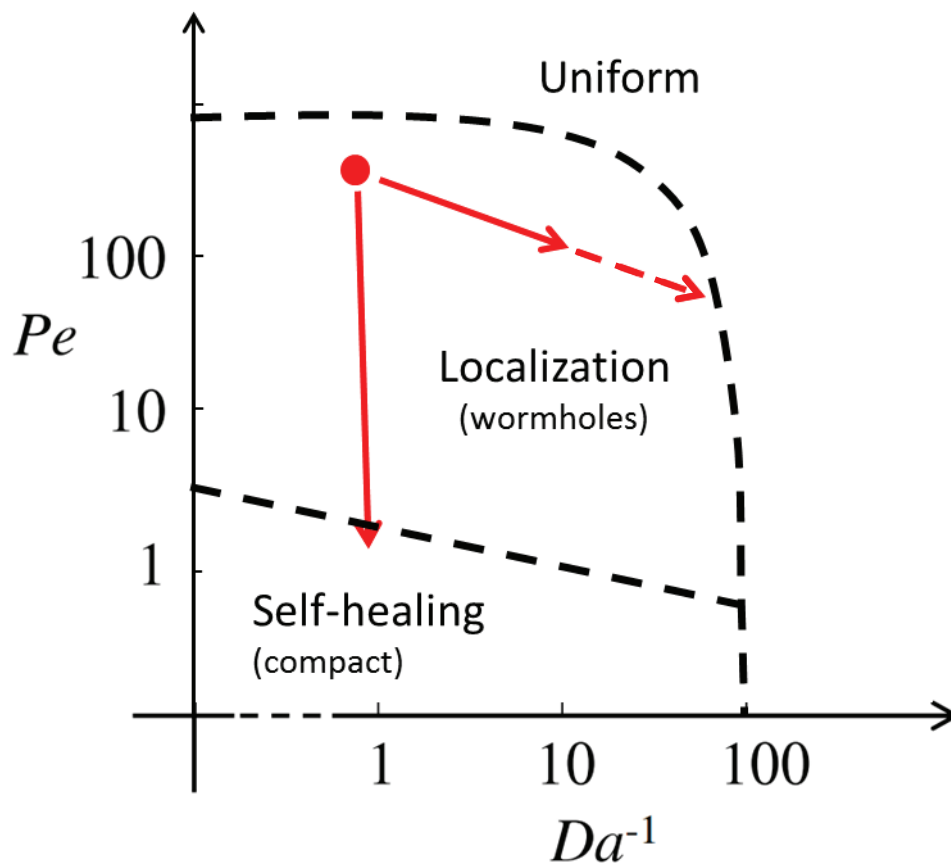


Fig.8.8 Phase diagram describing characteristic dissolution patterns as a function of Pe and Da (modified from Szymczak and Ladd (2009)). The arrows delimit the possible evolution with time of the fracture dissolution.

8.3.3 Alteration microstructures and mass transfers

Five different regions (noted I, II, III, IV, and V) can be distinguished in figure 5 and 6 from XRMT grey level. The porosity of the unaltered cement (corresponding to region I) was measured at $\phi_0 = 33\% \pm 1.16$. Using the corresponding grey level and that of the void space we extrapolated the porosity of the other regions. Figure 7 displays a typical porosity profile across the different alteration layers. Analysis of chemical composition was performed on each layer using SEM-SE and Raman spectroscopy, see below. Region I (the unaltered cement) is characterized by a Ca/Si ratio of 2.01. Region II displays a grey level gradient. This zone is slightly enriched in Ca and densified. Region III is depleted in Ca (Ca/Si = 1.38 (w %)) and have a porosity estimated at around 45 %. This is a major alteration layer where

Portlandite (Eq. 3) and to a lesser extent C-S-H (Eq. 2) are dissolved. Calcium diffuses from this layer toward zone II and zone IV. The latter delimited by sharp boundaries is strongly calcified (Eq. 4) and is characterized by a Ca/Si ratio reach values of 3.05 and a porosity of about 19%. The sharp boundary between zones IV and V is controlled by the neo-formed calcite dissolution (Eq. 5). Region V is highly porous and depleted in Ca ($\text{Ca/Si} = 0.7$). This layer is formed of silica-rich highly hydrated amorphous material of low density (porosity $\geq 50\%$) resulting from the quasi complete dissolution of the C-S-H and subsequent polymerization of the SiO_2 radicals (Eq. 6). In Region V, the cracks almost perpendicular to the fracture plane and uncorrelated with any changes of the geometry of the other alteration layers are dehydration structures occurring after the sample is removed from the experimental setup. Accordingly, the density of this layer is probably even smaller than that observed on the zone delimited by the cracks.

As complementary analysis we investigated the distribution of calcite in each region of the altered cement by performing μ Raman spectroscopy profiles. Low SEM resolution acquisition (step size = 115 μm) was first applied to obtain an integrated view of the Ca distribution. The result showed that the first peak of calcium was around 500 μm depth and the second at 900 μm . The first peak is similar to that observed with porosity profile (evaluated at 480 μm) and reproduces globally the distribution observed on tomography images and thin section. However the peak around 900 μm was hardly observed using CT scans images. To study the heterogeneities developed by alteration, high spatial resolution acquisitions (14 μm) were performed (Figure 9). The profile showed similar distribution with maximum calcium in the vicinity of 900 and 500 μm is also clearly visible. We can also observe a peak with high magnitude around 1500 μm corresponding to region II. These high resolution measurements enlighten the significant chemical heterogeneities of the altered material.

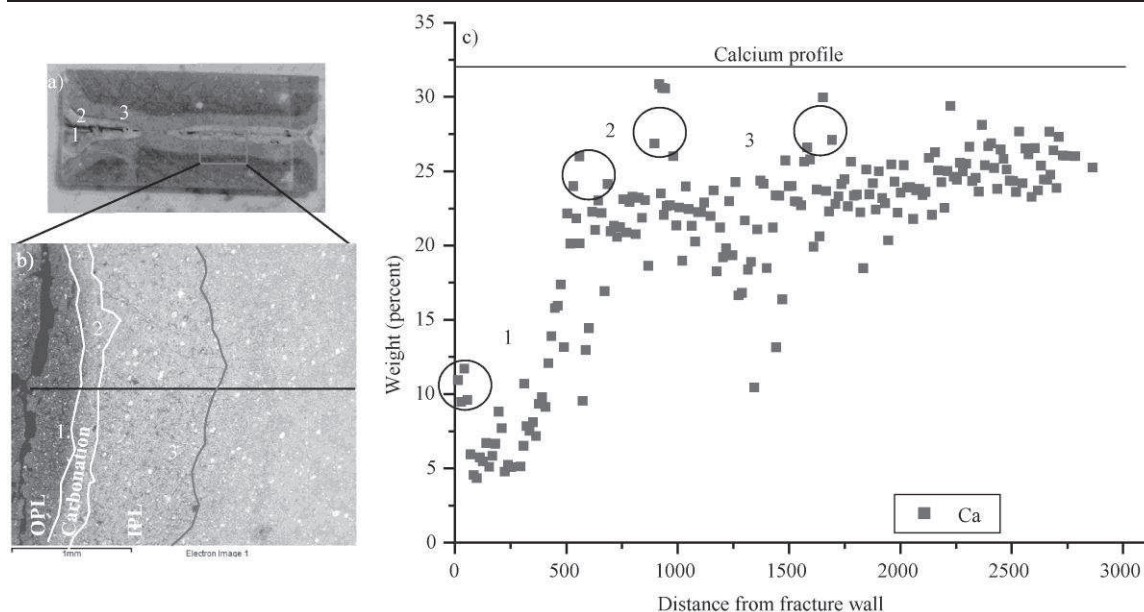


Fig.8.9: Calcium distribution along the reaction depth with high resolution (14 μm) SEM-SE Top left (a) showed a picture captured after sample sawing. Bottom left (b) is a SEM-SE image showing the thickness of Ca profile: OPL is the outer porous layer, and IPL the inner porous layer. Right (c) is the Ca profile recorded to study carbonates precipitation area.

Raman profiles were also performed for tackling the Ca concentration. Using the same profile than obtained by SEM-SE, we isolated all calcite spectra (rays 1086, 278, 152, 722 cm^{-1}) among the thousands acquired using a specifically developed search procedure in which the criteria of occurrence of Ca depends on both the position of the peaks in the spectrum and their amplitude. The results of this procedure are given in Figure 10. The spatial resolution on Raman acquisition was 4 μm , i.e. higher than SEM analysis and similar to XRMT.

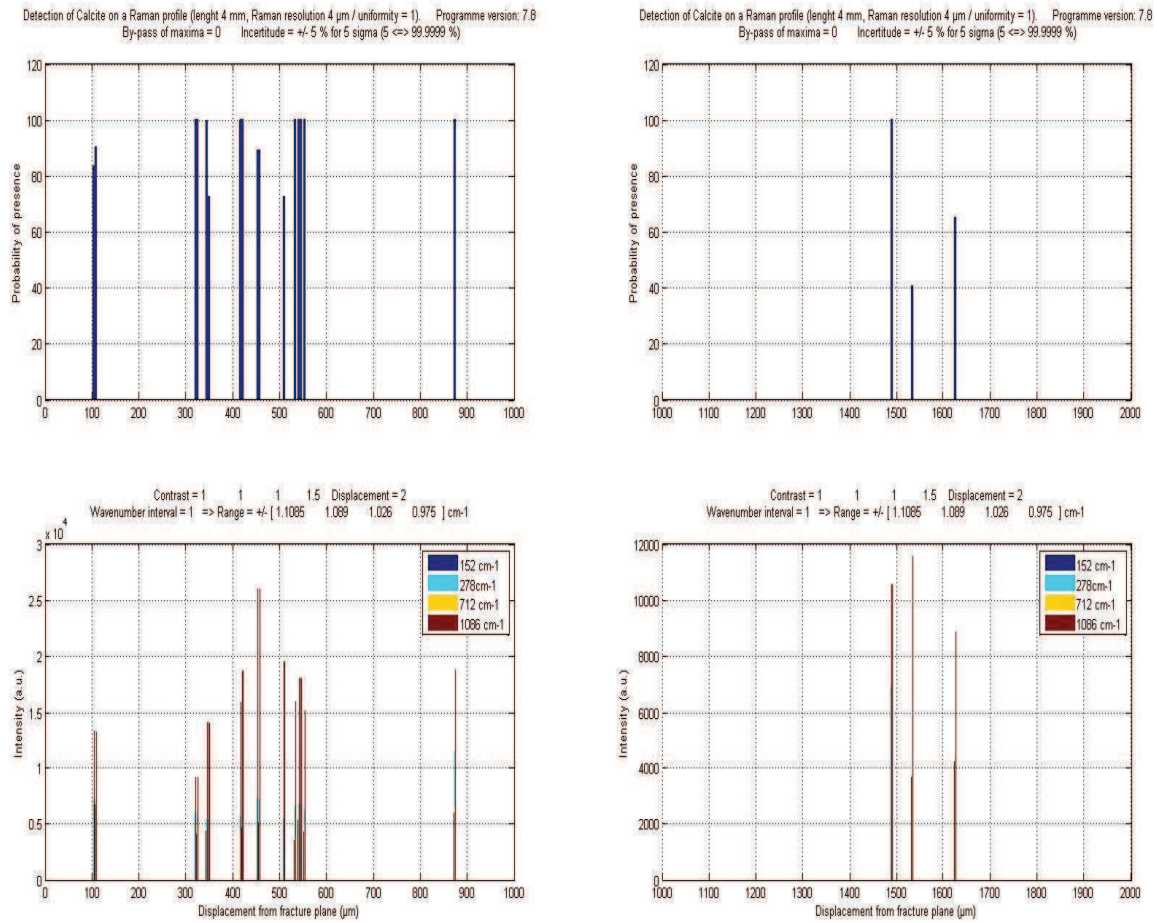


Fig.8.10: Raman profile exhibiting calcite pic positions from the fracture wall (bottom). The associated probability of occurrence is given on the top figures.

The results matches quite perfectly with those obtained from XRMT images and porosity profile, Figures 9 and 7, respectively. In fact, we observe a first small calcite spectrum in the vicinity of fracture void which is the remnant of dissolved calcite. The second zone around 480µm corresponds to the maximum of calcite concentration layer. A small spectrum appears around 860µm and corresponds to a secondary calcite layer associated to that observed with SEM at 900µm. From 1400µm to 1600µm we talked the presence of calcite as well.

8.4 Conclusion

Wellbore integrity assessment is studied by investigating experimentally the CO₂ leakage through a rough-walled fracture in a class G cement plug. The experiment is assumed to be representative of a mechanically damaged cement annulus of abandoned well.

Results show that:

- 1- The alteration profile in the advection-dominated portion of the fracture is identical to that describe by Abdoulghafour et al., in prep). Specifically we note the massive development of the Si-rich amorphous material that coats the fracture and plays a crucial role in the mitigation of effect of the mass loss on the hydraulic aperture. In diffusion-dominated zones such as dead-ended fissures, calcite fills the void.

- 2- The flow of CO₂-saturated brine through a rough-walled in class G cement may increase noticeably its aperture by intense mass removal during the first hours. However, the dissolution pattern is highly heterogeneous at sample scale and displays a marked localization of the fracture aperture increase more or less along the main axis of the cylindrical sample, while self-healing of the fracture due to intense calcite precipitation is observed at the lateral fracture edges and in all the secondary fissures connected to the main fracture. This calcite deposit denotes that the transport regime becomes rapidly diffusion-dominated in these zones. The main flow path displays a large increase of the fracture void that would produce a large permeability increase.

- 3- The initial heterogeneities of the fracture aperture such as initial local constrictions or intersection with dead-ended fractures may act as limiting the increase of the effective hydraulic aperture and accordingly the overall permeability of the fracture. This support the conjecture that leakage paths for CO₂-saturated brine in rough-walled fracture may be self-limiting. Nevertheless it is difficult to draw general rule from one experiment. The mitigation of the permeability increase is controlled by a localized accumulation of a somehow small volume low density amorphous material. Whether this localized aperture reduction may be perennial while the cement alteration continues to increase is questionable. It is evident that if this local permeability reduction is destroyed due to mechanical and chemical erosion, then the permeability of the sample would rapidly rise values at least two orders of magnitude higher than the initial permeability. In this case only two factors may mitigate the leakage rate. The first one is the decrease of the flow rate while aperture increases. In this case the system will evolve toward lower values of the Péclet number and intense carbonation is expected. The second factor that may mitigate the permeability increase is the compaction of the fracture due to the confining stress (Huerta et al, (2011)).

- 3- The calcium issuing mainly from the portlandite and C-S-H dissolution is fixed as calcite on both side of the dissolution layer (a highly Ca- depleted layer of about 600 μm thickness, Region III). Both the internal calcite layer (Region IV) and the dissolution layer (Region III) are significantly heterogeneous at tens of μm scale, due probably to initial heterogeneity of the portlandite / C-S-H distribution at this scale, but appears very coherent at larger scale.
- 4- Enrichment of Ca was noticed within the amorphous Si-rich amorphous layer (Region V) in the vicinity of the fracture void. This tends to indicate that this Si-rich amorphous material may retain cations in its loose structure (made of highly hydrated SiO_2 polymers). We postulate that this mechanism could adsorb and store other alkali and transition metal species as well as metalloids and acts as mitigating pollutant leakage from the storage reservoir. This issue will be investigated in a forthcoming paper.

Acknowledgements: This work was supported by the PANACEA project (European Community FP7/2007-2013 under grant agreement n° 282900). The authors wish to thank P. Tafforeau and E. Boller from ESRF – ID19 for their significant help in acquiring high quality X-Ray microtomography images.

H.A wish to thank the Islamic development bank (ISDB) for the PhD grant allocation.

References

- Adler, P. M., Thovet, J.-F., 2000. Fractures and fracture Networks, Springer, New York,
- Bachu, S., Brant Bennion, D., Experimental assessment of brine and CO_2 leakage through well cement at reservoir conditions; *Int.J.Greenhouse Gas Control* **3** 494–501 (2009).
- Burlion, N., Bernard, D., Chen, D., 2006. X ray micritomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. *Cem. Conc. Res.*, **36** 346 – 357.
- Deremble, L., Loizzo, M., Huet, B., Lecampion, L., Quesada, D., 2011. Stability of a leakage pathway in a cemented annulus. *Energy Procedia*. **4** 5283–5290.
- Gallucci, E., Scrivner, K., Groso, A., Stampanoni, M., Margaritondo, G., 2007. 3D experimental of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μCT). *Cem. Conc. Res.*

- Detwiller, R.L., 2008. Experimental observations of deformation caused by mineral dissolution in variable-aperture fractures, *J. Geophys. Res.*, vol. **113**, B08202, doi:10.1029/2008JB005697,
- Detwiller, R.L., Glass, R.J., Bourcier, W.L., 2003. Experimental observations of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability, *Geophys. Res. Lett.* vol. **30**, NO. 12, 1648, doi: 10.1029/2003GL017396,
- Durham, W.B., Bourcier, W.L., Bourton, E.A., 2001. Direct observation of reactive flow in a single fracture, *Water Res.*, **37**, 1-12, doi: 10.1029/2000WR900228.
- Golfier, F., Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., Quintard, M., 2002. On the ability of the Darcy scale model, to capture wormholes formation during dissolution of porous media, *Journal of fluid mechanics*, **457**, 213-254.
- Gouze, P., Noirel, C., Bruderer, C., Loggia, D., Leprovost, R., 2003. X-ray tomography characterization of fracture surface during dissolution. *Geophys. Res. Lett.* 30(5) 1267, doi:10.1029/2002GL016755.
- Grant, M.A., Donalson, I.G., Bixcley, P.F., 1982. *Geothermal reservoirs engineering*, Academic Press, New-York .
- Hoefner, M.L., Fogler, H.S., 1998. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media, *AIChE- journal*, 34(1), 45-53.
- Huerta, N.J., Bryant, S.L., Strazisar, B.R., Hesse, M., 2011. Dynamic alteration along a fractured cement/cement interface: Implications for long term leakage risk along a well with an annulus defect, *Energy procedia* 4, 5398-5405.
- Jaeger, J. C. and Hoskins, E. R., 1966. Rock failure under the confined Brazilian test, *J. of Geophys. Research*, 71(10), 2651, doi:10.1029/JZ071i010p02651.
- Johnson, J. W., J. J. Nitao, and J. P. Morris., 2003. Reactive transport modeling of cap rock integrity during natural and engineered CO₂ sequestration, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 226, 604– 604.
- Kutchko, B.G., Stranzisar, B.R., Dzombak D.A., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of well cement by CO₂ under Geologic sequestration conditions. *Environ. Sci. Technol*, 41, 4787–4792.
- Leemann, A., Lothenbach, B., Siegrist, H., Hoffmann, C., 2010. Influence of water hardness on concrete surface deterioration caused by nitrifying biofilms in wastewater treatment plants, *Int. Biodet. & Biodeg.* **64** 489-498.

- Liteanu, E., Spiers, C.J., 2010. Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO₂ Chem. Geol. **281**, 195-210.
- Nelson, R.A., 1985. Geologic analysis of fractured reservoirs, Gulf publishing Houston,
- Noirel, C., Madé, B., Gouze, P., 2007. Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture. Water Res. Research, 43, W09406, doi:10.1029/2006WR005379
- Onan, D., Effects of supercritical carbon dioxide on well cements. Paper SPE 12593. Permian Basin Oil and Gas Conference, Midland (1984.), TX, U.S.A., 8–9 March.
- Rimmelé, G., Barlet-Gouedard, V., Porcherie, O., Goffe, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids Cem. Conc. Res. 1, **265** 122–133.
- Scherer, G.W., Celia, M.A., Prevost, J.-H., Bachu, S., Bruant, R., Duguid, A., Fuller, R., Gasda, S.E., Radonjic, M., Vichit-Vadakan, W., 2005. Leakage of CO₂ through abandoned wells: role of corrosion in cement. In: Benson, S.M. (Ed.), Carbon Dioxide Storage in Deep Geologic Formations—Results from the Carbon Capture Project, vol. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, London, UK, pp. 827–850.
- Szymczak, P, Ladd, A.J.C., 2004. Microscopic simulations of fracture dissolution, Geophys. Res. Lett.31, L23606. doi:10.1029/2004GL021297.
- Szymczak P., Ladd. A. J. C., 2009. Wormhole formation in dissolving fractures, J. of Geophys. Research, 114(22), B06203, doi:10.1029/2008JB006122
- Wigand, M., Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. Chem. Geo **265** 122–133.
- Witherspoon, P.A., J.S.Y. Wang, K. Iwai, J.E. Gale. Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture. Wat. Res. Res. 16, 1016-102(1980),
- Zimmerman, R.W., Bodvarsson, G.S., 1996. Hydraulic conductivity of rock fractures, Transp. Porous Media, 23, 1-30.

CHAPITRE 9

MODELISATION DES PROCESSUS HYDRODYNAMIQUES ET CHIMIQUES

La prédiction des mécanismes liés à l'altération des matériaux cimentaires d'un puits pétrolier par le CO₂ nécessite une approche de modélisation, tenant compte des mécanismes hydrodynamiques et thermo-géochimiques, voir mécaniques. L'avantage de ces modèles est de simuler le devenir d'un ciment exposé au CO₂ en conditions de stockage sur plusieurs années.

Dans cette partie de l'étude, nous présentons une approche qui tient compte aussi bien des processus dynamiques, géochimiques et des phénomènes couplés chimie-transport, afin d'étudier la probabilité de fuite le long d'une fracture et ces conséquences. La démarche consiste à esquisser un modèle de stabilité de fuite en appliquant la méthode développée par Deremble et al. (2011). Une modélisation expérimentale a été réalisée ensuite pour permettre de comprendre les processus réactionnels qui gouvernent la formation des fronts d'altération (contrôle diffusif ou cinétique). Des ajustements ont été nécessaires pour modéliser les mécanismes de transport dominants.

9.1 Modélisation dynamique de la stabilité de fuite

9.1.1 Modèles conceptuels

Trois cas ont été étudiés :

Le premier cas (figure 9.1.a) correspond à l'expérience menée sur un échantillon fracturé avec une ouverture suffisamment large : cas de l'échantillon P1 dont l'ouverture initiale était de 30 μm . L'expérience a indiqué un maintien constant de la perméabilité et une dégradation évidente de la pate cimentaire. Trois fronts de réaction ont été observés (*cf.*

Chapitre 6) dont une couche externe fortement appauvrie en calcium correspondant à la dissolution de la calcite initialement précipitée par la carbonatation de la portlandite, et la décalcification des CSH. Ce front est situé à proximité de la fracture. La figure 9.1.b représente le cas avec une ouverture intermédiaire (échantillon P2 avec une ouverture initiale de $13\mu\text{m}$). L'altération a créé deux couches réactionnelles (une couche carbonatée le long de la fracture et un front appauvri en portlandite. Les CSH ne sont pas ou peu altérés dans la couche appauvrie en portlandite. Le troisième cas (figure 10.1.c) est relatif à l'expérience sur l'échantillon G3 dont la fracture est de faible ouverture initiale ($a_0 = 4.7\mu\text{m}$). L'expérience a révélé la formation de nodules de calcaires, et des débris de la pate de ciment initial déplétée de calcium (*cf.* chapitre7). Une fine couche de carbonate a été observée de part et d'autre de la fracture suivie du front de dissolution en direction du ciment non altéré. La dynamique générale convergeait vers une diminution significative de la perméabilité.

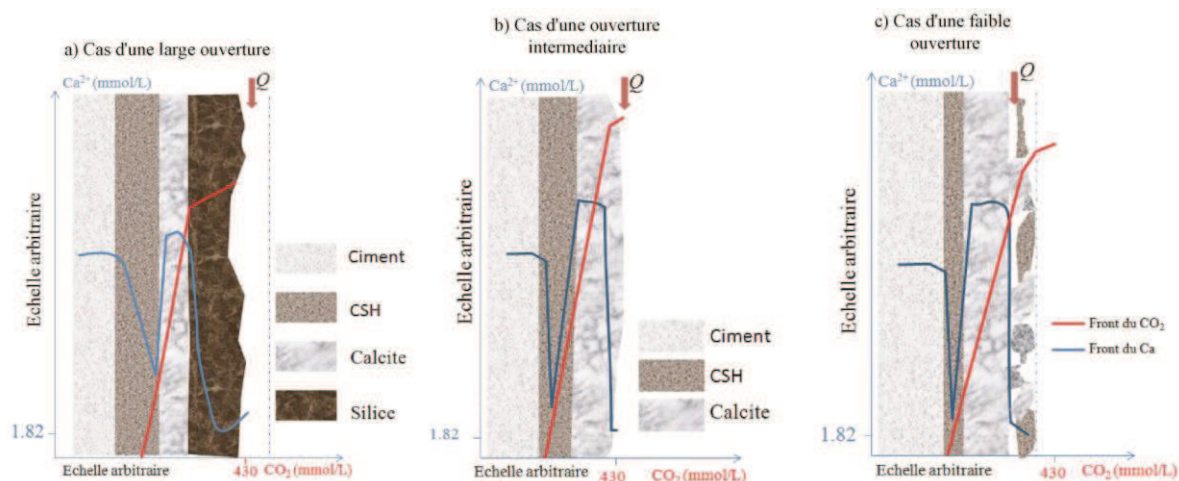


Figure 9.1 : Modèles reproduisant les différents cas de figures rencontrés lors de l'altération des échantillons de ciment fracturés en présence d'une saumure riche en CO_2 . Les valeurs 450 mmol.L^{-1} et 1.82 mmol.L^{-1} correspondent respectivement à la concentration du CO_2 et de calcium dans la saumure d'injection.

9.1.2 Application du modèle de stabilité de fuite de Dremble et al. (2011).

Il s'agit d'un modèle dimensionnel, semi-analytique qui prend en compte les paramètres chimiques et hydrodynamiques impliqués dans le processus d'altération d'un ciment soumis à la percolation d'un fluide riche en CO_2 . Le modèle consiste à lier certains paramètres dont l'épaisseur de la fracture (a), la variation de la pression entre l'entrée et la sortie de

l'échantillon (Δp) qui traduit la perméabilité de la fracture, la concentration du CO_2 dans le fluide ($C_0^{\text{CO}_2}$) déterminée selon les conditions thermodynamiques de l'expérience, la viscosité dynamique du fluide en percolation (μ_f), la longueur de l'échantillon (L), le coefficient de diffusion du soluté dans la pate (D_{eff}) et la concentration en calcium de la pate de ciment initial (C_s). C_s indique la concentration de la pate solide (mol/dm^3).

La formule ci-dessous permet d'évaluer le cas où le système étudié tend vers un colmatage de la fracture, soit une réduction du taux de la fuite du CO_2 (impact positif pour le stockage du CO_2), ou au contraire, le cas où le système évolue vers une accélération de la vitesse de fuite (conséquence pouvant entraver l'intégrité du stockage).

$$G\mu = \frac{a_0^4 \Delta p C_0^{\text{CO}_2} \rho_w}{12 \mu_f L^2 D_{\text{eff}} C_s} \quad 9.1$$

La courbe de stabilité de fuite établie par Deremble et al. (2011) est utilisée ici comme base de comparaison (figure 9.2). Nous avons donc simulé les trois cas présentés à la section (9.1.1) correspondant aux expériences sur les échantillons P1, P2, G3, et G4. Lorsque le point se situe en dessous de la courbe de stabilité, le système évolue vers un colmatage de la fracture. Un seul cas de nos expériences vérifie cette hypothèse. Il s'agit de l'expérience sur G3 où nous avons enregistré une chute de perméabilité donc une possibilité de colmatage. L'expérience P1 est largement perméable à la saumure riche en CO_2 malgré la perméabilité constante observée le long de l'expérience. En effet le point représentatif est largement éloigné de la courbe d'équilibre. Le point correspondant à l'expérience sur l'échantillon G4 est relativement éloigné de la courbe de stabilité. Ceci caractérise une fuite plus ou moins évidente. En effet nous avons observé après l'expérience, la présence d'une zone préférentielle d'écoulement. Aucune baisse de la vitesse de fuite n'est envisageable dans ce cas. L'expérience sur l'échantillon P2 qui présente une ouverture intermédiaire ($13\mu\text{m}$), montre que le système tend vers un colmatage. Malgré la faible augmentation de la perméabilité, la tendance générale était vers l'équilibre du taux de suintement. La raison de cette évolution est la précipitation de la calcite le long de la fracture.

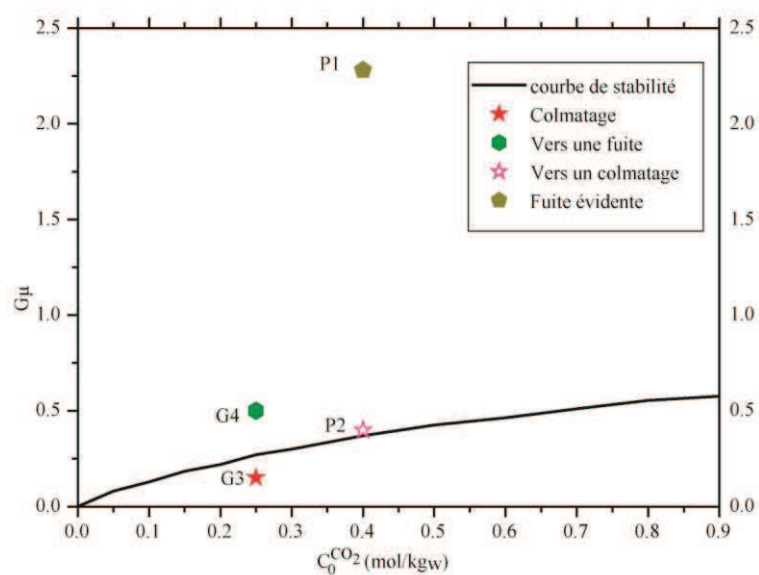


Figure 9.2 Modèle semi-analytique de stabilité montrant la dynamique de fuite.

Le paramètre de stabilité ($G\mu$) est une grandeur adimensionnelle. Il désigne le temps caractéristique pour atteindre une fuite ou un colmatage total. Il est lié au temps caractéristique de l'écoulement du fluide sur le temps caractéristique de la diffusion. Il existe un facteur 10^{-3} entre les valeurs de $G\mu$ calculées pour cette étude et celle présentée par Dremble et al. (2011). Ceci s'explique par le changement d'échelle entre le terrain (échelle décimétrique) et le laboratoire (échelle centimétrique) qui correspond à ce travail.

9.2 Modélisation expérimentale

9.2.1 Préparation des échantillons et lancement des expériences

Afin de modéliser la vitesse de formation des fronts de réaction, nous avons réalisé six expériences de percolation sur des échantillons en forme de pastilles issus d'un ciment de classe G. La figure 9.3 montre les différentes étapes de préparation des échantillons. Sur une carotte de 9 mm de diamètre, nous avons découpé en 6 rondelles de 5 mm d'épaisseur chacune. Des forets en carbure ($\varnothing = 400\mu\text{m}$) ont été utilisés pour produire un trou au milieu de chaque rondelle où circulera le fluide en percolation. L'humidification du foret était nécessaire pour faciliter le forage. Pour rattraper les dimensions de la cellule de percolation,

nous avons utilisés des supports en inox, également troués. Des cales (diffuseurs) en silicone ont été placées à l'entrée et à la sortie de l'échantillon pour éviter la dissolution frontale des échantillons. La procédure expérimentale est la même que celle utilisées pour les échantillons fracturés. A savoir un fluide réservoir composé de saumure de 29.5 g/L de sel, de pH légèrement basique (7.5 ± 0.15). La pression de CO_2 et le débit d'injection sont les mêmes que pour l'expérience G4, c'est-à-dire un débit $Q = 0.1 \text{ mL/min}$. Nous avons choisi pareilles conditions puisqu'au cours de cette expérience un « wormhole » a été formé au cours de l'altération, et que le front d'altération était le plus étalé de toutes les expériences (1.8 mm). De plus cette expérience a duré environ 100h.

Les expériences ont duré 6, 25, 44, 66, 100 et 160 heures (pour la plus longues). Ainsi les six expériences ont été nommées T6, T25, T44, T66, T100 et T160.

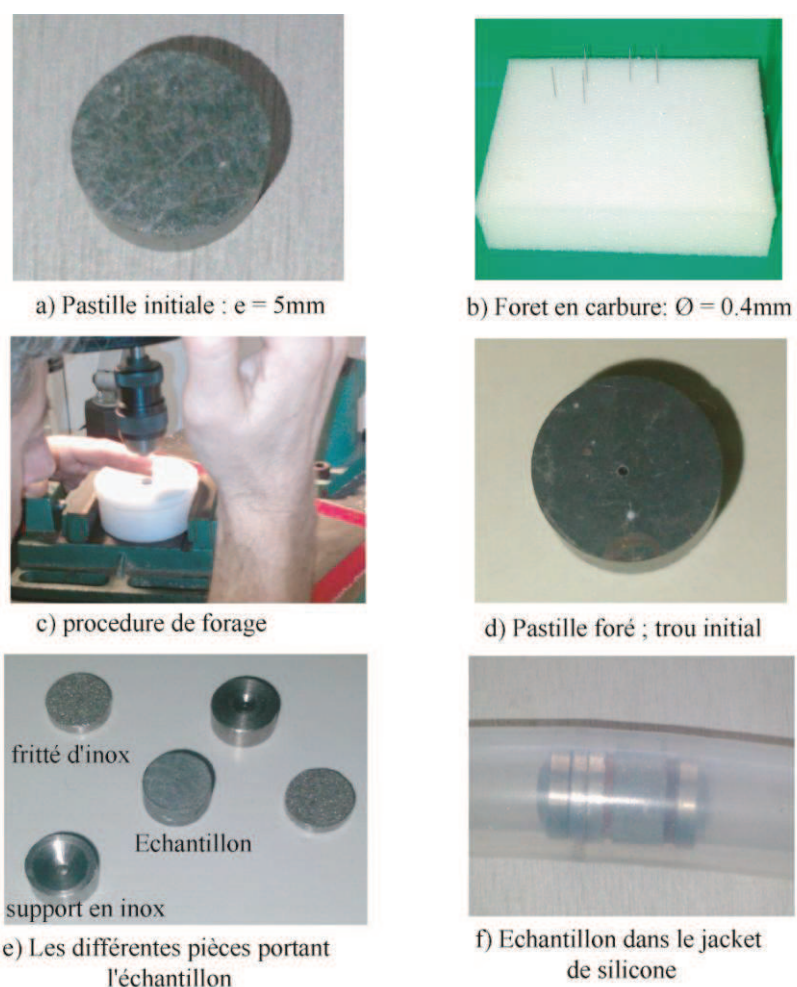


Figure 9.3 : Etapes de préparation des pastilles. Du forage à leur mise en place dans la cellule de percolation.

9.2.2 Présentation des résultats expérimentaux

- **La chimie des fluides**

Les résultats de la chimie présentés à la figure 9.4 introduisent sommairement l'évolution de la concentration des éléments chimiques des effluents. Nous notons une diminution sensible de la concentration du calcium au cours des dix premières heures suivies d'une nette augmentation. Cette observation est d'autant plus marquée pour les quatre expériences les plus longues (T160, T100, T66 et T44). On peut noter également que la variation de la concentration du calcium se produit surtout pendant les premières heures suivies d'une évolution quasi monotone jusqu'à la fin des expériences. Le soufre est relargué dans l'effluent avec le même taux d'altération (10 mg.L^{-1}) tout le long des expériences. Ce qui signifie que les phases riches en soufre telles que l'étringite et le monosulfate sont assez réactives en présence d'un fluide acide. Elles se dissolvent pour former du gypse. Le silicium, le fer et le magnésium varient très peu, ce qui dénote une réaction limitée des CSH, brucite et goethite. Cependant leur activité est également marquée pendant les 30 premières heures. Leur évolution suit globalement celle du calcium. Dans les deux premières expériences, une chute abrupte du pH est observée caractéristique de l'arrivée dès les premières minutes du fluide riche en CO_2 . Le pH atteint des valeurs nettement acides autour de 4.5.

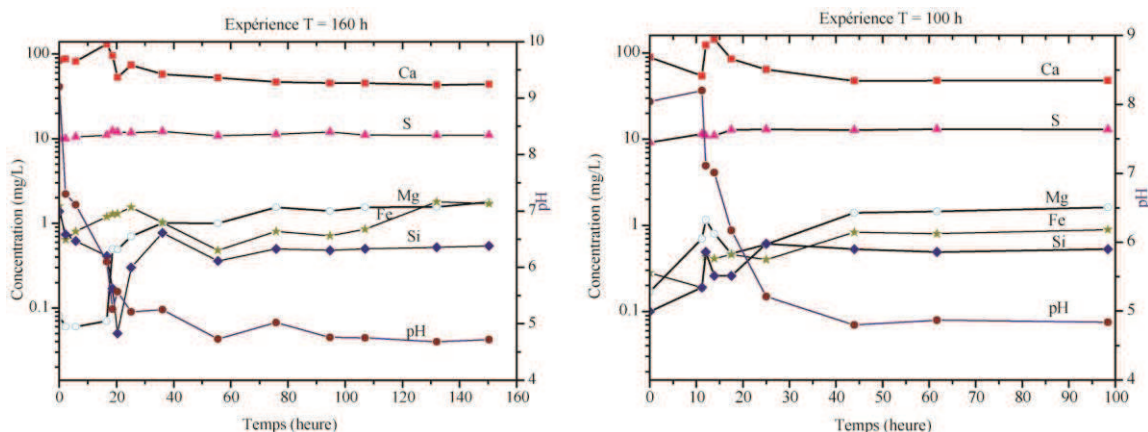


Figure 9.4a : Evolution des espèces chimiques au cours des expériences T160 à gauche et T100 à droite.

Dans le cas des expériences T60 et T44, nous constatons une évolution similaire caractérisée par une diminution du pH de l'effluent. Le pH diminue rapidement jusqu'à des valeurs nettement inférieures à 5. La concentration de soufre ne varie pas sensiblement tandis que le magnésium suit la même évolution que le calcium. Le fer varie de manière antagoniste avec le calcium pour T66 alors qu'elle suit la même évolution pour T44.

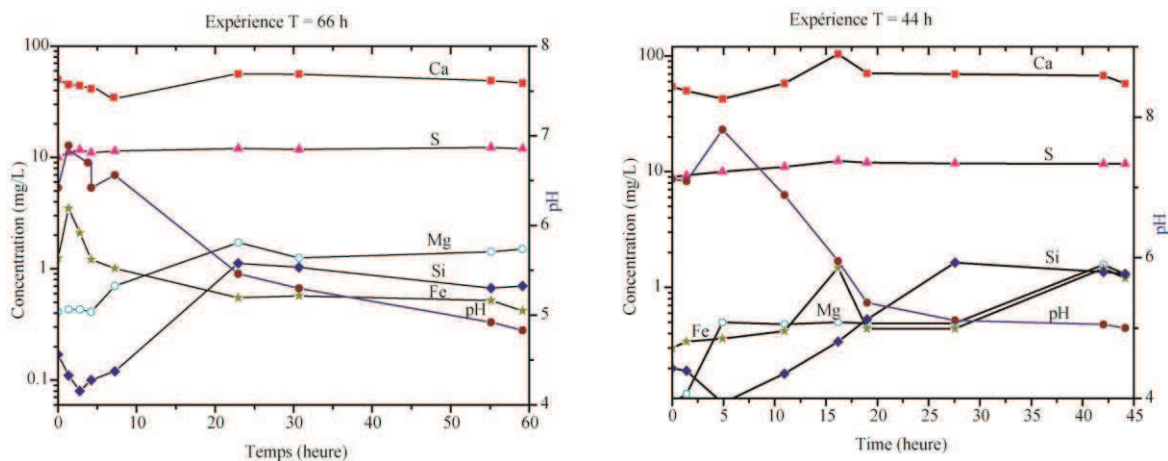


Figure 9.4.b : Evolution des espèces chimiques au cours des expériences T66 à gauche et T44 à droite.

Les expériences T25 et T6 semblent montrer que le calcium tend à suivre la même variation que précédemment. Néanmoins, on constate à l'évidence que cette variation est très faible, semblable à un état d'équilibre pour tous les éléments. On se rend vite compte que l'altération du ciment par rapport aux conditions des expériences est effective à partir de la 10^{ème} heure de l'exposition au flux de CO₂.

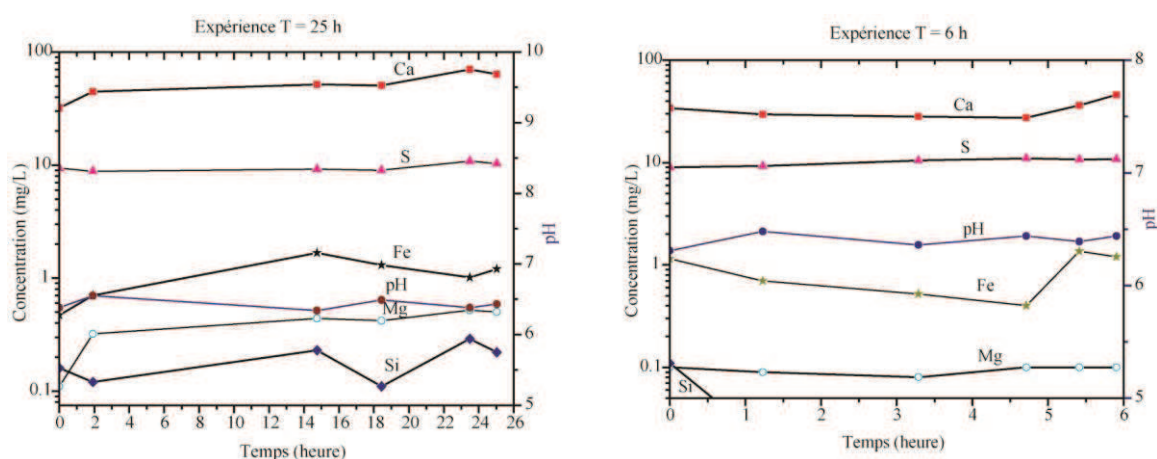


Figure 9.4.c : Evolution de la composition chimique des effluents au cours des expériences T25 et T6.

- **Caractérisation de la réaction à partir de l'imagerie MEB**

Différentes régions structurales ont été façonnées après que les pastilles ont été exposées au fluide riche en CO₂ à différentes périodes de temps. Sur la figure 9.5 nous avons représenté à gauche un échantillon témoin et à droite les différentes rondelles après exposition au CO₂. Les fronts réactionnels apparaissent dominés par la dissolution du ciment (coloration orangée). Plus le temps d'exposition est grande et plus les couleurs orangée et brunâtre sont renforcées.

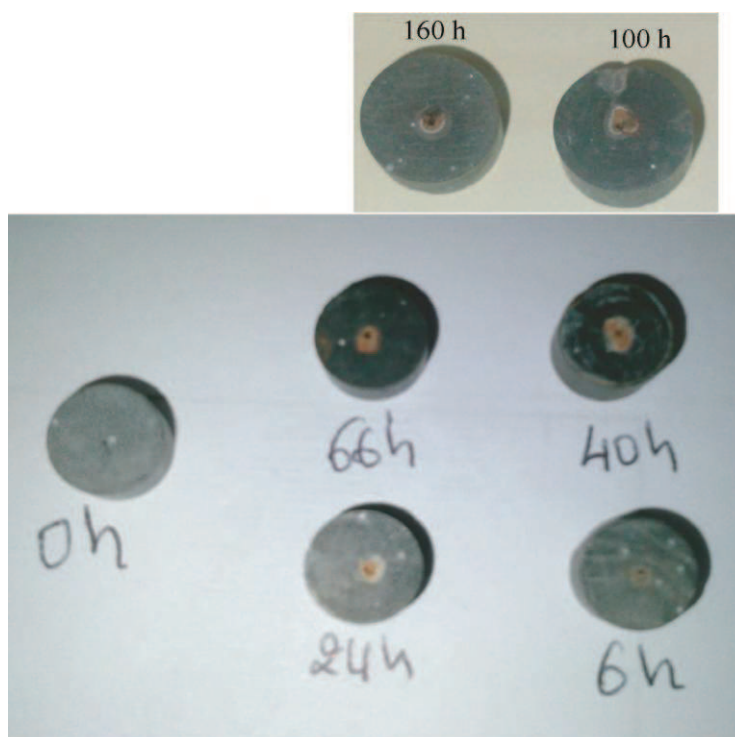


Figure 9.5 : Photographies des pastilles après expériences. A noté la coloration orange et brunâtre caractéristique de l'altération des phases cimentaires.

Les observations faites au microscope électronique à balayage (figure 9.7) ont permis de délimiter les positions des fronts, et les épaisseurs des couches afin d'évaluer la vitesse de propagation de ces derniers. Il en sort clairement que plus le temps d'exposition est long et plus les fronts s'étalent. On constate ainsi qu'après 160 heures d'exposition, le rayon d'altération est large et atteint 1.14 mm, alors qu'il n'est que de quelques dizaines de microns après 6 heures d'expérience. L'attaque d'une pâte de ciment par un fluide riche en CO₂ a souvent été décrite comme dépendant d'une loi de racine carré du temps (*cf* chapitre 3, section 1.5, Kutchko et al., 2008 et Liteanu and Spiers, 2010). Pour une durée d'exposition de 100 heures le rayon d'altération mesuré était de 0.76 mm. On trouve la

même profondeur de dégradation après une expérience de 66 heures. Ceci peut être expliqué par la présence d'un système de blocage sur le front de carbonatation à partir d'un certain temps t . Les différentes couches observées ont les mêmes structures que celles observées pour les expériences sur les échantillons fracturés. La couche de re-dissolution de la calcite (zone I) est large pour l'expérience T160 alors qu'elle est inexistante pour T25 et T6. Ceci prouve que la couche de silice se met en place après carbonatation des phases cimentaires (portlandite et CSH en particulier), qui intervient dès les premières heures d'exposition au CO_2 . La diminution de la concentration en calcium observée à la figure 9.4 à $t < 10$ h, est la preuve de la mise en place de la calcite. Nous avons noté pour l'expérience T25 que le diamètre du trou initial ($400 \mu\text{m}$) était fortement réduit à $178 \mu\text{m}$ par la carbonatation (zone II). Cette constatation confirme l'hypothèse que l'altération de la portlandite conduit à la mise en place d'une couche de carbonate plus ou moins large, résorbée progressivement par le renouvellement du fluide acide. L'expérience T6 indique que le système tend également vers la carbonatation et la diminution du trou initial. La couche re-dissoute est présente seulement dès l'expérience T44. Le front de diffusion (zone III) est souvent large en direction du ciment non réagi (Zone IV).

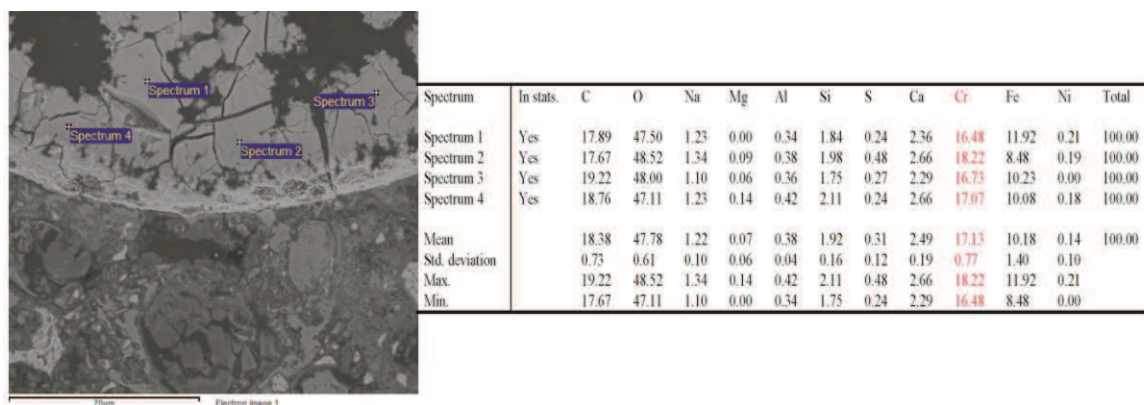
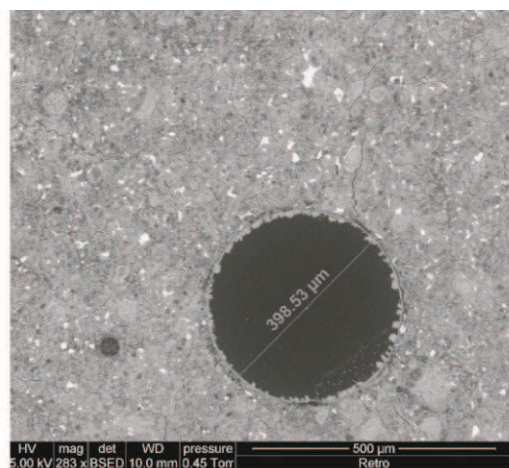


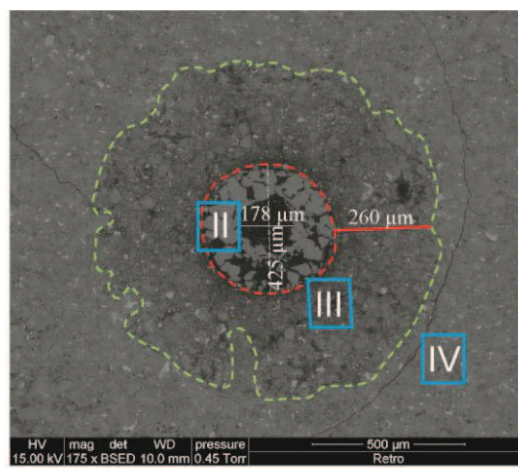
Figure 9.6 : Analyses chimiques ponctuelles sur la couche blanche riche en Cr, Fe, et Ni.

Une couche blanchâtre tapissant une partie du trou a été identifiée (figures 9.6, 9.9). Nous avons constaté que l'altération du ciment initiale a été inhibée par ce dépôt. Elle est présente exclusivement pour T160 et T100. Les analyses chimiques au MEB et à la microsonde électronique ont révélé qu'il s'agissait d'une couche riche en chrome, fer et titane. Deux hypothèses peuvent expliquer l'origine de ce dépôt étranger à la pâte de ciment. Soit la couche de chrome est déposée par le foret au cours de la préparation des échantillons. Dans ce cas c'est le forage à sec qui a entraîné ce dépôt, puisque les deux

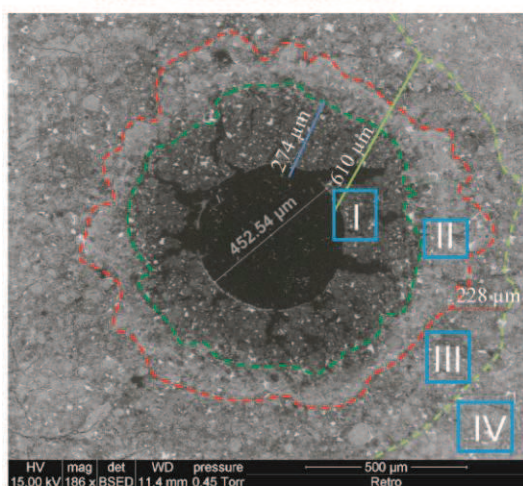
premières pastilles relatives à T160 et T100 ont été forés en conditions sèches. Soit La couche viendrait de l'altération du fritté d'inox monté en amont pour rattraper les dimensions de la cellule. Cette hypothèse est réfutable puisque les expériences réalisées ces dix dernières années au laboratoire utilisant des frittés de même composition n'ont jamais montré la précipitation d'une couche riche en chrome. Néanmoins, cette couche blanchâtre est présente en petite quantité pour T66 et T44, où le forage a été réalisé à l'état humide. Néanmoins, pour ces expériences ce précipité ne semble pas empêcher l'altération du ciment par le CO₂. Elle est totalement absente pour les expériences T 25, T6 et sur l'échantillon témoin. Sa présence reste mystérieuse et il convient d'enlever cette indétermination dans les travaux à venir.



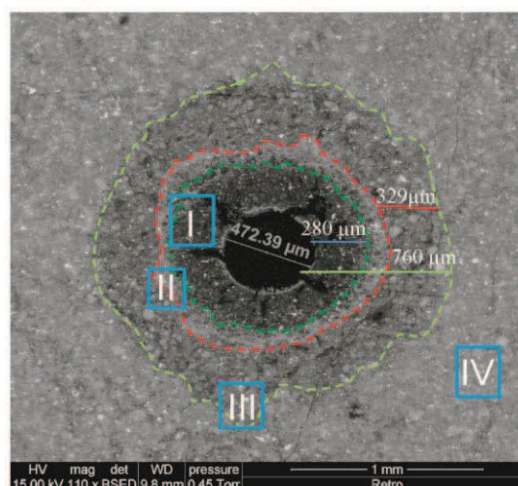
Après 6 heures d'expérience



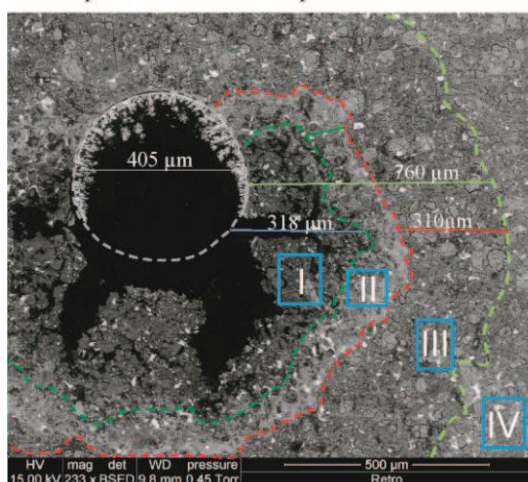
Après 24 heures d'expérience



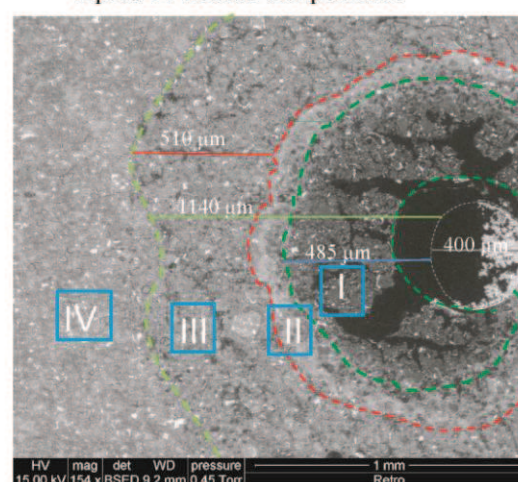
Après 44 heures d'expérience



Après 66 heures d'expérience



Après 100 heures d'expérience



Après 160 heures d'expérience

Figure 9.7 : Positionnement des épaisseurs de couches formées suite à la dégradation de la pâte de ciment par le CO₂.

• **Etude des profils chimiques obtenus par le MEB et la microsonde électronique**

L'objectif des profils est de balayer un rayon réactionnel représentatif de chaque couronne dégradée, renseignant sur l'extension des zones de dissolution et de précipitation des phases cimentaires. La microsonde électronique est utilisée pour valider les profils obtenus par le MEB. Trois cas représentatifs de l'ensemble des expériences sont présentés (T160, T 66 et T0). Les autres cas sont consultables dans l'annexe (B). Le profil réalisé sur l'échantillon témoin ne montre pas de variation des éléments analysés (Ca, Si, Fe, C). En revanche on observe un pic de calcium autour de 400 μm en partant de la limite du trou initial. Ce pic ascendant correspond au passage du spot automatisé sur un grain de ciment anhydre. Le pic descendant correspond au passage du spot sur un pore comme le démontre le pic de carbone (résine) autour de 1200 μm . On constate à partir des expériences T160 et T66 que les profils de réaction épousent bien les largeurs de couches représentées à la figure 9.7. Pour T160, la zone de re-dissolution de la calcite et précipitation de silice amorphes est large et mesure plus de 400 μm environs. Cette zone est appauvrie en calcium comme évoqué précédemment. La forte concentration en carbone et en silicium indique qu'il s'agit d'une zone assez poreuse et de matériels amorphes. Une zone riche en calcium est située entre 400 et 600 μm suivie d'une large couche plus ou moins appauvrie en calcium liée à la dissolution de la portlandite, et qui atteint plus de 400 μm également (figure 9.8a).

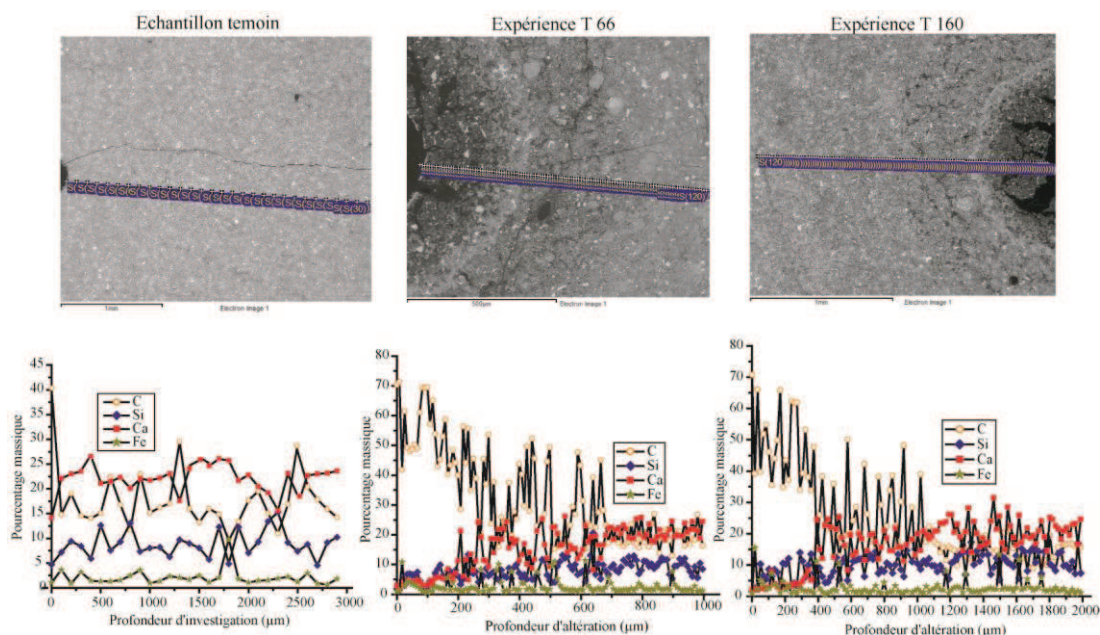


Figure 9.8 : Variation de la composition chimique dans chaque compartiment du front d'altération obtenu par un spot MEB-EDX automatisé avec une résolution spatiale de 100 μm , 17 μm et 10 μm respectivement pour l'échantillon témoin, l'échantillon de l'expérience T160 et celui de T66.

Pour l'expérience T66, les profils montrent que la couche re-dissoute se limite à 250 μm environ. La couche carbonatée non re-dissoute est située entre 250 et 400 μm . Le front de dissolution couvre un rayon moyen de 270 μm .

Les profils des oxydes réalisés à partir de la microsonde électronique traversent des régions ciblées des zones de réaction. Le profil [AB] de l'expérience T160 (figure 9.9a), part de la limite du croissant riche en chrome et en fer en direction du ciment non altéré. De 0 à 170 μm , l'abondance massique en oxyde de calcium est très importante (~ 45 wt. %). Elle diminue relativement entre 200 et 650 μm avant d'augmenter un peu. La zone riche en CaO est pauvre en oxyde de silicium alors que la zone appauvrie en calcium est plus ou moins enrichie en SiO_2 . L'oxyde de fer est faiblement abondant tout le long du profil. Contrairement à ce que les observations au MEB ont révélé, la couche de chrome n'inhibe pas la réaction, mais plutôt empêche la re-dissolution des carbonates précipités initialement par la dissolution de la portlandite. En effet, la zone enrichie en CaO correspond à la couche carbonatée non re-dissoute à cause de la présence de la couche chromée. Une couche riche en SiO_2 et légèrement appauvrie en calcium sépare les carbonates du ciment brut. Il s'agit du front de dissolution caractérisant la décalcification de la portlandite et l'avancement du front au cœur du ciment.

Le profil [CD] de la même expérience (T160), montre que la couche traversée est fortement enrichie en oxyde de fer et de chrome. Le calcium et le silicium sont trop peu abondants. Ce profil montre également que le chrome domine le long de la couche blanche. En revanche la bande qui sépare la couche de carbonates de calcium et les carbonates de chrome est fortement enrichie en oxyde de fer. Elle peut être constituée de carbonates de fer (sidérite).

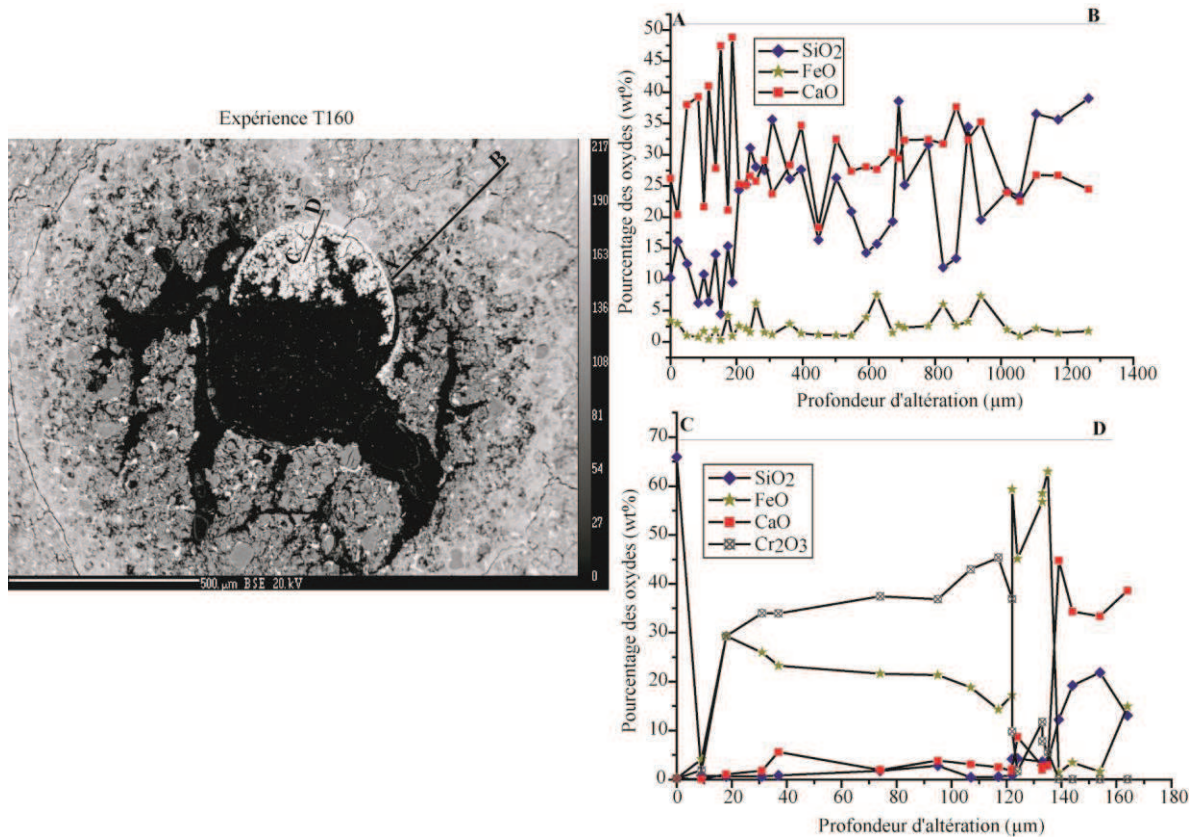


Figure 9.9.a : Profils chimiques des oxydes réalisés par la microsonde électronique. La traversée [AB] couvre la zone des carbonates et le front de dissolution, et [CD] balaye la couche riche en chrome.

Le profil [AB] relatif à l'expérience T66 (figure 9.9.b) reproduit exactement ce qui a été observé sur le profil MEB, à savoir les trois couches de réaction respectivement redissoutes, carbonatées et le front de dissolution. Entre les profondeurs 0 µm et 60 µm il apparait clairement la précipitation d'une couche riche en Cr_2O_3 et FeO. Cette fine couche n'est pas parvenue à empêcher la ré-dissolution des carbonates comme ce fut le cas pour l'expérience T160 et T100 (résultats à l'annexe B). D'où le caractère énigmatique quant à l'origine de cette couche et son rôle exact sur l'altération du ciment.

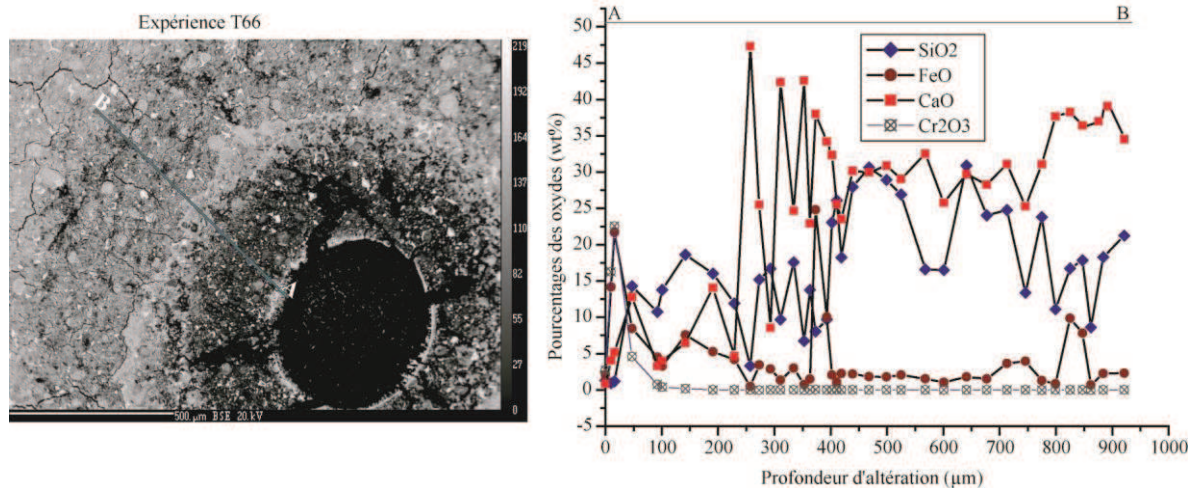


Figure 9.9.b : Profil chimique des oxydes réalisés par la microsonde électronique. La traversée [AB] couvre toutes les couches de réaction.

9.3 Ajustement allométrique des expériences T6, T25, T44, T66, T100, et T160.

La première étape consiste à positionner les fronts d'altération en fonction du temps, afin de trouver le meilleur ajustement qui permet de déterminer les conditions de l'altération des phases cimentaires. Le tableau 9.1 regroupe les profondeurs de fronts mesurées sur chaque échantillon et la durée d'expérience associée. Un exemple du positionnement des fronts d'altération est donné à la figure 9.10, correspondant à l'expérience T66. A noter que les fronts ont été mesurés sur une profondeur moyenne atteinte (figure 9.10 et tableau 9.1).

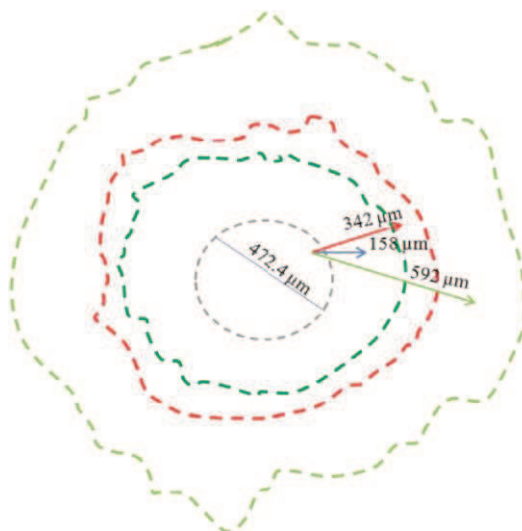


Tableau 9.1 : Epaisseurs des fronts de réaction

Temps (h)	zone ré-dissoute (mm)	front de carbonates (mm)	front de dissolution (mm)
0	0	0	0
6	0	0.0075	0.035
25	0	0.065	0.325
44	0.134	0.307	0.476
66	0.158	0.342	0.592
100	0.187	0.381	0.625
160	0.294	0.539	0.902

Figure 9.10 : Exemple du positionnement des fronts moyens de réaction sur les images MEB : cas de l'expérience T66 (à gauche). Tableau 9.1 pour les épaisseurs de fronts (à droite).

Les courbes ci-dessous (figure 9.11) prouvent qu'effectivement l'altération du ciment à partir du trou suit une loi de diffusion de type : $x \sim ct^{1/2}$, où c représente la racine carrée du coefficient de diffusion effectif dans la relation $x = \sqrt{2D_{eff}t}$.

On peut observer comme mentionné précédemment que pour les expériences T6 et T25, il n'y a pas de couche de re-dissolution. Aucune couche de précipitation de calcite n'a été identifiée pour l'expérience T6. Sur la figure 9.11, nous avons présenté la position des fronts en fonction de la durée des expériences. Un ajustement à partir d'une loi de puissance de type racine carrée de t , caractéristique de l'équation de diffusion a été appliqué. L'analyse de la figure 9.11 montre effectivement que la diffusion constitue le processus majeur d'altération de la pâte de ciment durcie soumise à un flux de CO_2 .

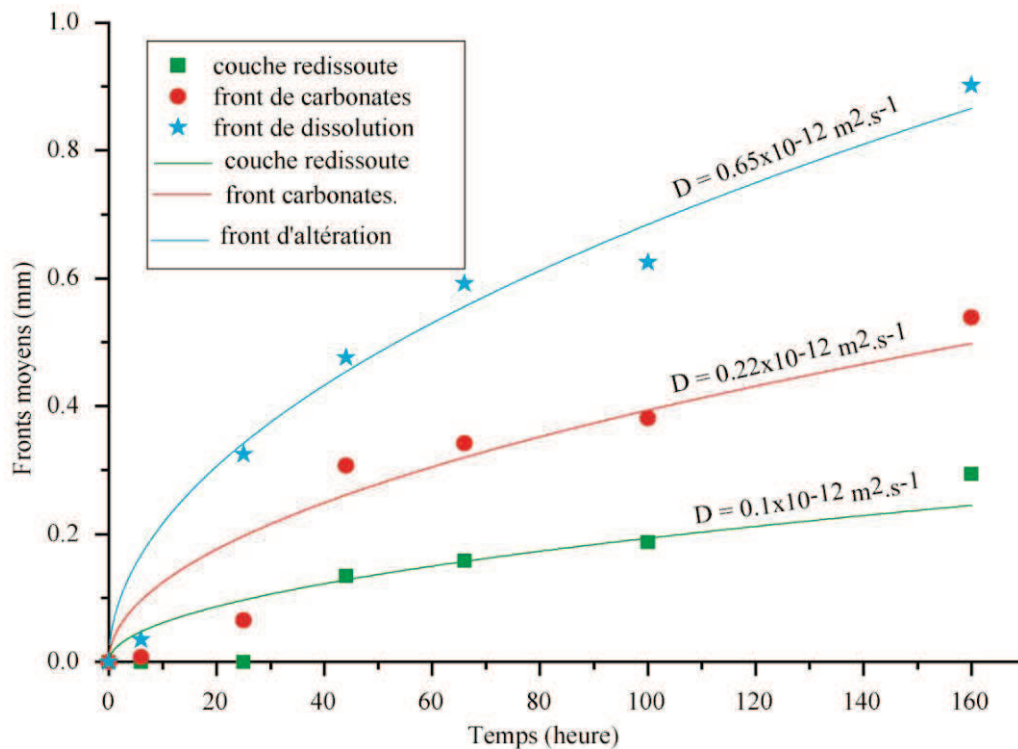


Figure 9.11 : Ajustement des positions des fronts d'altération par un modèle de diffusion simple de types racine carrée du temps.

Lorsqu'on approfondit l'observation on se rend compte que les coefficients de diffusion apparents associés sont assez faibles (de l'ordre de $10^{-13} m^2.s^{-1}$). Néanmoins, ils restent toujours dans la gamme de diffusion dans les matériaux cimentaires (10^{-11} et $10^{-14} m^2.s^{-1}$). On peut ainsi avancer l'hypothèse suivante : la diffusion est combinée à une cinétique de dissolution et de précipitation de la calcite. En effet on constate surtout pour les fronts de re-dissolution et de carbonatation que les deux premiers points de leurs courbes respectives

sont éloignés de l'ajustement. Il convient de repositionner les points en s'éloignant de l'origine (0) pour ces deux cas. Les résultats sont sans équivoques. La diffusion seule ne permet pas d'expliquer la dissolution et la précipitation de la calcite. Ces réactions sont contrôlées également par la cinétique chimique. Ainsi le meilleur ajustement du front de redissolution et de carbonatation (figure 9.12) est une loi de puissance de type concave ($x \sim t^2$). Par contre, le front d'altération s'accorde bien avec une diffusion dominante.

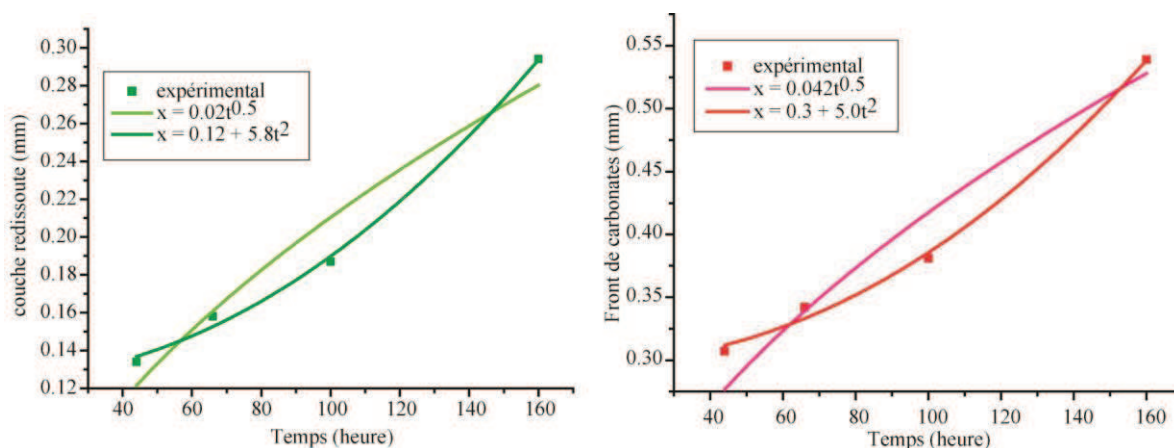


Figure 9.12 a : Correction des ajustements avec une loi de puissance. A gauche le front de redissolution et à droite le front de carbonatation.

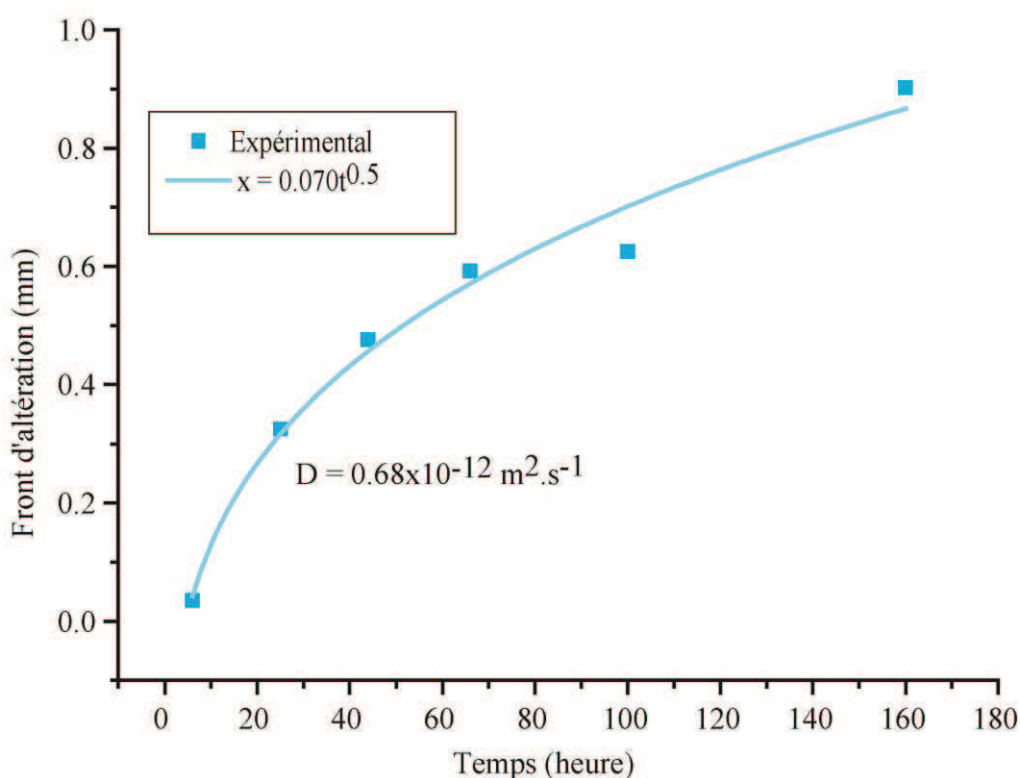


Figure 9.12.b : Ajustement du front de dissolution par une loi de diffusion.

Le fait que le modèle d'ajustement décrivant le processus de diffusion suive une loi de racine carrée du temps démontre bien la pertinence du protocole expérimental décrit à la section 9.2.1.

Par ailleurs, le développement des épaisseurs d'altération s'accompagne d'une modification de la microstructure au cours du temps. Par conséquent, la porosité varie en fonction du temps, ce qui entraîne que le coefficient de diffusion varie également en fonction du temps et en fonction des épaisseurs des couches.

CHAPITRE 10

MODELISATION NUMERIQUE : GEOCHIMIE ET TRANSPORT REACTIF

Les modèles numériques destinés à décrire l'altération des pâtes de ciment doivent être capables de coupler les mécanismes du transport réactif, mais aussi des propriétés hydrodynamiques. Très peu d'études ont abordé le couplage d'un modèle numérique de transport réactif avec des résultats expérimentaux. Moranville et al. (2004) ont développé un modèle qui couple la chimie et le transport afin d'affiner la compréhension de la dégradation d'une pâte de ciment. Jacquemet (2005) a également comparé ces résultats expérimentaux obtenus de l'altération d'un ciment hydrothermal avec une approche numérique. Récemment Huet et al. (2010), et Corvisier et al. (2010) ont respectivement appliqué les données expérimentales issues des travaux de Duguid et al. (2005), et de Rimmelé et al. (2008) pour modéliser les phénomènes couplés transport-réactif dans le cas de la dégradation des pâtes de ciment.

Dans cette étude nous avons développé un modèle thermodynamique sous le code GEMS-PSI permettant d'étudier les assemblages de phases et le comportement de la solution interstitielle des deux pâtes de ciment soumises à une saumure riche en CO₂ ou à une pression de CO₂ supercritique ou gaz. Enfin un modèle 1D couplant chimie et transport dans la pâte de ciment a été mis en place à partir du code géochimique PHREEQC. Il permet de caractériser l'évolution chimique et microstructurale des zones d'altération.

10.1 Modélisation géochimique et thermodynamique

La modélisation thermodynamique a été réalisée à l'aide du code de spéciation et de calcul géochimique GEMS (Kulik, 2009). L'objectif de cette modélisation est de comprendre les phénomènes associés aux modifications de phases et la succession des assemblages des

phases de la pate de ciment durcie (Portlandite, CSH, Ettringite, hydrogrenat...) après exposition à une concentration continue de CO_2 . Une fois que la pate de ciment est soumise à une solution salée enrichie en CO_2 ou une vapeur de CO_2 , les matériaux cimentaires au contact avec le fluide acide réagissent, se dissolvent et précipitent des phases de néoformation (calcite, silice amorphe, ...). La base de données thermodynamique GEMS-PSI (Thoenen et al., 2003 and Hummel et al., 2002) fournit l'ensemble des espèces aqueuses et certaines phases solides du modèle (Portlandite, calcite). La plupart des phases de ciment telles que les CSH, l'hydrotalcite, l'étringite, l'hydrogarnet sont fournies à partir de la compilation CEMDATA07, réalisée par Lothembach et al. (2007).

10.1.1 Description du système

Les conditions de la modélisation sont telles que la pate durcie est titrée en continue par une solution de $\text{NaCl}+\text{CO}_2$ sous une température de 60°C et une pression de 10 MPa (fig.10.1). Le fluide enrichi en CO_2 est composé de 29 g/L de NaCl , 18.9 g/L de CO_2 et 0.056 g/L de CaCl_2 . Il s'agit de la même composition que celle de la saumure qui a été utilisée pour les expériences de percolation. Un deuxième cas de simulation consiste d'exposer la pate de ciment à une pression de CO_2 à l'état gazeux (ou supercritique). L'avantage du modèle thermodynamique est de permettre un calcul rapide de l'évolution des phases qui réagissent et celles qui se forment le long de la réaction de carbonatation. L'inconvénient est que le modèle (0D), ne permet pas de suivre l'évolution des réactions en fonction de l'espace.

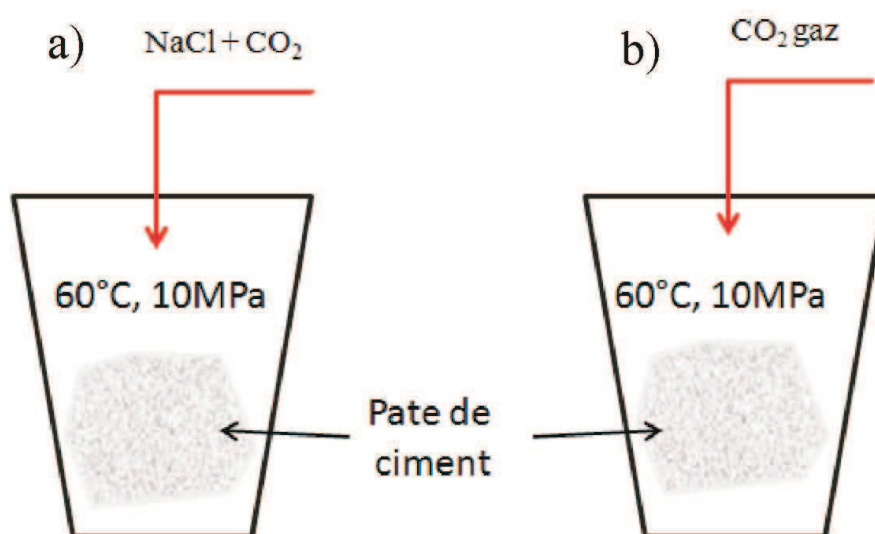


Figure 10.1 : Schéma conceptuel du titrage de 100g de pate de ciment avec une saumure enrichie en CO_2 (à gauche) et du CO_2 vapeur à droite

10.1.2 Modification des assemblages minéralogiques au cours de la carbonatation

Les figures 10.2 (A, B, et C) montrent les changements des phases minérales au cours de la carbonatation des deux pâtes de ciment modèles (en ordonnées : fraction de chaque phase en cm^3/g de ciment, et abscisses : le volume de fluide enrichi en CO_2 par volume de roche en mL/cm^3). Les séquences minéralogiques démontrent que la carbonatation des phases cimentaires initiales est un processus complexe. La formation des séquences est fonction de la quantité de CO_2 ajoutée dans le ciment, et sa pression partielle (Glasser and Matschei, 2007). La calcite commence à se développer dès que les premiers cristaux deviennent stables et continue ensuite dès lors que le volume de CO_2 augmente. Les figures 10.2 (A et B) représentent les séquences minéralogiques obtenues sur les deux pâtes de ciment (OPC-OWC) soumis au titrage d'une solution salée enrichie en CO_2 . La zone I correspond à la composition initiale de la pâte avant l'arrivée du CO_2 . Dès que le volume de saumure injecté atteint 5ml, la quantité de la portlandite diminue progressivement et la calcite commence à se former. La carbonatation de la portlandite couvre la totalité de la zone II. Au cours de la carbonatation de la portlandite, les CSH restent non affectés. L'amorce de la carbonatation des CSH intervient dès que la quantité de portlandite s'épuise (volume du fluide injecté égal à $1000 \text{ ml}/\text{cm}^3$). Les CSH continuent sa carbonatation en enrichissant le ciment en silicium, et diminution du rapport Ca/Si. La carbonation des CSH passe par différents étapes qui correspondent à une diminution progressive du rapport C/S, et la concentration de la silice amorphe. On remarque que les phases intermédiaires qui forment la solution solide entre la Jennite ($C/S = 1.65$) et la tobermorite ($C/S = 0.8$), ne sont pas représentées ici. La silice amorphe précipite dans la zone III, et constitue le degré ultime de l'altération des CSH par le CO_2 . Pour les deux types de ciment, les taux de carbonatation de l'ettringite et le Si-hydrogarnet sont très faibles. La brucite se transforme en hydrotalcite. La carbonatation de ces hydrates dits secondaires coïncide avec celle des CSH. On peut aussi noter qu'au bout de la carbonatation, le volume de la calcite semble le même pour les deux pâtes mais la quantité de silice amorphe formé pour le ciment portland (figure 10.2 A) est assez faible par rapport à celle du ciment pétrolier (figure 10.2 B).

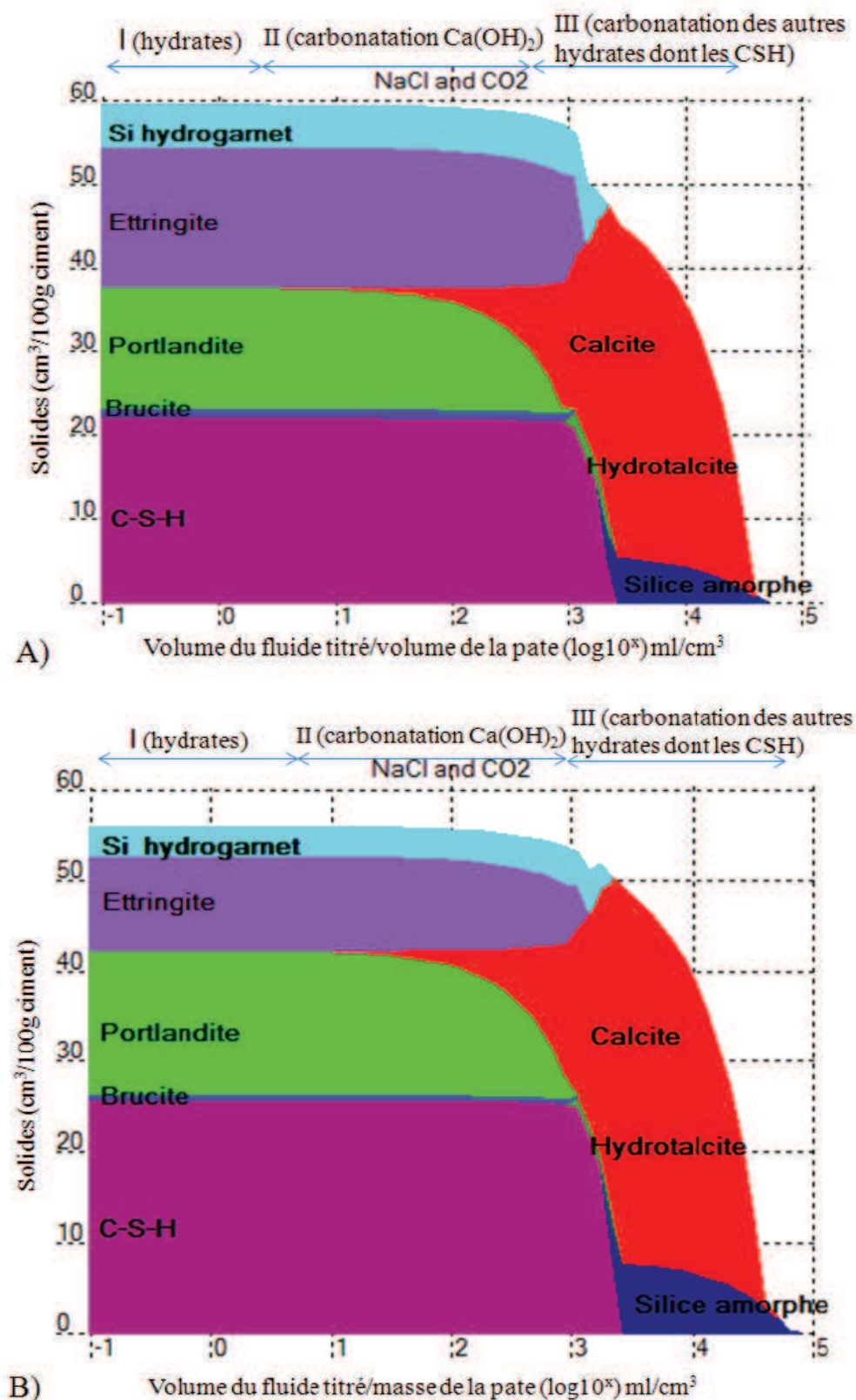
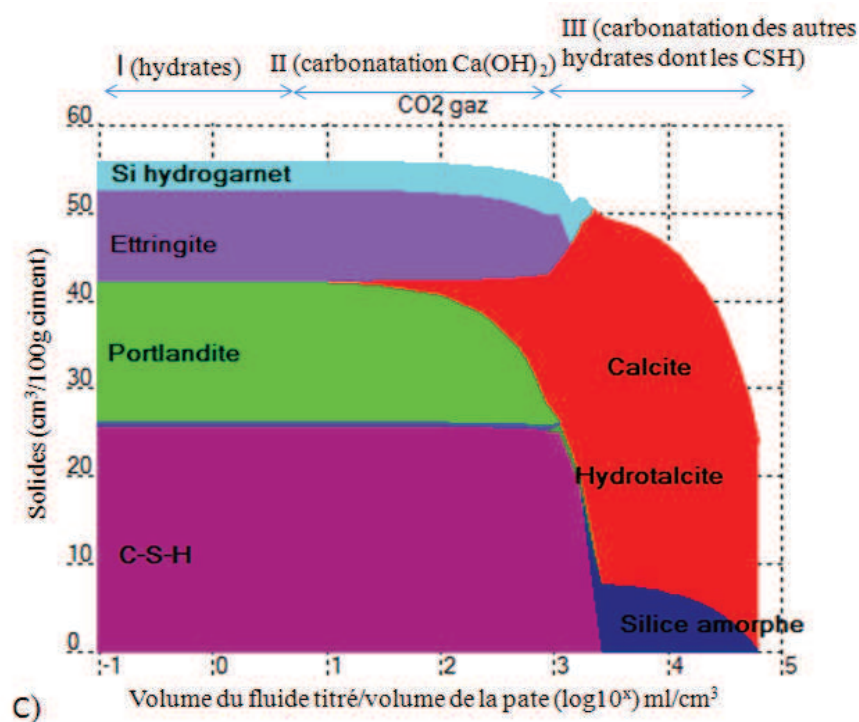


Figure 10.2: Séquences de phases minérales obtenues lors de la carbonatation d'un ciment portland (A) et un ciment pétrolier (B) en présence d'une saumure riche en CO₂.

Le cas où le ciment est exposé au CO_2 gaz (figure 10.2 C) a été simulé uniquement pour le ciment pétrolier (OWC). Les résultats sont quasi similaires à ceux obtenus à partir du fluide enrichi en CO_2 . En effet la carbonatation résulte principalement de la dissolution de la portlandite, de la décalcification des CSH, et accessoirement de l'altération de l'étringite et du Si-hydrogarnet. . Cependant il est à constater que le volume de calcite précipitée est assez important lorsque le CO_2 est à l'état supercritique. Cette observation rappelle ce que nous avons observé expérimentalement lorsque le système évoluait à un état quasi statique (réaction pseudo-batch). En revanche contrairement à ce qui a été révélé par l'expérience, la couche de silice amorphe précipite à la fin de la carbonatation des CSH. Cette précipitation est peut être due à une sursaturation du milieu en CO_2 .



10.1.3 Figure 10.2. C : Séquence minéralogique obtenue lors de la carbonatation d'une pate de ciment pétrolier avec du CO_2 gaz. **Composition des espèces aqueuses**

Le modèle permet de suivre également l'évolution de la concentration de la solution interstitielle au cours de la carbonatation. Nous avons présenté aux figures 10.3 (A, B, C), la variation de la composition chimique de la pate à mesure que la quantité de CO_2 augmente. La concentration des éléments Al et Fe était très faible dans la solution malgré leur concentration plus ou moins importante dans certaines phases de la pate de ciment. On

peut dire que les phases riches en fer telle que la goethite ne sont pas dissoutes par le CO_2 . On peut remarquer aussi que l'ettringite n'est que très faiblement dissoute pour fournir l'aluminium.

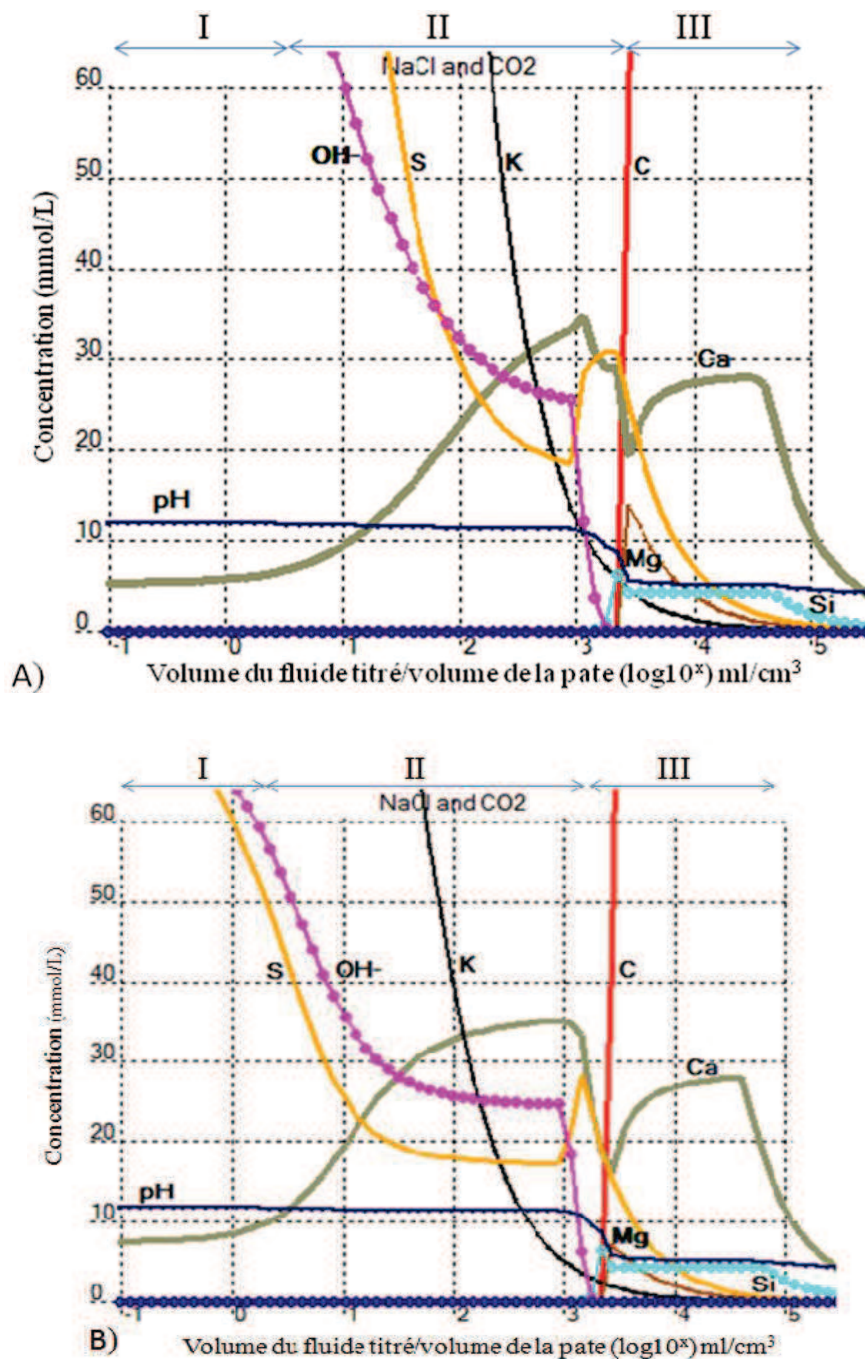


Figure 10.3 : concentration de la solution porales des deux pates de ciment : portland (A) et pétrolier (B).

L'évolution de la concentration montre qu'avant l'arrivée du CO_2 , le pH du système poral était régulé par les ions alcalins et leurs affinités (K, OH, Na, S). Dès que les premières gouttes de saumure riche en CO_2 attaquent le ciment, les concentrations de K et d'OH,

chutent très rapidement au voisinage de 0 (figure 10.3 A, B). La concentration des ions sulfates (représentés dans la simulation par S), diminuent aussi très vite dès le début de la réaction). Nous avons observé expérimentalement le relargage du soufre dans le fluide dès lors que le CO₂ percole l'échantillon avec une vitesse constante. La portlandite commence à expulser du calcium, une fois que les ions potassium et hydroxydes deviennent minoritaires. Cette dissolution permet au ciment de garder un pH basique par ce système tampon. La concentration de Ca augmente progressivement de 6 mmol/L à 35 mmol/L. Le renforcement de la concentration du calcium dans le fluide est accompagné de la carbonatation de la portlandite (zone II). Lorsque Ca atteint son maximum l'élément carbone augmente brusquement. Cette augmentation abrupte résulte de l'apport continu en CO₂. L'excès de CO₂ est peut être à l'origine de la précipitation de la silice amorphe à la fin de la carbonatation des CSH. La concentration en magnésium suit celle du silicium. On peut s'attendre à la précipitation de la magnésite à partir de la carbonatation de l'hydrotalcite. Néanmoins, cette phase ultime n'a pas été formellement observée.

Dans le cas où la pâte est traitée avec une pression de CO₂ à l'état gaz ou supercritique, on observe un comportement identique que celui du cas avec un fluide riche en CO₂. Cependant le carbone est rapidement équilibré avec le calcium. Tout le carbone porté aurait été fixé en carbonate de calcium (figure 10.3 C). La concentration de silicium reste constante jusqu'à la fin de la réaction, alors qu'elle diminuait pour le cas des figures 10.3 A et B. Le tableau 10.1 récapitule les évolutions successives des différentes phases minérales et la variation du pH.

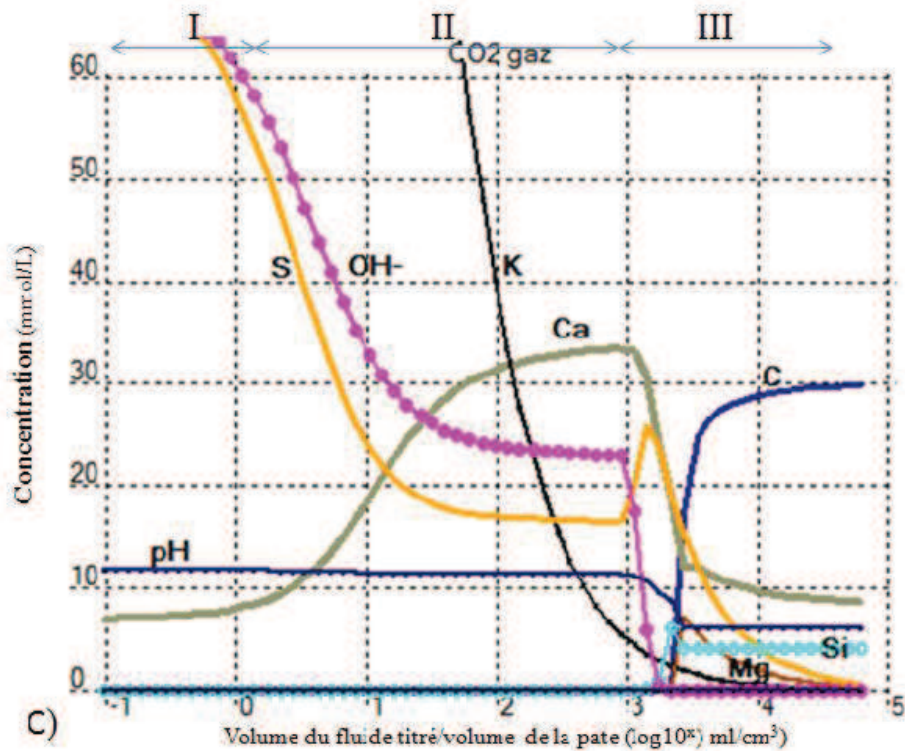


Figure 10.3. C : Evolution de la concentration de la solution interstitielle sur une pate traitée avec du CO₂ gaz.

Tableau 10.1: Récapitulatif du processus de carbonatation des phases cimentaires

Element \ pH	11.7 (initial)	10.7	10.4	10.2	9	7.7	5.5 (final)
Ca	Portlandite	→		Calcite			
Si	CSH1.6	→		CSH1.2	→		CSH0.8 → Silice _{am} , hydratée
S	Ettringite				Calcite		
Mg	Brucite			→		Hydrotalcite	→ Magnesite (?)

10.2 Modélisation du transport réactif

10.2.1 Description du système

Les simulations ont visé à reproduire les expériences de percolation réactive réalisées sur les échantillons. Un modèle unidimensionnel (1D) a été adopté afin de représenter l'altération des phases cimentaires en fonction des épaisseurs de diffusion observées lors des expériences, entre le trou et le ciment non altéré. Le système est décrit par un maillage en une dimension entre la zone d'injection du fluide chargé en CO₂ (interface fluide-

ciment) et une profondeur large de 0 à 12 mm. Le choix d'un rayon de simulation aussi large est motivé par le besoin de couvrir toute la largeur de l'échantillon. La discrétisation consiste en un système semi-infini avec une résolution spatiale de 20 μm . Le système est constitué de mailles serrées au voisinage de la zone de percolation ($x = 0$), afin de rendre compte de la zone où la concentration des réactifs est la plus marquée. Le maillage croît ($x > 0$) à mesure qu'on s'éloigne de la zone de percolation (figure 10.4).

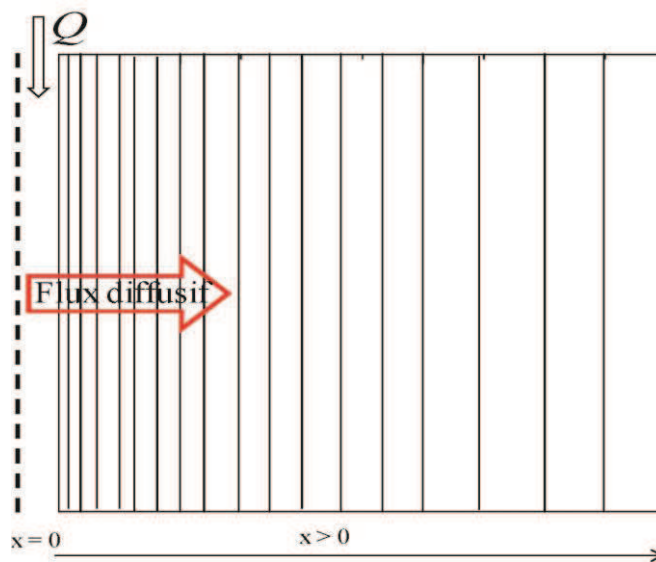


Figure 10.4. Schéma conceptuel du maillage de la simulation 1D.

La diffusion est considérée dans ce modèle comme le mode de transport qui gouverne l'altération de la pâte de ciment. Le coefficient de diffusion ($D = 0.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) appliqué ici est celui qui a été appliqué par Luquot et al (in press), sur l'altération de la portlandite. Le même coefficient de diffusion a été calculé pour correspondre à la diffusion du front d'altération (section 9.3).

Le fluide est injecté à concentrations constantes, ce qui favorise le renouvellement du fluide.

Nous avons considéré initialement au chapitre 6, la carbonatation de la portlandite et la redissolution de la calcite précipitée par le renouvellement permanent du fluide réactif. Dans ce chapitre nous avons considérés également la réactivité des CSH. En effet les CSH se carbonatent également et conduisent à la précipitation de phases amorphes riches en silice. Les conditions initiales consistent en une pâte formée de 6.7×10^{-3} moles de portlandite et de 0.95×10^{-4} moles de CSH. Les surfaces réactionnelles ont été déterminées et représentent $22424 \text{ cm}^2/\text{dm}^3$ et $125501 \text{ cm}^2/\text{dm}^3$, respectivement pour CH et CSH. Nous avons considéré également une pâte théorique dont la concentration de CSH est de 0.12×10^{-3} moles et la

portlandite de 0.15×10^{-3} moles. Les concentrations interstitielles des pates simulées à l'équilibre avec une saumure de pH 7.5 ainsi que les concentrations du fluide d'injection sont données au tableau 10.2.

Les simulations ont été menées en utilisant le code géochimique PHREEQC couplé à la base de données SIT : Thermochimie v.7.b (Amphos 21, BRGM and HydrAsa).

Deux simulations sont présentées dans cette partie de la thèse. La première est réalisée sur la pate modèle à faible concentration en portlandite et CSH. La deuxième simulation concerne le cas avec forte concentration.

Tableau 10.2 : Spéciation chimique du fluide d'injection et de la solution porale du ciment pour les deux phases étudiées.

Constituant	Concentration interstitielle (mmol.L ⁻¹)	Concentration du fluide de percolation (mmol.L ⁻¹)
Ca	28	1.84
C	0	1800
Si	2.7×10^{-3}	0
Na	0	460
Cl	0	480
Mg	Non étudié ici	0.45
pH	12.57	3.87

La calibration du modèle est basée sur les données de la littérature aussi bien pour la cinétique que pour le coefficient de diffusion. Les détails du modèle et la plupart des paramètres sont donnés et appliqués au chapitre 6. Nous rappelons que la constante de dissolution des CSH mesurée par Baur et al. (2004) et utilisée par Geloni et al. (2011), était de $2.81 \times 10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

10.2.2 Présentation des résultats et discussion du modèle.

Le modèle a été développé pour étudier les propriétés de transfert induites par les réactions chimiques entre le ciment et le CO₂.

➤ Profils des concentrations et des flux

Cas 1 : Pate de ciment faiblement concentrée

Les graphes des figures 10.5 indiquent l'évolution des concentrations et des flux des minéraux (CH, CSH et calcite) impliqués dans les processus de carbonatation, en fonction de la profondeur du matériau. Les résultats sont illustrés pour quatre points d'échantillonnage correspondant aux temps 6, 20, 40 et 50 h.

La figure 10.5a montre que la dissolution de la portlandite suit une loi de puissance. La courbe de concentration relative au temps d'altération le plus court indique une évolution régulière de la dissolution de la portlandite. A partir du temps $t = 20$ h toutes les courbes exhibent une dissolution rapide en front raide. Cette forme de dissolution ne permet pas de renseigner aisément les différentes couches d'altération. Les courbes des flux montrent que la vitesse de dissolution perd son importance et devient moins marquée à mesure qu'on s'adresse à de grandes profondeurs. Au temps $t = 6$ h relatif à $400 \mu\text{m}$ d'altération, le pic de flux est de $2.35 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s}$, alors qu'il n'est que de $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s}$ au temps $t = 50$ h correspondant à une profondeur d'altération de $1420 \mu\text{m}$ pour la portlandite et $1250 \mu\text{m}$ pour les CSH. Entre les deux instants d'observation, le flux de dissolution de la portlandite est dédoublé alors que la profondeur d'altération est quadruplée à cause du phénomène de diffusion. La dissolution des CSH est marquée également par une évolution en fronts rapides à mesure que le temps de simulation s'écoule. Malgré la faible teneur initiale en CSH vis-à-vis de CH, les flux des CSH sont assez importants ($4 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s}$), ce qui traduit la décalcification évidente des CSH surtout dans les zones proches de l'interface CO_2 -solide où nous avons observé expérimentalement la précipitation de phases siliceuses hydratées.

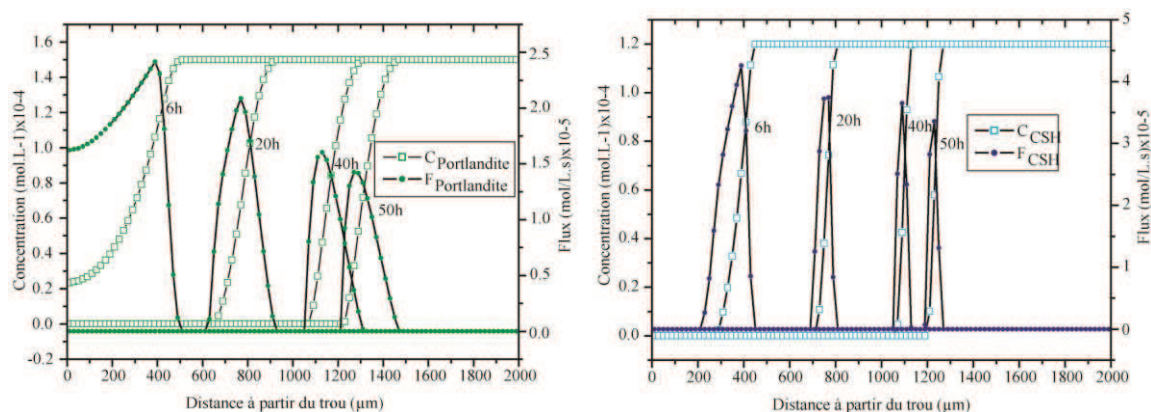


Fig.10.5a : Evolution de la concentration et du flux de CH et de CSH en fonction du temps d'exposition et de la profondeur d'altération : A gauche la portlandite et à droite les CSH.

La figure 10.5b représente l'évolution de la concentration et du flux de la calcite précipitée aux temps t évoqués précédemment.

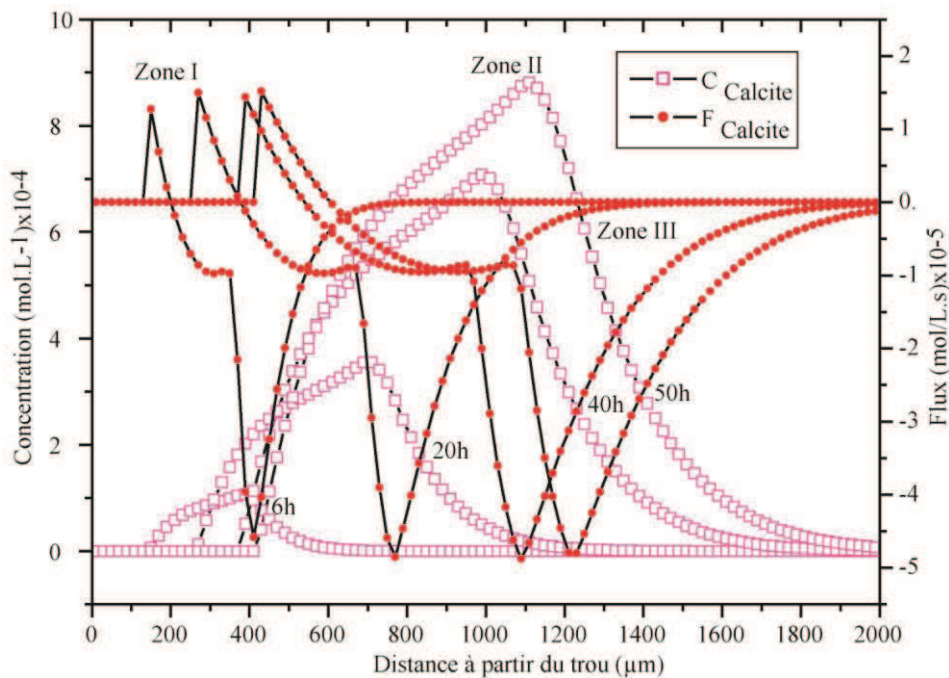


Fig10.5b : Evolution de la concentration et du flux de calcite en fonction du temps et de l'espace. Zone I : Re-dissolution de la calcite et décalcification des CSH. Zone II : Couche de calcite. Zone III : Front de dissolution de portlandite.

On constate que la carbonatation s'élargit en fonction de la profondeur d'altération et du temps de calcul. On peut constater également la présence des trois couches de réaction illustrées par les trois zones de la figure 10.5b.

Au temps $t = 50$ h, la profondeur atteinte par la carbonatation est de $1800 \mu\text{m}$. La carbonatation peut donc se produire au-delà de la zone de transition limitée à $1420 \mu\text{m}$ (figure 10.5a). Ce dépassement a été mis en évidence expérimentalement (chapitre 8, section 3.2) et correspondrait à une diffusion des ions carbonates au delà du front d'altération. Les courbes de flux représentent le taux de dissolution-précipitation de la calcite. On constate qu'entre $x = 0$, et $x = 550 \mu\text{m}$, pour les échantillons étudiés, la calcite a été ré-dissoute. En effet les flux sont positifs dans cette profondeur. Les flux négatifs entre 550 et $1800 \mu\text{m}$, représentent la précipitation de la calcite.

Afin d'esquisser le phénomène de carbonatation, nous avons tracé les courbes relatives à l'évolution des indices de saturation (I_s) des phases impliquées (CH, CSH, calcite, CO_2), en fonction de la profondeur d'altération. Pour $x = [0-1500 \mu\text{m}]$, qui correspond à la zone

d'altération, $I_s [CH, CSH] < 0$. Cela signifie que ce domaine représente la zone de transfert entre portlandite-calcite, CSH-calcite et CSH-SiO₂ (amorphe). Le CO₂ qui est normalement saturé à l'interface fluide ciment ($C = 1.8$ moles), voit son indice de saturation diminuer avec l'extension de l'altération dans des profondeurs importantes. Au-delà de 500 μm $I_{s\text{CO}_2} < 0$, et la calcite initialement absente dans le ciment voit son indice de saturation augmenter. Cependant, la zone comprise entre 0 et 350 μm présente un indice de calcite négatif, puisque la calcite a été ré-dissoute par la forte concentration de CO₂ lié au renouvellement du fluide.

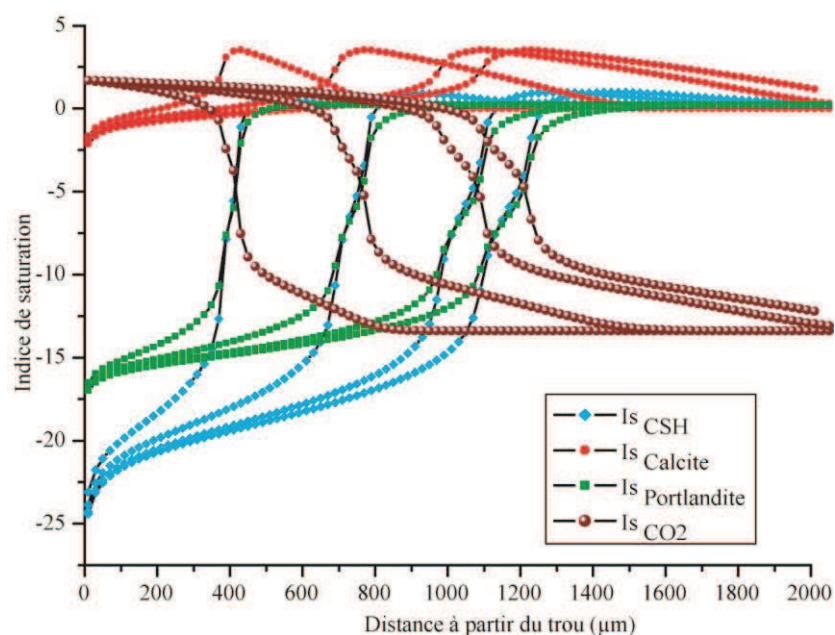


Fig.10.6 : Représentation des indices de saturation des phases : CSH, CH, Calcite et CO₂.

Cas 2 : Pate de ciment fortement concentrée.

Nous avons observé pour le ciment théorique avec une concentration initiale de 0.67×10^{-2} moles de portlandite et 0.95×10^{-4} moles de CSH que la variation des concentrations des phases suivait une loi de puissance également (figure 10.7a). En revanche, les fronts raides initialement soulignés pour les faibles concentrations (figure 10.5a), ont laissé place à des fronts d'altération plus ou moins étalés. Il est facile dans ce cas de distinguer les différentes zones d'altération (zone de re-dissolution, zone de calcification et zone de transition). La dégradation du ciment est liée à la diffusion des ions H⁺. Dans ce cas présent, la diffusion est progressive, laissant le temps à la réaction de créer les différentes couches observées dans les expériences. A mesure que la pate de ciment saine s'éloigne de la zone d'injection, les courbes de concentration de CH et de CSH, deviennent plus ou moins raides. Ce

changement de géométrie entre la zone à proximité du flux et la zone lointaine s'explique par l'établissement d'un gradient de concentration entre les ions H^+ et le ciment. En effet, dans la zone de contact ciment- CO_2 , le gradient de concentration était très important, que la dissolution de la portlandite et la re-dissolution de la calcite, ne permettait pas un retour rapide du matériau vers un état d'équilibre. Une cinétique plus ou moins lente de dissolution-précipitation s'opérait. Un peu plus loin en direction du cœur de l'échantillon, à cause de la mise en place de la couche carbonatée et de la consommation progressive des H^+ , la quantité qui diffuse au cœur du ciment sain, ne favorise pas une déstabilisation importante des phases cimentaires et le système revient très vite à l'équilibre. L'épuisement des protons H^+ traduit un faible gradient d'altération puisque la fixation des ions bicarbonates (HCO_3^-), libère des protons de moins en moins concentrés dans le flux diffusif.

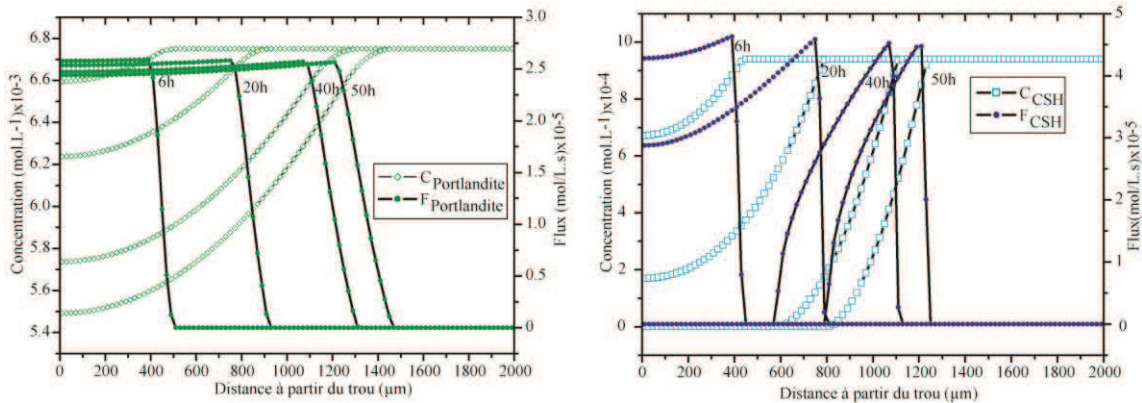


Fig.10.7a : Concentration et flux des minéraux impliqués dans le processus d'altération des ciments après 25h d'exposition du ciment au CO_2 .

Notons aussi que les courbes de flux ont de géométries différentes, entre la zone à proximité de l'endroit où s'opère le renouvellement du fluide et l'intérieur de l'échantillon. Les flux de portlandite et de CSH diminuent aussi en fonction de la profondeur. On s'aperçoit aussi que les pics de flux de dissolution de portlandite, ne sont pas bien différenciés par la forme de cloche observée dans le cas avec une faible concentration initiale de $Ca(OH)_2$ (figure 10.5a).

La forme en cloche étalée est observée dans le cas des CSH, montrant que le système tend à s'équilibrer très vite avec la diminution de la capacité de diffusion des ions H^+ .

Les graphes de concentration et de flux de calcite (figure 10.7b), rappellent ceux de la figure 10.5b. La zone de carbonatation s'étend au-delà de la limite du front de dissolution (jusqu'à 1800 μm). Les courbes de flux et de concentration de calcite montrent aussi la

mise en place de différentes couches d'altération entre la zone à proximité de l'interface fluide-matériau et un peu plus loin vers le ciment intact. Une zone de re-dissolution qui s'étend jusqu'à 600 μm indique un flux de calcite positif, traduisant sa dissolution (zone I). Une zone de carbonate très large d'environ 1200 μm en moyenne, pourrait être à l'origine de la mise en place des fronts raides d'altération de CH et CSH. En effet la réduction de la porosité par la carbonatation impacte sur le coefficient de diffusion, et entraîne une chute de la concentration de H^+ .

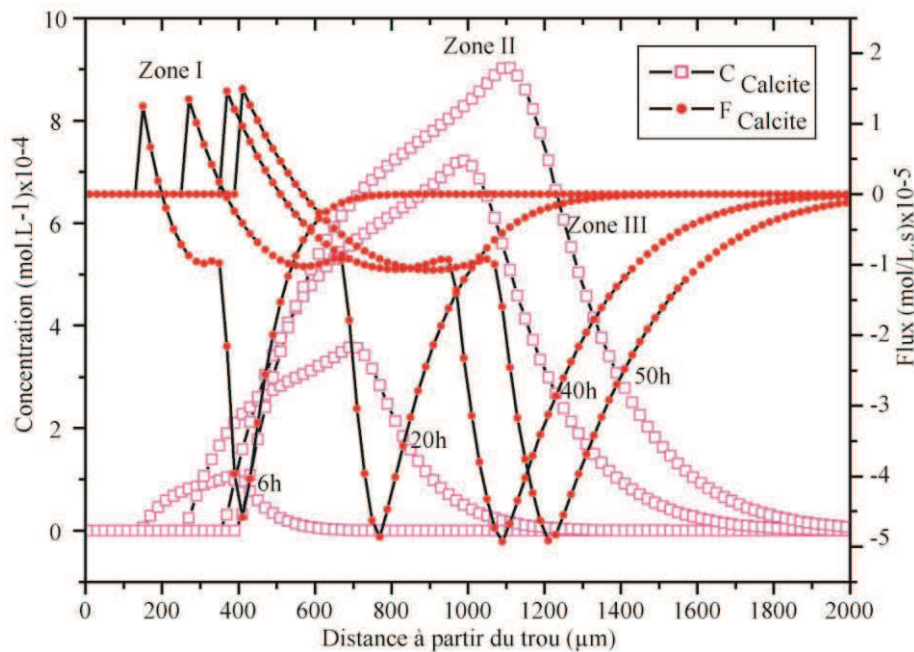


Figure 10.7b : Courbes de concentration et de flux de calcite en fonction de la profondeur d'altération et du temps de simulation. On note que la concentration maximale de calcite et le flux maximal de dissolution sont les mêmes avec ceux du cas 1.

En comparant les courbes de concentration de calcite formée à l'instant $t = 50\text{h}$, on se rend compte que quelque soit la concentration initiale en portlandite et en CSH, la teneur de calcite formée est sensiblement la même ($8.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Dans les deux cas étudiés, nous avons vu qu'autour de 550 μm et à $t = 50\text{h}$, les flux étaient les mêmes. Ce résultat démontre qu'il existe une certaine concentration de portlandite et de CSH seuil, où quelque soit la vitesse de dissolution, on forme la même quantité de calcite.

Les courbes de pH (figure 10.8) tracées à différents temps de simulation (6, 20 et 50h), expliquent la variation des fronts d'altération en fonction du temps et de la profondeur

d'altération. Elles démontrent que les faibles profondeurs correspondant à des concentrations de H^+ et HCO_3^- importantes, le pH croit rapidement, dès que la couche de calcite se met en place ($t = 6$ et $t = 20h$). Plus le temps de simulation est important et plus les ions H^+ renouvelés tendent de diffuser via la couche des carbonates, ce qui explique, l'étalement de la courbe de pH pour le temps $t = 50h$. Ce résultat contraste avec l'évolution de la concentration de portlandite et de CSH qui s'équilibre très vite avec les durées de simulations longues

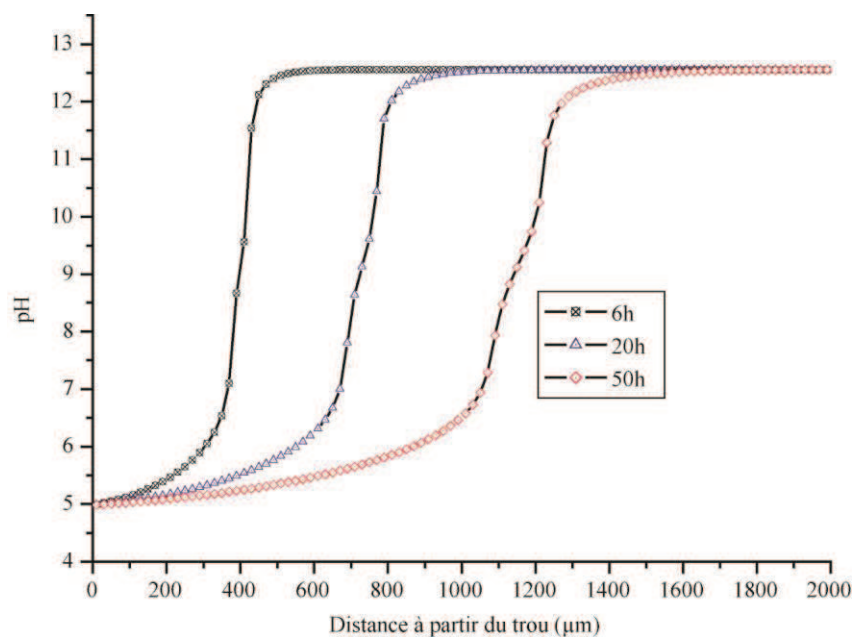


Figure 10.8 : Variation du pH entre la zone d'injection et l'intérieur de l'échantillon non altéré. La figure montre que plus le temps de simulation est important et le H^+ diffuse loin avec un front étalé.

Nous avons observé pour l'expérience T66 (cf. chapitre 9), qu'au bout de 66h, la profondeur d'altération de la pate était de 760 µm, soit le double de la simulation. Par ailleurs les simulations réalisées par Luquot et al, sur un ciment portland avec les mêmes paramètres que ceux du cas 1, ont assez bien reproduit les mêmes profondeurs d'altération que celles de l'expérience P1 et P3 (cf. chapitre 6). On a vu clairement à travers les deux simulations le rôle du temps d'exposition sur l'altération. Cependant même dans le cas d'une courte période de simulation, le front de carbonate semble s'étaler sur une largeur de 300µm, sur un total de 450 µm d'épaisseur d'altération. Le fait de ne pas pouvoir reproduire les fines épaisseurs de calcite visualisées par les expériences, peut s'expliquer par la non prise en compte par le modèle de certains paramètres qui influencent le coefficient

de diffusion tel que l'humidité et la saturation du milieu qui peut diminuer sensiblement le coefficient de diffusion, même si l'effet de blocage par les carbonates a été prédi. Certains auteurs ont également observé un étalement du front de réaction, plusieurs fois plus grand que ce qu'ils ont obtenu expérimentalement (Jaquemet, 2006 et Moranville, 2008). Ils ont lié ce phénomène d'étalement du front par un effet de blocage par la calcite. Il convient de prendre en compte de toutes les propriétés qui influencent la diffusion et mieux connaître les paramètres d'entrée comme la cinétique de CSH pour reproduire ce qui est observé par les expériences de percolation. Le coefficient de diffusion n'est pas constant tout le long du front d'altération, il doit être calculé à chaque pas de temps pour permettre une reproduction fidèle des expériences sur les longues durées de calcul.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale, limites et perspectives

Le captage et le stockage du CO₂ dans les enveloppes géologiques sont aujourd'hui acceptés comme des technologies prometteuses pour réduire substantiellement les émissions de gaz à effet de serre. Les formations géologiques offrent des capacités de stockage importantes. Elles doivent aussi être capables d'accepter les débits d'injection imposés et surtout de disposer de systèmes assurant l'étanchéité pour le long terme. En effet, pour que la technologie soit sûre et durable, il convient de minimiser tous les risques de retour du CO₂ injecté. Il a été identifié que le CO₂ serait susceptible de fuir le long de drains structuraux tels que les microfissures présentes ou réactivées dans la matrice d'une pâte de ciment durcie. L'évaluation qualitative et quantitative des risques de fuites et l'analyse des microstructures développées par les interactions entre la saumure chargée en CO₂ et les phases cimentaires constituent la base des résultats présentés dans ce travail. Elles ont permis d'apporter des éléments de réponses aux objectifs énumérés dans l'introduction de cette thèse. De ce fait des expériences de percolation réactive ont été réalisées, afin de suivre et de comprendre les phénomènes couplés de géochimie et hydrodynamique qui conditionnent la dégradation du ciment de puits en présence du CO₂. La variation de la géométrie des microfissures est également une des conséquences de l'attaque acide sous des conditions de réservoir souterrain. Les expériences ont été menées sur des échantillons cylindriques fracturés de différentes ouvertures. Deux ciments de formulation différente ont été utilisés pour préparer les échantillons :

- Un ciment portland ordinaire (CEMI)
- Un ciment pétrolier (OWC) de classe G

Les pâtes durcies ont été obtenues dans les mêmes conditions de cure ($e/c \cong 0.4$, cure atmosphérique). Une méthodologie expérimentale et analytique spécifique a été appliquée pour cette étude. En se basant sur cette méthodologie, nous étions capables de suivre en

CONCLUSION

conditions in-situ (60°C et 10MPa) le comportement hydrodynamique de l'échantillon fracturé étudié et l'évolution de la composition chimique au cours de l'altération des phases cimentaires (portlandite, CSH, ettringite). La caractérisation microstructurale a été étudiée par la microtomographie à rayons X (XRMT) associée aux techniques conventionnelles d'imagerie (MEB-EDS). L'étude de la composition chimique des structures développées par l'altération à l'attaque acide a été approfondie par des profils MEB-EDX, micro-Raman et par la microsonde électronique. Le bilan de masse est estimé à partir des analyses des effluents et des analyses thermogravimétriques et chimiques sur poudre. Les résultats des différentes expériences ont montré en effet le rôle des paramètres hydrauliques permanents, de la géométrie de la fracture et de la pression du CO₂ sur les processus réactionnels et hydrodynamiques des échantillons cimentaires.

Les expériences sur le ciment portland ordinaire

Les expériences menées sur les échantillons fracturés du ciment portland (chapitre 6), ont démontré l'influence déterminante du débit d'injection et du renouvellement du fluide sur l'altération des phases cimentaires. Ces deux paramètres ont joué un rôle majeur sur l'évolution de la perméabilité. L'expérience P3 réalisée sur un échantillon faiblement ouvert a été conduite avec un flux de CO₂ quasi-statique. Le système s'est comporté comme un réacteur fermé. Les processus réactionnels dominants consistaient en la conversion de la portlandite en carbonates de calcium. Les carbonates ainsi précipités ont colmaté l'ouverture de la fracture à mesure que le temps d'exposition de l'échantillon au CO₂ s'écoulait. La carbonatation de la fracture a induit une augmentation continue de la différence de pression à travers l'échantillon et la chute de la perméabilité de l'échantillon. Le cas de l'expérience P1 dont la fracture de l'échantillon est largement ouverte ($a_0 = 30 \mu\text{m}$), nous avons observé une perméabilité quasi stationnaire au cours de l'expérience malgré l'altération évidente à la surface de la fracture. Cette évolution est interprétée par la précipitation des matériaux riches en silice amorphe qui maintenait constante l'ouverture de la fracture. Il est à noter en effet que le renouvellement du fluide acidifié ($Q = 2 \text{ ml.mn}^{-1}$) dissolvait continuellement la calcite initialement précipitée sur la fracture et décalcifiait les CSH. Lorsque l'expérience est menée sur un échantillon avec une fracture modérément ouverte (13.6 μm), et un débit dix fois plus faible (0.2 ml.mn⁻¹), la perméabilité de la

fracture augmentait lentement jusqu'à stabilisation. La vitesse de percolation étant suffisamment rapide ne favorise pas la résorption que partiellement de la calcite précipitée à la surface de la fracture.

Les expériences sur le ciment de classe G

L'expérience G2 a été réalisée dans les mêmes conditions de débit et de temps d'exposition que l'expérience P1 (2ml.mn^{-1} , $t = 5.5\text{h}$). Nous avons observé des résultats similaires ; à savoir, une évolution quasi constante de la perméabilité induite par la précipitation des phases amorphes. Le front d'altération résultant de la diffusion des ions H^+ dans le ciment était de même épaisseur que pour P1 soit autour de $280\mu\text{m}$. Nous avons observé pour l'expérience G1 (ouverture = $37\mu\text{m}$, débit = 2ml.mn^{-1} et $t = 26\text{h}$), que la perméabilité était maintenue constante pendant 15h puis diminuait progressivement. Les 15 premières heures où nous avons enregistré une évolution constante de la perméabilité correspond à la période de croissance de la phase enrichie en silice amorphe. En effet, la décarbonatation de la calcite s'accompagne d'une décalcification progressive des CSH, induisant la polymérisation de matériaux amorphes. Sachant que la réaction de carbonatation de la portlandite et des CSH s'accompagne à une libération d'eau, les CSH décalcifiés s'hydratent et croît progressivement. L'augmentation de l'épaisseur de la silice amorphe a entraîné la diminution de l'ouverture et donc la chute de la perméabilité. Le développement de cette couche favoriserait une autorégulation du système de confinement en réduisant significativement le taux de fuite le long de microfracture. Quant à l'expérience G3, elle a été réalisée sur un échantillon fracturé de faible ouverture ($a_0 = 4.7\mu\text{m}$). L'expérience a démontré la conséquence positive par la cristallisation de calcite au sein de la fracture entraînant le colmatage. La courbe de perméabilité en forme de cloche étalée explique la succession de réaction de dissolution de la fracture entraînant une légère ouverture suivie de la précipitation continue qui a induit une importante chute de la perméabilité. L'évidence de la fixation du calcium par précipitation est expliquée par la chimie du fluide (chapitre7, section7.1). Nous avons noté que la variation de la concentration (concentration sortante – concentration entrante) de calcium était inférieure à 0 sur la quasi-totalité de la durée de l'expérience. Pour l'expérience G4 menée sur un échantillon hétérogène de fracture rugueuse et d'ouverture hydraulique moyenne de $14\mu\text{m}$, une zone de canalisation de

l'écoulement a été identifiée. L'analyse microstructurale a montré quatre différentes régions de densité et de porosité différente, alors que trois couches sont habituellement rencontrées lors de la réaction d'un fluide riche en CO₂ avec une pâte de ciment standard. La zone dite de re-dissolution exhibe des fantômes de carbonates (plus dense que la couche de silice) ayant résisté au renouvellement de la saumure acidifiée. Ces restes de calcite sont une preuve complémentaire que la carbonatation de la portlandite et des CSH est la première phase de réaction entre le CO₂ et le ciment. Les observations faites dans le cas de renouvellement permanent du fluide aboutissant à la dissolution de la couche carbonate sont dissemblables de ce qu'on observe en mode « batch » (Rimmelé et al, 2008, Neuville, 2008 entre autres), à une injection quasi statique (expérience P3 de ce travail) ou en cas d'une fracture d'ouverture très limitée inférieure à 10 µm (expérience G3 dans ce travail et Bachu et al, 2009). L'effet de la pression partielle de CO₂ est très remarquable aussi bien pour les expériences avec 4.7 MPa ou avec 2.23 MPa. Les conditions thermodynamiques (60°C et 10MPa) permettent la solubilisation d'une concentration importante de CO₂ suffisant pour altérer significativement le ciment dans les deux cas.

Modélisation des processus couplés hydrodynamique et géochimique.

Les expériences réalisées à partir des pastilles percées de ciment de classe G ont permis d'expliquer les processus qui gouvernent l'étalement des fronts réactionnels. Nous avons pu constater que la réaction de dissolution des phases cimentaires était contrôlée exclusivement par la diffusion impliquant des équilibres locaux (figure 9.12b). Les coefficients de diffusion étaient inférieures à un ordre près aux valeurs communément appliquées dans les modèles de transport-réactif (Huet et al, 2010, Bentz et al, 2000) surtout pour les fronts re-dissous et carbonatés. Nous avons émis et vérifié l'hypothèse que la cinétique réactionnelle joue également un rôle non négligeable dans la dissolution et précipitation de la calcite (Luquot et al, in press, Corvisier et al, 2010, Plummer et al, 1978). Ainsi les formes des courbes d'ajustement des fronts ne correspondent pas à une loi de racine carrée du temps.

A noter que le modèle d'ajustement néglige les effets de la couche de carbonate de chrome sur la diffusion du CO₂. Cette couche de carbonate de chrome induite par les conditions expérimentales, empêche une analyse fine des processus. Les expériences doivent donc être refaites dans des conditions mieux maîtrisées. Néanmoins nous avons validé l'intérêt de ce

CONCLUSION

protocole expérimental pour mesurer la vitesse d'avancée et l'épaisseur des fronts en fonction du temps d'exposition.

Le modèle paramétrique de Deremble et al,(2011), associant les propriétés physico-chimiques du fluide et de la pâte de ciment avec les propriétés hydrodynamiques du fluide a été testé et appliqué pour prédire le taux de fuite lors des expériences sur les échantillons fracturés réalisées dans ce travail. Le modèle était concluant puisqu'il prédit ce qui a été observé expérimentalement par Bachu and Bennion, 2009, Luquot et al, 2012. Ces auteurs ont observé qu'une fracture de faible ouverture entraîne un colmatage de la fracture. Nous avons vérifié cette observation en appliquant le modèle paramétrique sur l'échantillon G3. Effectivement, la réduction évidente du risque de fuite est assurée. Cependant les expériences P1 et en moindre degré G4 sont caractérisées par une fuite évidente. L'expérience P2 malgré la perméabilité légèrement croissante tend à la stabilisation de la fuite par la croissance de la couche externe carbonatée. Ces conclusions vérifient bien ce qui a été démontré par les expériences. Il est de rappeler que même en cas de fuite évidente, les expériences ont montré qu'elle se stabilisera très vite.

Le modèle géochimique est hydrodynamique appliquée à partir du code de spéciation GEMS et couplé à la base de données thermodynamique CEMDATA07 a également contribué à comprendre l'évolution du processus chimique en supposant des états d'équilibres locaux. Il a permis de suivre la continuité de disparition et d'apparition des phases selon le séquençage induit par la carbonatation. La portlandite se dissout le premier dès que le ciment est exposé au CO_2 . Lorsque le calcium est sursaturé dans la solution porale, la calcite précipite. L'épuisement de la portlandite marque le début de la décalcification des CSH et des autres phases comme l'étringite qui participe au bilan global de production de calcite. L'étape ultime de l'altération des CSH est la formation de silice amorphe par polymérisation des SiO_2 .

Modèle couplé chimie transport

Les simulations du transport-réactif conduites sur PHREEQC ont aidé à comprendre l'altération d'une pate de ciment soumise à un fluide riche en CO₂. Il existe un fort gradient de pH entre le fluide de percolation acide (pH ~4) et la pate de ciment (pH ~12.6). La réaction d'altération du fluide acidifié sur le ciment est évidente et elle est reconstituée par le modèle. Les trois couches caractéristiques de la dégradation de la pate ont été reproduites. La dissolution de la portlandite et la précipitation de la calcite ont été décrites avec succès avec des valeurs de cinétiques puisées de la littérature. La retro-dissolution des carbonates ainsi que la décalcification et la précipitation des matériaux amorphes ont été fidèlement reproduites. Cependant il a été constaté que le modèle surestime les épaisseurs des couches d'altération notamment la couche de carbonate. Toutes les simulations réalisées ont montré que la couche de calcite est étendue sur toute la largeur du front d'altération. Nous avons expliqué cette observation par le fait que le modèle néglige quelques propriétés de transport dont l'effet des variations de porosité induits par la précipitation des carbonates et qui limiterait la diffusion du CO₂ sur des faibles épaisseurs telles que celles observés dans nos expériences. Ainsi, le coefficient de diffusion n'est pas constant, mais change en fonction du temps et en fonction des épaisseurs des couches d'altération. Ceci permettrait aussi d'expliquer que les fronts ne suivent pas une loi de $\alpha\sqrt{t}$

Limites et perspectives

Une première évaluation de l'intégrité de ciment de puits soumis à de forte pression de CO₂ sous des conditions de stockage géologique à été menée dans ce travail. La plupart des processus physico-chimiques et les mécanismes hydrauliques ont été étudiés en combinant plusieurs paramètres et grandeurs en jeu, qui gouvernent ces phénomènes. Les résultats obtenus ont permis de répondre à plusieurs questions relatives au devenir des matériaux cimentaires en cas de fuite au travers des micro-fractures, ainsi que le mode d'altération. Nous avons décrit des situations dans laquelle le système en question évoluerait vers une fuite ou vers un colmatage de la fracture et identifié des paramètres qui contrôlent cette évolution. L'intégration de plusieurs méthodes et techniques ont permis une large gamme d'observation des phénomènes étudiés. Cependant, les temps des expériences étaient relativement courts, pour relater ce qui se produirait dans un vrai système de stockage où le

CONCLUSION

CO₂ devrait y résider indéfiniment. Il est donc nécessaire de réaliser des expériences assez longues pour décrire parfaitement le devenir de l'intégrité du ciment de puits. Le protocole exposé au chapitre 9, pourrait servir à étudier en détail les différents phénomènes. La reproduction de ces expériences permettra dans un premier temps d'éliminer la source de chrome, puis d'ajouter des points d'ajustement sur le modèle de diffusion. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction du temps pourra être déterminé et comparé à la valeur estimée à partir des expériences. Ceci permettra dans un premier temps de tester des modèles de transport réactif plus aboutis (permettant entre autre de prendre en compte les effets des variations de porosité sur le coefficient de diffusion), puis de produire des modèles heuristiques permettant d'intégrer ces mécanismes dans les modèles numériques à grande échelle (modèles de réservoir) de simulation du stockage de CO₂ et d'analyse des risques.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie générale

Abdelghani, F.B, Simon, R, Aubertin, M, Molson, J (2007) : Analyse numérique des écoulements et du transport des contaminants autour de rejets miniers entreposés dans des massifs rocheux fracturés. OttawaGéo, 2007, le Jubilé du diamant.

Adenot, F., Buil, M., 1992. Modelling of the corrosion of cement paste by dionized water. Cement and Concrete Research, 22, 489-496.

Adler, P. M., Thovert J.-F., (2000), Fractures and fracture Networks, Springer, New York,

Ahmed, G., 2003. Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment : *phD thesis*, Université d'Orléans, France. 215p.

Andreani, M., Gouze, P., Luquot, L., Jouanna, P., 2008 Changes in seal capacity of fractured claystone caprocks induced by dissolved and gaseous CO₂ seepage. Geophysical Research. Letters. VOL. 35, L14404, doi:10.1029/2008GL034467.

Babushkin, V.T., Matveyev, G.M., Mechedlov Petrossyan, O.P., 1985. Thermodynamic of silicates, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, Tokyo.

Bashu, S., (2000) Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. Energy Conversion & Management 41 (2000) 953-970

Bachu. S., Adam.J.J., 2003. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. Energy Conversion & Management 44, 3151–3175

Bachu, S., Watson, T.L., 2006. Possible indicators for potential CO₂ leakage along wells. In: Gale, J.J., Rokke, N., Zweigel, P., Svenson, H. (Eds.), Proceedings of the 8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Elsevier (CD ROM).

Bachu, S., Celia, M.A., 2009. Assessing the potential for CO₂ leakage, particularly through wells, from geological storage sites. In: McPherson, B.J.O.L., Sundquist, E. (Eds.), The Science of CO₂ Storage. Geophysical Monograph Series GM183. American Geophysical Union, Washington, DC,

Bachu, S., Bennion, D.B., 2009. Experimental assessment of brine and CO_2 leakage through well cement at reservoir conditions; *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 494–501

Barbarulo, R., 2002. Comportement des matériaux cimentaires : actions des sulfates et de la température. PhD thesis. Ecole Normale Supérieure de Cachan, Université de Laval (Quebec).

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Porcherie, O., Quisel, N., Desroches, J., 2009. A solution against well cement degradation under geological storage environment *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 206–216

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, B., Porcherie, O., 2007. Well Technologies for CO_2 Geological Storage: CO_2 -Resistant Cement. *Oil & Gas Science and Technology* 62, 325-334

Barlet-Gouédard, V., Rimmelé, G., Goffé, G., Porcherie, O., 2006. Mitigation strategies for the risk of CO_2 migration through wellbores, IADC/SPE 98924, Miami, USA,

Bary, B., Sellier, A., 2004. Coupled moisture-carbon-dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and concrete research*. 34, 1859-1872.

Batman, K., Turner, G., Pearce, J.M., Noy, D.J., Birchall, D., Rochelle, C.A., (2005) Large-scale column experiment: study of CO_2 porewater, rock reactions and model test case. *Oil & Gas Science and Technology*. 60, 161-175.

Baroguel-Bouny, V. 1994, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Méthodes, Analyses, Interprétations. Laboratoire central des ponts et chaussées

Bernard, P., 2005, Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland : *phD. thesis*, CEA, Paris, France, 176p.

Bentz, D., Garboczi, E., 1992. Modeling the leaching of calcium hydroxide from cement paste: effects on pore space percolation and diffusivity, *Materials and Structures Journal* 25, 523–533

Bentz D. P, Jensen O.M., Coats, A.M., Glasser, F.P., 2000, Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials, *Cement and Concrete Research*. 30, 953-962.

Bernard, F., Kamali, S.B., Prince, W., 2008. 3D multi-scale modelling of mechanical behavior of sound and leached mortar

Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., Gaucher, E.C., 2009. Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C–S–H. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1360-1374

Bouc, O., Audigane, P., Bellenfant, G., Fabriol, H., Gastine, M., Rohmer, J., 2009. Determining safety criteria for CO₂ geological storage, *Energy procedia* 1, 2439-2446

Brečević, L. Kralj, D., 2007. On calcium carbonates: from fundamental research to application. *Croatica Chemica Acta*, 80, 467–484.

Breciani, C., 2008. Simulation numérique de l'hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d'une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux : *phD thesis*, Ecole nationale supérieure de mines de Paris, Paris, France, 248p.

Burlion, N., Bernard, D., Chen, D., 2006. X ray micritomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. *Cement and Concrete Research.*, **36** 346 – 357.

Calleja, J., 1980. Durability, in proc. 7th International Congress of Chemical Cement. Paris 1980, Ed. Deptima (1981) I , PP.VII-2/1-2/48.

Carey, J.W., Wigand, M., Chipera, S.J., WoldeGabriel, G., Pawar, R., Lichtner, P.C., Wehner, S.C., Raines, M.A., Gurthrie Jr, G., 2007. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from SACROC Unit, West Texas, USA. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1, 75-88.

Celia, M.A., Bachu, S., Norbotten, J.M., Gasda, S.E., Dahle, H.K., 2004. Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: analytical models, numerical models and data needs. *Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, (GHGT-7), <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/peer/228.pdf>.

CIM Béton (2001), La normalisation Française des ciments

Choinska, M (2006) Etude expérimentale de l'interaction endommagement-température perméabilité du béton, XXIVemes Rencontres Universitaires de Génie Civil 2006

Corvisier, J., Brunet, F., Fabbri, A., Bernard, S., Findling, N., Rimmelé, G., Balet-Gouedard, V., Beyssac, O., Goffe, B., 2010. Raman mapping and numerical simulation of calcium carbonates distribution in experimentally carbonated Portland-cement cores. *European Journal of Mineralogy* 22, 63–74.

Court, B., 2011. Safety and water challenge in CCS: Modeling studies to quantify CO₂ and brine leakage risk and evaluate promising synergies for active and integrate water management. *PhD thesis*, Princeton University, (US). 244pp.

Crow, W., Williams, D.B., Carey, J.W., Celia, M., Gasda, S., 2009. Wellbore Integrity analysis of a natural CO₂ producer. *Energy and procedia* 1, 3561–3569.

de Marsily, G., 1986. Quantitative Hydrogeology. Academic Press, San Diego, CA, USA. PP 440.

Damidot, D. 1990. "Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme," *PhD thesis*, Université de Bourgogne, Dijon.

Deremble, L., Loizzo, M., Huet, B., Lecampion, L., Quesada, D., 2011. Stability of a leakage pathway in a cemented annulus. *Energy Procedia* 4, 5283-5290.

Detwiler, R.L., 2008. Experimental observations of deformation caused by mineral dissolution in variable-aperture fractures. *Journal of Geophysical. Research*, vol. **113**, B08202, doi:10.1029/2008JB005697,

Detwiler, R.L., Glass, R.J., Bourcier, W.L., 2003. Experimental observations of fracture dissolution: The role of Peclet number on evolving aperture variability. *Geophysical Research Letter*. vol. **30**, NO. 12, 1648, doi: 10.1029/2003GL017396,

Diamond S., 2004. The microstructure of cement paste and concrete - a visual primer, *Cement & Concrete Composites* 26, 919–933.

DOI/EIA 0484., 2011. International Energy Outlook

Duan, Z., Sun, S., 2003. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* 193, 257-271.

Duguid, A., Radonjic, M., Scherer, G.W., 2006. The effect of carbonated brine on the interface between well cement and geologic formations under diffusion-controlled conditions.

8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, Norway

Duguid, A., Scherer, G.W., 2010. Degradation of oil well cement due to exposure to carbonated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 546–560.

Dunster, A.M., 1989. An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation, *Advances in cement research*, 2 (7) 99-106.

Durham, W.B., Bourcier, W.L., Bourton, E.A., 2001. Direct observation of reactive flow in a single fracture, *Water Res.*, **37**, 1-12, doi: 10.1029/2000WR900228.

Ellis, B., Peters, C., Fitts, J., Bromhal, G., McIntyre, Warzinski, R., Rosenbaum, E., 2011. Deterioration of a fractured carbonate caprock exposed to CO₂-acidified brine flow. *GHG Sciences & technologies* 1, 248-260

Feldman R.F., Sereda P.J., 1968. A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Materials and Structures* 1(6), 509-520.

Fritz, B. (1981). Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. Mémoire Sciences Géologiques, n° 65, Strasbourg.

Gaboriaud, F., Nonat, A., Chaumont, D., Craievich, A., 2002. Aggregation Processes and Formation of Silico-calco-alkaline Gels under High Ionic Strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 140-149.

Gallé C., 2001. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying, *Cement and Concrete Research* 31(10), 1467-1477

Galluci, E., Zang, X., Scrivener, K., 2006. Influence de la température sur le développement microstructural des bétons ; Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton (RF)2B, 19-20 juin 2006, Toulouse France.

Gallucci, E., Scrivner, K., Groso, A., Stampanoni, M., Margaritondo, G., 2007. 3D experimental of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). *Cement and Concrete Research*.

Geloni, C., Giorgis, T., Batistelli, A., 2011. Modeling of rock and cement alteration due to CO₂ alteration in an exploited gas reservoir. *Transport in Porous Media*. doi 10.1007/s11242-011-97140.

Ghabezloo, S., 2008. Comportement thermo-poro-mécanique d'un ciment pétrolier, *ph.D thesis*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 193p.

Gillepsie, C. & Wilson, G.M. (1982) Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria : Water-Carbon dioxide. *Rapport GPA, RR48*, Provo, UT

Glasser, F.P., Matschei, T., 2007. Interaction between Portland cement and carbon dioxide. University of Aberdeen, Old Aberdeen, AB243UE Scotland, UK.

Golfier, F., Zarcone, C., Bazin, B., Lenormand, R., Lasseux, D., Quintard, M., 2002. On the ability of the Darcy scale model, to capture wormholes formation during dissolution of porous media. *Journal of fluid mechanics*, 457, 213-254,

Gombert P., and Farret, R., 2009. Adaptation des outils d'analyse de risques aux futurs complexes de stockage géologique du CO₂. *Tunnels et ouvrages souterrains* N° 213, mai/juin 2009.

Gouze, P., Noiriel, C., Bruderer, C., Loggia, D., Leprovost, R., 2003. X-ray tomography characterization of fracture surface during dissolution. *Geophysical Research Letters* 30(5),1267, doi:10.1029/2002GL016755.

Grant, M.A., Donalson, I.G., Bixclcy, P.F., 1982. *Geothermal reservoirs engineering*, Academic Press, New-York

Greenberg, S. A., and Chang, T. N., 1965. "Investigation of the colloid hydrated calcium silicates II) Solubility relationships in the calcium oxyde-silica-water system at 25 C." *Journal of Physical Chemistry*, 69(1), 182-188.

Gunter, W.D., Perkins, E.H., Hitchon, B., 2000. Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Applied geochemistry*. 15, 1085-1095

Halim, C.E., Short, S.A., Scott, J.A., Amal, R., Low, G., 2005. Modeling the leaching of Pb, Cd, As, and Cr from cementitious waste using PHREEQC. *Journal of Hazardous Materials* 125, 45–61

Han, E.S., 2008. Evaluation of CO₂ trapping mechanisms at the SACROC northern platform: site of 35 years of CO₂ injection. *PhD thesis*. The New Mexico Institute of Mining and Technology Socorro, New Mexico, EU, 426pp.

Helgeson, H.C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.

Hitchon, B., Gunter, W.D., Gentzis, T., Bailliey, R.T., 1998. Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association. *Energy conversion & management* 40, 825-843.

Hoefner, M.L., Fogler, H.S., 1998. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media, *AIChE- journal*, 34(1), 45-53 Houst, Y .F., Wittmann, F. H., 1989. Le retrait de carbonatation du béton, in IABSE, Symposium Lisbon, 1989 : Durabilité des structures, AIPC, Zurich (1989). IABSE Report vol. 57/1, pp 255-260.

Houst, Y.F., 1992. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. *PhD thesis*. Thèse n°1108 (1992).PP246. Ecole Polytechnique de Lausanne

Huerta, N.J., Bryant, S.L., Strazisar, B.R., Hesse, M., 2011. Dynamic alteration along a fractured cement/cement interface: Implications for long term leakage risk along a well with an annulus defect, *Energy procedia* 4, 5398-5405

Huerta, N.J., 2009. Studying fluid leakage along a cemented wellbore: the sustained casing pressure analogue, the influence of geomechanics and chemical alteration on leakage pathway conductivity, and implication for CO₂ sequestration, *Master Science in Engineering*, University of Texas, (US), 96P.

Huet, B.M., Prevost, J.H., Scherer, J.W., 2010. Quantitative reactive transport modeling of portland cement in CO₂-saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 561–574.Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., 2002. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2005. In: Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H.C., Loos, M., Mayer, L.A. (Eds.), *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., and New York, NY, U.S.A., pp. 195–276.

IPCC, 2007: *Climate Change*, In Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. & (eds.). *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*", Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E., 2005. A New Experimental Procedure for Simulation of H₂S + CO₂ Geological Storage. Application to well cement aging. *Oil & Gas Science and Technology* 60, 193-206.

Jacquemet, N., Pironon, J., Saint Marc, J., 2008. Mineralogical changes of well cement in various H₂S-CO₂ (brine) fluids at high pressure and high temperature, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 282–288

Jacquemet, N., 2006, Durabilité des matériaux de puits pétroliers dans le cadre d'une séquestration géologique de dioxyde de carbone et d'hydrogène sulfuré : *phD thesis*, Université Henri Poincaré, Nancy, France. 302p.

Jennings H. M., Tennis P.D., 1994. Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes, *J. Am. Ceram. Soc.* 77(12), 3161-72; Correction in *Journal of American Ceramic Society*. 78(9),

Jennings, H. M., 2000. "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste." *Cement and Concrete Research*, 30(1), 101-116.

Jennings H. M., 2008. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cement and Concrete Research* 38(3), 275-289.

Jones W.T., Wooten S.O., Kaluza T.J., 1988. Single-Phase Flow through Natural Fractures, SPE Paper 18175 presented at the 63rd Annual Technical Conference and Exhibition.

Johnson, J. W., J. J. Nitao, and J. P. Morris., 2003. Reactive transport modeling of cap rock integrity during natural and engineered CO₂ sequestration, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 226, 604– 604

Jönsson, H., Wennerström, H., Nonat, A., and Cabane., B. 2004. "Onset of Cohesion in Cement Paste." *Langmuir*, 20, 6702-6708.

Kaszuba, J.P., Janecky, D.R., Snow, M.G., 2003. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Appl. Geochem.* 18 (7), 1065– 1080.

Kasdi, C., Khodja, M., Benmounah, A., Bouziani, T., (2003) : impact du temps de vieillissement sur les caractéristiques rhéologiques et physico-mécaniques des ciments allégés destinés à la cimentation pétrolière. DOI: 10.1201/NOE9058096043.ch69

Kestin, J., Khalifa, H.Z., Careia, R.J., Table of dynamic and kinematic viscosity of aqueous KCl solution in the temperature range from 25 to 150°C and pressure range 0.1 to 35MPa.0

Kjellsen K.O., Detwiler R.J., Gjörv O.E., (1990) Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures, *Cement and Concrete Research* 20, 927-933.

Kulik, D., Berner, U., Curti, E., 2004. Modelling geochemical equilibrium with the GEMS-PSI code.

Kutchko, B.G., Stranzisar, B.R., Huerta, N., Lowry, G.V., Dzombak D.A., Thaulow, N., 2009. CO₂ reaction with hydrated Class H well cement under geologic sequestration

Conditions: Effects of flyash admixtures. *Environmental Science and Technology* 42, 6237–6242.

Kutchko, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. V.; Dzombak, D. A.; Thaulow, N., 2008. Rate of CO₂ attack on hydrated Class H well cement under geologic sequestration conditions. *Environmental Science and Technology*, 42, 6237–6242.

Kutchko, B.G., Stranzisar, B.R., Dzombak D.A., Lowry, G.V., Thaulow, N., 2007. Degradation of well cement by CO₂ under geologic sequestration conditions. *Environmental Science and Technology* 41, 4787–4792.

Lasaga, A.C., Kirkpatrick, R.J., 1981. Kinetics of Geochemical Processes, *Rev. Mineral.*, vol.8, 388PP., Mineral.Socof AM., Washington D.C.

Lea, F.M., 1970: the chemistry of cement and concrete. Edward Arnold.

Leemann, A., Lothenbach, B., Siegrist, H., Hoffmann, C., 2010. Influence of water hardness on concrete surface deterioration caused by nitrifying biofilms in wastewater treatment plants, *Int. Biodet. & Biodeg.* **64** 489-498

Liteanu, E., Spiers, C.J., 2010. Fracture healing and transport properties of wellbore cement in the presence of supercritical CO₂. *Chemical Geology* 281, 195-210.

Lothenbach, B., Matschei, T., Moschner, G., Glasser, F.P., 2008. Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and concrete research* 38, 1–18

Luquot, L., 2008. Etude des processus réactionnels dans le cadre de l'injection de CO₂ dans les réservoirs sédimentaires. *Ph.D. thesis*, Université Montpellier II, France. 256p

Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO₂ into carbonates reservoirs. *Chemical Geology* 265, 148–159.

Luquot, L., Abdoulghafour, H., Gouze, P., Hydro-dynamically controlled alteration of fractured Portland cements flowed by CO₂-rich brine, Revised

Michel, M., 2009, Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux : *ph.D, thesis*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, 257p.

Mindess S., Young J.F., Darwin D., (2003) *Concrete*, Prentice Hall, Second edition.

Möschner, G., 2007, A thermodynamic approach to cement hydration: the role of retarding admixture and Fe-minerals during the hydration of cements: *ph.D thesis*, ETH Zurich, Zurich, Suisse, 171p.

Mounanga, P., 2003, Etude expérimentale, du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retrait, propriétés thermophysiques: *ph.D thesis*, Université de Nantes, 245p.

Moranville, M., Kamali, S., Guillon, E. (2004) Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments-experiments and modeling. *Cement and concrete research* 34, 1569-1578.

Nachbaur, L. (2001). "Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting." *Cement and Concrete Research*, 31(2), 183-192.

Nachbaur, L. (1997). "Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise," *PhD thesis*, Université de Bourgogne, Dijon

Nelson, R.A., Geologic analysis of fractured reservoirs, Gulf publishing Houston, (1985),

Neuville, N. (2008), Étude et modélisation de l'altération physico-chimique de matériaux de cimentation des puits pétroliers, *PhD thesis*. 233pp. Ecole de mines de Paris, France.

Nguyen, T.S., 2006. Influence de la nature du Liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. PhD thesis, INSA Toulouse, France.

Noiriel, C., Madé, B., Gouze, P., 2007. Impact of coating development on the hydraulic and transport properties in argillaceous limestone fracture. *Water Resources Research* 43, W09406, doi:10.1029/2006WR005379.

Noiriel, C., 2005. Contribution à la détermination expérimentale et à la modélisation des différents processus contrôlant les évolutions géochimique, structurale et hydrodynamiques des roches fissurées carbonatées. *Ph.D. thesis*, Ecole de Mines de Paris, Fontainebleau, France. 354p

Oldenburg, C.M., Pruess, K., Benson, S.M., 2001. Process modeling of CO₂ injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery. *Energy Fuels* 15 (2), 293– 298.

Oldenburg, C.M., Bryant, S.L., Nicot, J.P., 2009. Certification framework based on effective trapping for geologic carbon sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 3, 444–457

Papadakis, V.G., Vayenas, C.G., Fardis., 1989, A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation *AIChE Journal* 35(10) : 1639-1650.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User guide to phreeqc (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, 99-4259 pp 326

Perlot, C., 2005, Influence de la décalcification des matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert : application au stockage profond des déchets radioactifs : Université Paul Sabatier de Toulouse, Toulouse, France

Plassis, A., 2003, Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques des pâtes de ciments : *ph.D thesis*, Université Paris 6, Paris, France, 168p.

Plummer, L.N., Wigley, T.M.L., Parkhurst, D.L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂ water system at 5 to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. American Journal of Sciences 278, 179-216

Powers T.C., Brownyard, T.L., (1948) Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, PCA Bulletin 22.

Quintard M., Whitaker S. Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media IV: large-scale mass equilibrium for solute transport with adsorption. Adv Water Resour. 1999a; 22(1), 33-57.

Regnault, O., Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. Chemical geology 265,113-121.

Regourd, M., Hornain, M., 1975. Applications de la microscopie électronique à balayage. Revues des matériaux de construction, vol. 693, pp. 73.87,

Rimmelé, G., Barlet-Gouédard, V., Porcherie, O., Goffe, B., Brunet, F., 2008. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. Cement and concrete research, 38, 1038–1048.

Rochdi, E., Picandet, V., Amziane, S (2007) : Perméabilité des pâtes de ciment à l'état frais, 25e rencontres de l'AUGC, 23-25 mai 2007, Bordeaux.

Rougelot, T., Etude expérimentale multi-échelle des couplages hydriques, mécaniques, et chimiques dans les matériaux cimentaires: *ph.D thesis*, 221p. Université des sciences et technologiques de Lille, France.

Sauki, A., Irwan, S., 2010. Effect of Pressure and Temperature on well cement degradation by supercritical CO₂. International Journal of Engineering & Technology 10, 53-61

Sausse, J., (1998) : Caractérisation et modélisation des écoulements fluides en milieu fissuré. Relation avec les altérations hydrothermales et quantification des paléocontraintes. *PhD thesis*. Université Henri-Poincaré, NancyI, 321p.

Scherer, G.W., Celia, M.A., Prevost, J.-H., Bachu, S., Bruant, R., Duguid, A., Fuller, R., Gasda, S.E., Radonjic, M., Vichit-Vadakan, W., 2005. Leakage of CO₂ through abandoned wells: role of corrosion in cement. In: Benson, S.M. (Ed.), carbon dioxide storage in deep geologic formations—Results from the carbon capture. Project, vol. 2: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, London, UK, pp. 827–850.

Shih, S. M., Ho, C. S., Song, Y. S., Lin, J. P., 1999. Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at low temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38, 1316–1322.

Spyscher, N., Pruess, K., Ennis-King, (2003). CO₂-H₂O mixture in the geological sequestration of CO₂. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (16).

Szymczak, P, Ladd, A.J.C., Microscopic simulations of fracture dissolution, *Geophy. Res. Lett.* 31, L23606, (2004). doi:10.1029/2004GL02129.

Takenouchi, S. & Kennedy, G.C. (1964). The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 262, 1055-1074.

Takenouchi, S. & Kennedy, G.C. (1965). The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 263, 445-454.

Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry*, Thomas Telford, 459p. London.

Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., Platret, P.G., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research* 37, 1047–1058.

Thiery, M., 2007, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. Prise en compte des effets cinétiques et des modifications structurales et hydriques : *ph.D thesis*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France. 347p.

Thoenen, T., Kulik, D., Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code, TM-44-02-09, PSI, Villigen; available at <http://gems.web.psi.ch/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf>, 2003.

Vénuat, M., 1978. La commission technique 16-C « carbonatation » *Mat. Constr.*, 11, 142-146.

Villain, G., Thiery, M., Platret, G., 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermo-gravimetry, chemical analysis and gamma-densimetry. *Cement and concrete research* 37, 1182–1192.

Wigand, M., Kaszuba, J.P., Carey, J.W., Hollis, W.K., 2009. Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chemical Geology* 265, 122–133.

Witherspoon, P.A., J.S.Y. Wang, K. Iwai, J.E. Gale. Validity of cubic law for fluid flow in a deformable rock fracture. *Wat. Res. Res.* 16, 1016-102(1980),

Xu, Tianfu., Apps, J.A., Pruess, K., 2004. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied Geochemistry* 19, 917–936.

Yalcinkaya, T., Radonjic, M Willsonb, C.S., Bachu, S., Experimental Study on a Single Cement-Fracture Using CO₂ Rich Brine, *Energy and procedia*, 5335–5342 (2011), GHGT-10.

Yasuhara, H., and Elsworth, D., A numerical model simulating reactive transport and evaluation of fracture permeability, *Int. J. Numer. Anal. Methods Geomech.*, 30,1039-1062, (2006). doi: 10.1002/nag.513.

Yurtdas , I., Xie, S.Y., Burlion, N., Shao, J.F., Saint-Marc, J., Garnier. A., Influence of chemical degradation on mechanical behavior of a petroleum cement paste, *Cement and Concrete Research*, **41** 412–421 (2011).

Yurtdas , I., Xie, S.Y., Burlion, N., Shao, J.F., Saint-Marc, J., Garnier. A., Deformation and permeability evolution of petroleum cement paste subjected to chemical degradation under temperature, *Transp Porous Med* **86** 719–736 (2011) doi 10.1007/s11242-010-9648-y.

Zimmerman, R.W., Bodvarsson, G.S., Hydraulic conductivity of rock fractures, *Transp. Porous Media*, 23, 1-30 (1996).

Zimmerman RW, Yeo IW (2000). Fluid Flow in Rock Fractures: From the Navier-Stokes Equations to the Cubic Law. In: Faybishenko B, Witherspoon PA, Benton SM, eds. *Dynamics of Fluids in Fractured Rock*. AGU Geophys Mono 122:213-24

ANNEXES

ANNEXE A : Analyses physico-chimiques sur solide

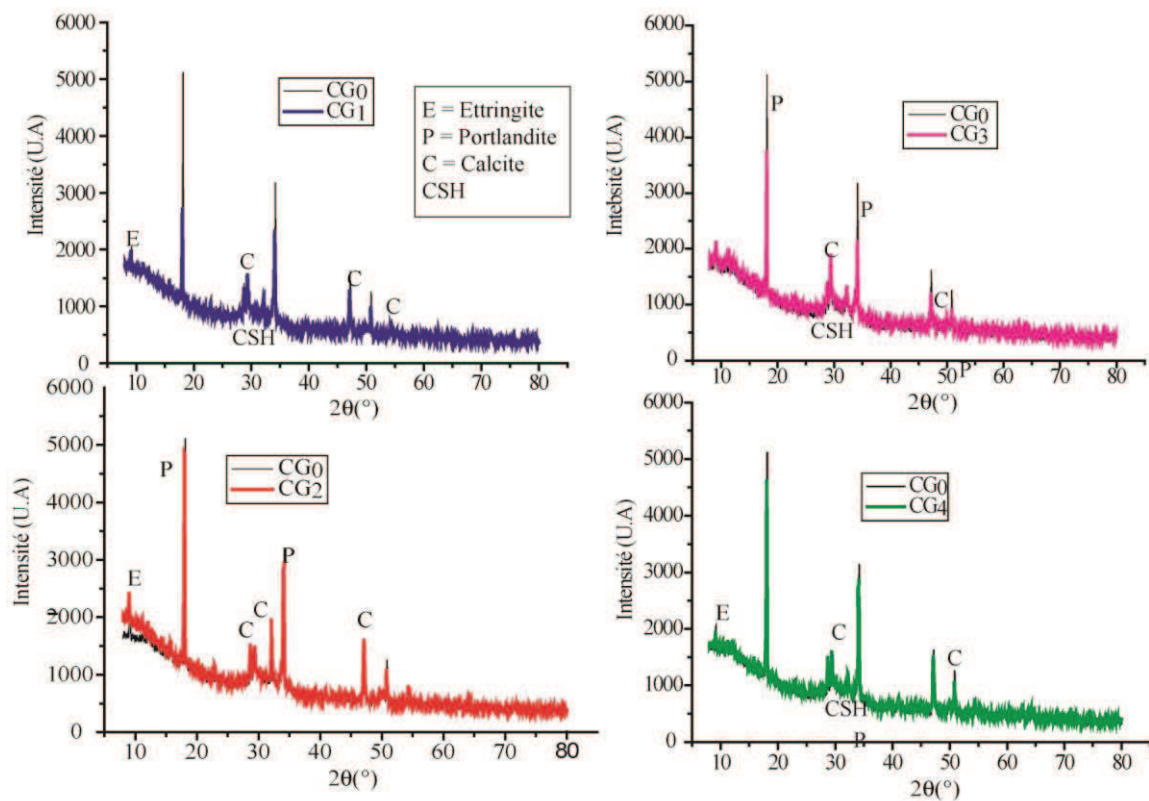


Figure A.1 : Les graphes de diffraction par rayons X obtenus sur des poudres issus des échantillons G1, G2, G3 et G4, superposés avec les graphes de l'échantillon témoin G0.

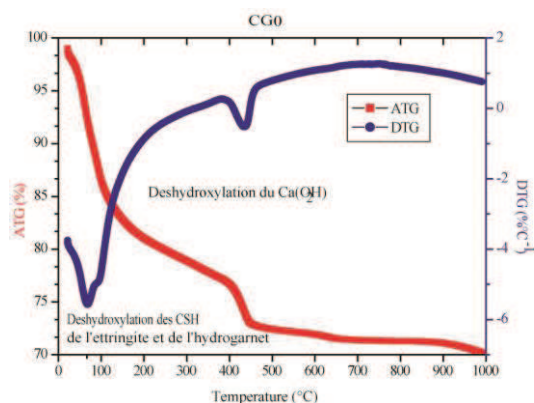


Figure A.2a : Courbes ATG et DTG de la poudre de référence CG₀

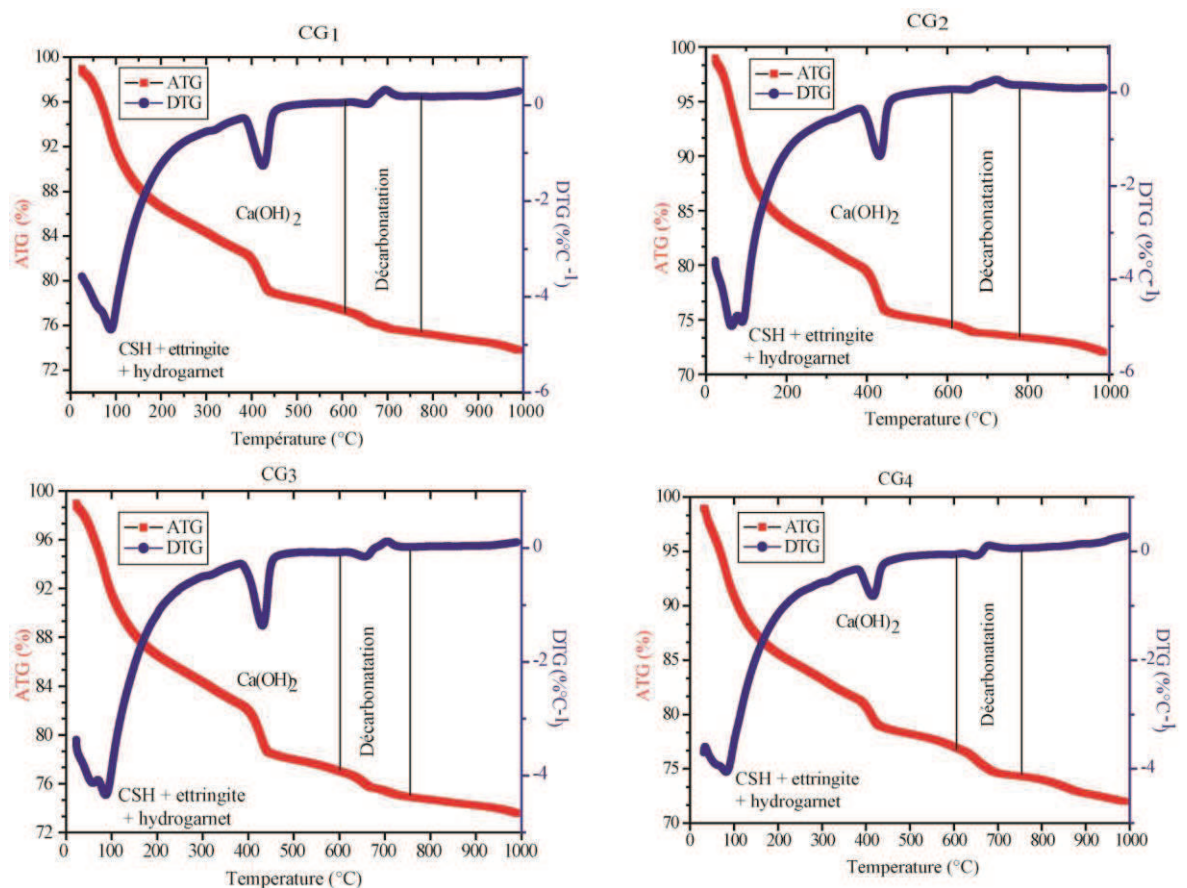


Figure A.2b : Analyse ATG des poudres G₁, G₂, G₃ et G₄. Nous avons tracé les courbes thermogravimétriques (ATG) avec les courbes de dérivées gravimétriques (DTG), pour montrer les pics relatifs aux domaines de perte de masse de chaque phase du ciment.

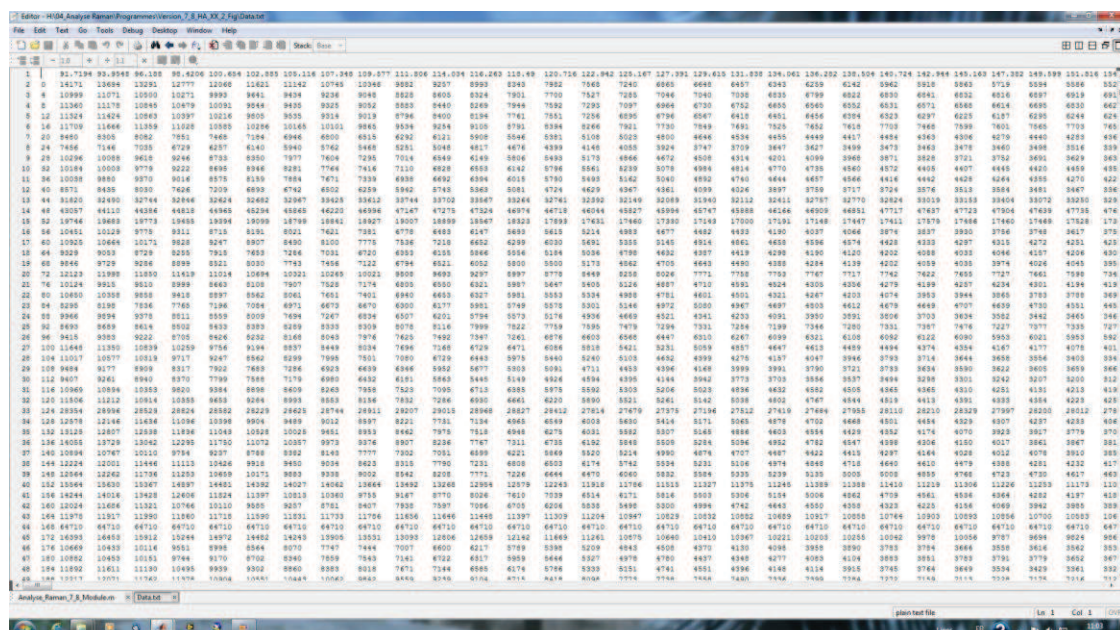


Figure A.3 : Capture d'écran montrant les données brutes obtenues par l'analyse par micro-Raman, sur le profil présenté au chapitre 8 section.

ANNEXE B : Profils MEB et microsonde sur les échantillons en rondelles

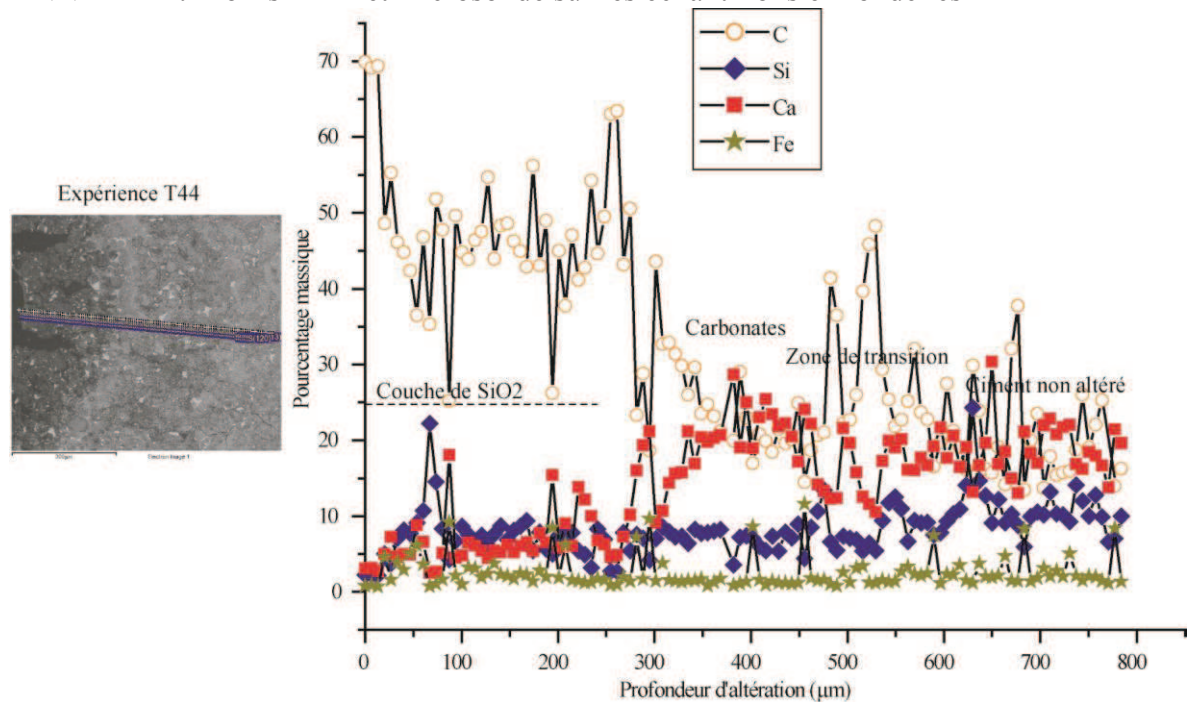


Figure B.1 : Evolution des constituants chimiques de la pate de ciment le long d'un profil traversant toutes les zones d'altération de l'échantillon T44.

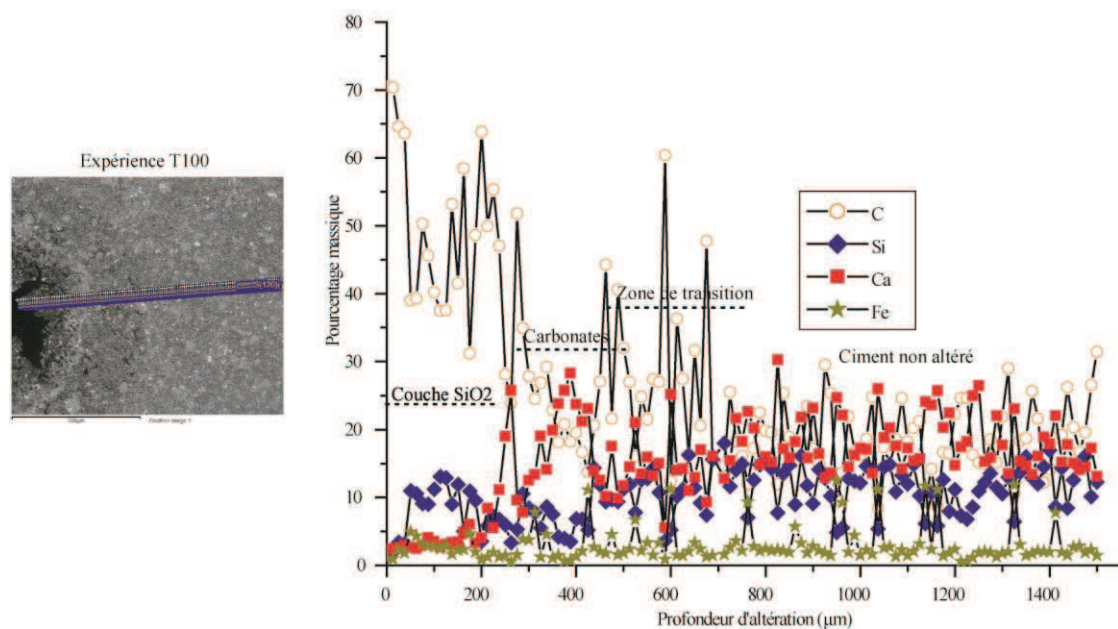


Figure B.2 : Evolution des constituants chimiques de la pate de ciment le long d'un profil MEB traversant toutes les zones d'altération de la rondelle T100.

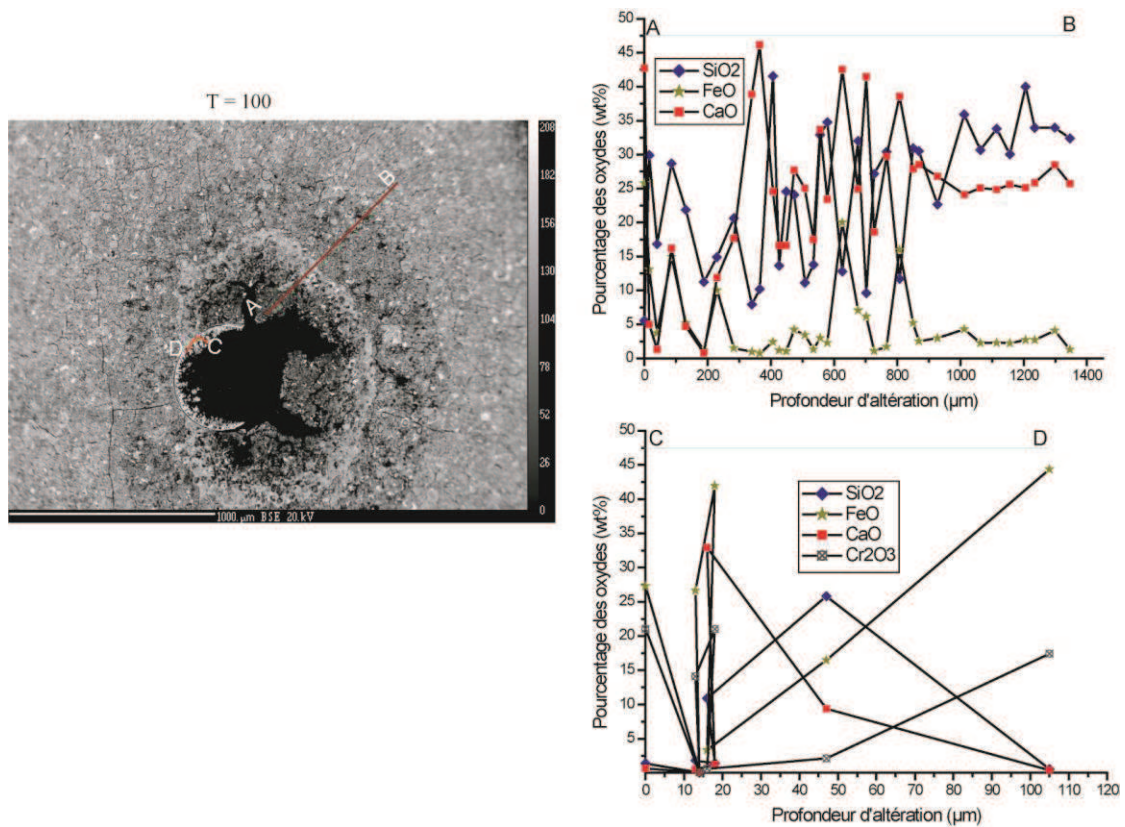


Figure B.3 : Profils chimiques obtenus par la microsonde électronique sur la rondelle T100. Le profil AB traverse toutes les zones de réaction. Le profil CD balaie la zone enrichie en chrome et fer.

ANNEXE C : Modélisation géochimique et transport réactif

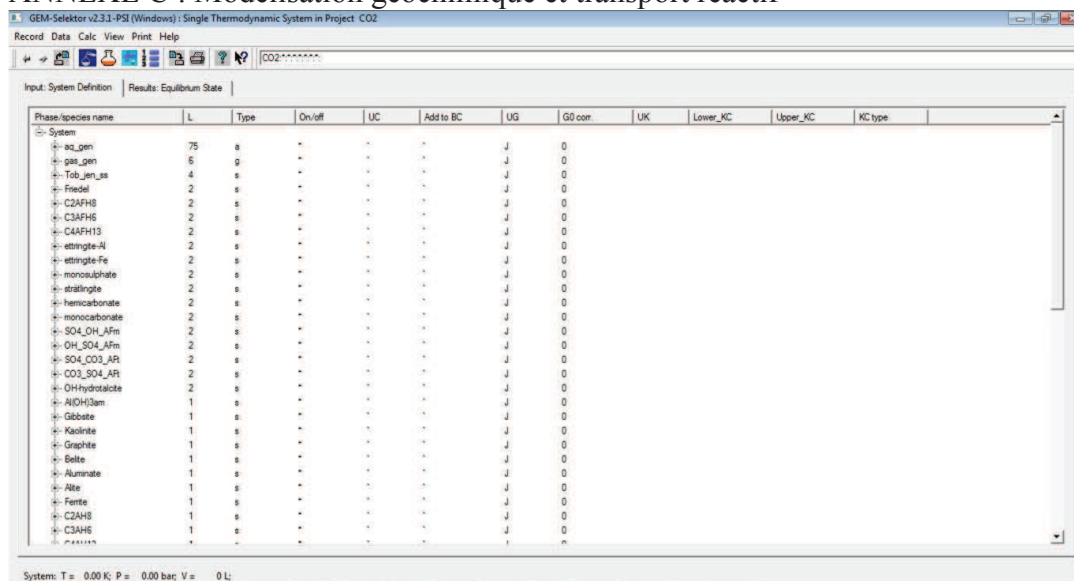


Figure C.1 : Interface utilisateur du code GEMS-PSI couplé à la base de données cemdata07

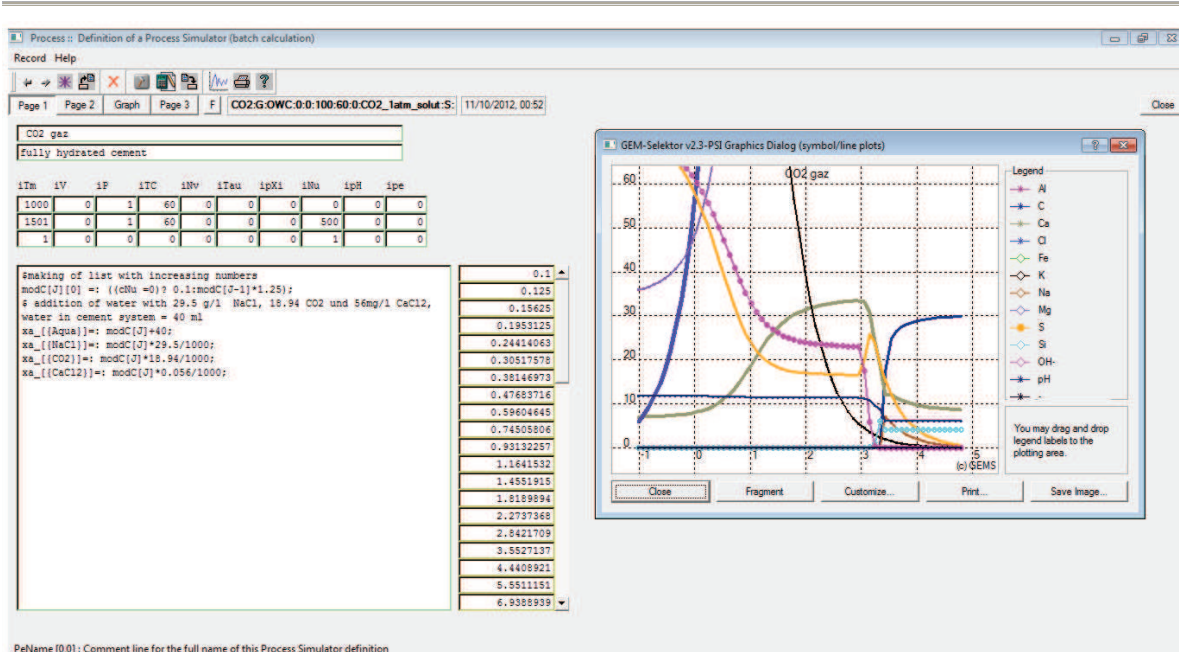


Figure C.2 : Interface utilisateur du code GEMS montrant la zone de préparation du « script » pour le processus de simulation (gauche) et le graphe issu du calcul.

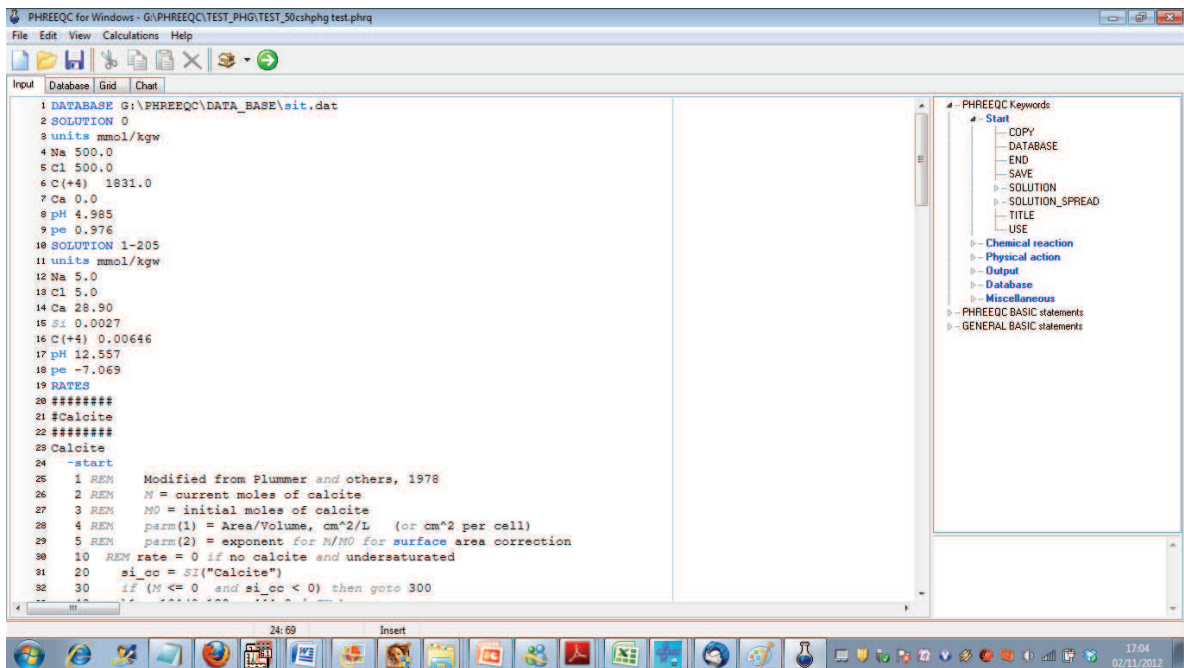


Figure C.3 : Exemple d'un script de simulation de transport réactif sur PHREEQC.

Annexes

DATABASE G:\PHREEQC\DATA_BASE\sit.dat

SOLUTION 0

units mmol/kgw

Na 500.0

Cl 500.0

C(+4) 1831.0

Ca 0.0

pH 4.985

pe 0.976

SOLUTION 1-105

units mmol/kgw

Na 5.0

Cl 5.0

Ca 28.90

Si 0.0027

C(+4) 0.00646

pH 12.557

pe -7.069

RATES

#####

#Calcite

#####

Calcite

-start

1 REM Modified from Plummer and others, 1978

2 REM M = current moles of calcite

3 REM M0 = initial moles of calcite

4 REM parm(1) = Area/Volume, cm²/L (or cm² per cell)

5 REM parm(2) = exponent for M/M0 for surface area correction

10 REM rate = 0 if no calcite and undersaturated

20 si_cc = SI("Calcite")

30 if (M <= 0 and si_cc < 0) then goto 300

40 k1 = 10^(0.198 - 444.0 / TK)

50 k2 = 10^(2.84 - 2177.0 / TK)

60 if TC <= 25 then k3 = 10^(-5.86 - 317.0 / TK)

70 if TC > 25 then k3 = 10^(-1.1 - 1737.0 / TK)

80 REM surface area calculation

90 t = 1

100 if M0 > 0 then t = M/M0

110 if t = 0 then t = 1

120 area = PARM(1) * (t)^{PARM(2)}

130 rf = (k1 * ACT("H+") + k2 * ACT("CO2") + k3 * ACT("H2O"))

140 REM 1e-3 converts mmol to mol

150 rate = area * 1e-3 * rf * (1 - 10^(2/3*si_cc))

160 moles = rate * TIME

170 REM do not dissolve more calcite than present

180 if (moles > M) then moles = M

190 if (moles >= 0) then goto 300

200 REM do not precipitate more Ca or C(4) than present

210 temp = TOT("Ca")

220 mc = TOT("C(4)")

230 if mc < temp then temp = mc

240 if -moles > temp then moles = -temp

300 SAVE moles

-end

#####

#Portlandite

#####

Portlandite

-start

```
1 REM      Modified from Plummer and others, 1978
2 REM      M = current moles of portlandite
3 REM      M0 = initial moles of portlandite
4 REM      parm(1) = Area/Volume, cm^2/L (or cm^2 per cell)
5 REM      parm(2) = exponent for M/M0 for surface area correction
10 REM rate = 0 if no portlandite and undersaturated
20  si_ptl= SI("Portlandite")
30  if (M <= 0 and si_ptl < 0) then goto 220
40  if (si_ptl >= 0) then goto 220
50  k1 = 6.410^(-6)
60 REM
70 REM
80 REM
90 REM surface area calculation
100 t = 1
110 if M0 > 0 then t = M/M0
120 if t = 0 then t = 1
130 area = PARM(1) * (t)^PARM(2)
140 rf = k1
150 REM 1e-3 converts mmol to mol
160 rate = area * 1e-3 * rf * (1 - 10^(2/3*si_ptl))
170 moles = rate * TIME
180 REM do not dissolve more portlandite than present
190 if (moles > M) then moles = M
200 if (moles >= 0) then goto 220
210 REM
220 SAVE moles
```

-end

CSH1.6

-start

```
1 REM      Modified from Plummer and others, 1978
2 REM      M = current moles of CSH1.6
3 REM      M0 = initial moles of CSH1.6
4 REM      parm(1) = Area/Volume, cm^2/L (or cm^2 per cell)
5 REM      parm(2) = exponent for M/M0 for surface area correction
10 REM rate = 0 if no CSH1.6 and undersaturated
20  si_CSH= SI("CSH1.6")
30  if (M <= 0 and si_ptl < 0) then goto 220
40  if (si_CSH >= 0) then goto 220
50  k1 = 2.410^(-12)
60 REM
70 REM
80 REM
90 REM surface area calculation
100 t = 1
```

Annexes

```
110 if M0 > 0 then t = M/M0
120 if t = 0 then t = 1
130 area = PARM(1) * (t)^PARM(2)
140 rf = k1
150 REM 1e-3 converts mmol to mol
160 rate = area * 1e-3 * rf * (1 - 10^(2/3*si_CSH))
170 moles = rate * TIME
180 REM do not dissolve more CSH1.6 than present
190 if (moles > M) then moles = M
200 if (moles >= 0) then goto 220
210 REM
220 SAVE moles
-end
KINETICS 1-105
Calcite
-m0 0.000
-parms 0.5 0.6
Portlandite
-m0 0.675e-2
-parms 0.5 0.3
CSH1.6
-m0 0.94e-3
-parms 0.5 0.3
TRANSPORT
-cells 105
-lengths 100*2.0e-5 1.0e-4 2.0e-4 1.0e-3 2.e-3 1.e-2
-time_step 3600
-diffusion_coefficient 0.70e-12
-flow_direction diffusion_ony
-boundary_conditions constant constant
-shifts 50
-punch_cells 1-105
-punch_frequency 1
SELECTED_OUTPUT
-file G:\PHREEQC\TEST_PHG\OUTPUT\dissol_portlandite_CASE50csh.txt
-totals Ca Cl Si
-kinetic_reactants Calcite Portlandite CSH1.6 CSH0.8
-saturation_indices CSH1.6 Calcite Portlandite CO2(g)
END
USER_PUNCH
-headings pH dist time pH Ca Cl Si Calcite Portlandite CSH1.6 CSH0.8
END
```