



Caractérisation expérimentale des processus d'hydratation et de carbonatation des roches basiques et ultra-basiques

Steve Peuble

► To cite this version:

Steve Peuble. Caractérisation expérimentale des processus d'hydratation et de carbonatation des roches basiques et ultra-basiques. Sciences de la Terre. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014. Français. NNT : 2014MON20017 . tel-02120735

HAL Id: tel-02120735

<https://theses.hal.science/tel-02120735>

Submitted on 6 May 2019

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

Préparée au sein de l'école doctorale SIBAGHE
Et de l'unité de recherche Géosciences Montpellier

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

Présentée par **Steve Peuble**

CARACTERISATION EXPERIMENTALE DES PROCESSUS D'HYDRATATION ET DE CARBONATATION DES ROCHES BASIQUES ET ULTRABASIQUES

Soutenue le 27/06/2014 devant le jury composé de

Dr. Pascale BENEZETH, DR CNRS, GET - Toulouse	Rapporteur
Dr. Fabrice BRUNET, DR CNRS, ISTerre – Grenoble	Rapporteur
Dr. Jean-Louis BODINIER, DR CNRS, Géosciences Montpellier	Examinateur
Dr. Bruno REYNARD, DR CNRS, LGLTPE – Lyon	Examinateur
Dr. Bruno GARCIA, Ingénieur de Recherche, IFPEn - Paris	Examinateur
Dr. Marguerite GODARD, DR CNRS, Géosciences Montpellier	Directeur
Dr. Philippe GOUZE, DR CNRS, Géosciences Montpellier	Co-Directeur
Dr. Muriel ANDREANI, MCF U. Lyon 1, LGLTPE - Lyon	Invitée

**A ZOFIA,
FRANCOISE,
COLETTE
ET LUCIEN.**

REMERCIEMENTS

Au terme de cette thèse, je voudrais remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

Mes premiers remerciements s'adressent aux membres du jury pour l'évaluation de mon travail. Merci donc aux Docteurs Pascale Bénézeth et Fabrice Brunet d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci aussi aux Docteurs Jean-Louis Bodinier, Bruno Reynard et Bruno Garcia d'avoir accepté d'examiner mon travail. C'est un véritable honneur pour moi d'avoir pu constituer un tel jury pour ma thèse.

Je tiens ensuite à remercier ma directrice de thèse Marguerite Godard et mon codirecteur Philippe Gouze pour m'avoir fait confiance et m'avoir guidé tout au long de ces années. Margot, je te remercie particulièrement pour ta pédagogie, tes compétences et tes précieux conseils dans la caractérisation des interactions fluides-roches ainsi que sur les analyses géochimiques. Philippe, je te remercie pour ton accueil au sein du laboratoire « ICARE », tes idées toujours aussi lumineuses dans la manière de résoudre un problème technique ou de mettre en place de nouveaux protocoles expérimentaux. Je vous remercie aussi pour tout le temps que vous m'avez accordé au long de ces années que ce soit dans la discussion des résultats, la correction des papiers, des posters ou des présentations. Je mesure la chance que j'ai eu d'avoir pu travailler à vos côtés. J'ai beaucoup appris. Alors, encore merci à vous deux. C'était très sympa.

Au sein du laboratoire Géosciences Montpellier, je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler en profitant des connaissances, des compétences et du savoir-faire de chacun. Richard Leprovost, pour l'installation des bancs de percolation et son aide technique tout au long de ces travaux de thèse. Linda Luquot, pour sa formation sur les bancs ICARE. Ousmane Mangane, Halidi Abdoulghafour et Charlotte Garing pour leur précieuse aide lors de l'échantillonnage des fluides sur les bancs de percolation. Olivier Maudens, pour les mesures Raman. Gérard Lods, pour ses précieux conseils en ce qui concerne la modélisation numérique ainsi que les calculs de viscosité du fluide. Benoit Gibert, pour la réalisation des frittés d'olivine. Christophe Névado et Doriane Delmas, pour la réalisation des sections polies et des lames minces d'échantillons. Chantal Douchet et Olivier Bruguier, pour les analyses ICP-MS des fluides prélevés pendant les expériences. Pierre Camps et Grégory Fanjat, pour les mesures de susceptibilités magnétiques. Claude Merlet et Bernard Boyer, pour les analyses microsondes. Fabrice Barou, pour les mesures d'orientations cristallographiques des grains d'olivine et de carbonates. Et David Mainprice, pour le traitement et l'interprétation des données cristallographiques.

Une thèse, c'est une grande aventure humaine avec de nombreuses rencontres, de bons moments partagés et de très bons souvenirs gardés à vie. Je profite donc de ces quelques lignes pour remercier toute l'équipe « Manteau & Interface » pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire. Je souhaite aussi remercier tous les doctorants et l'ensemble du personnel technique et administratif du laboratoire Géosciences Montpellier, dont la liste est malheureusement trop longue pour remercier chaque personne individuellement. Je tiens quand même à saluer les doctorants avec qui j'ai eu la chance de partager mon bureau durant

ces dernières années : Ousmane Mangane, Kate Higgie et Roberto Agrusta, Fatna Kourim et Nori Akizawa, et plus récemment Maria Pens. Merci à vous tous. Vous êtes des gens formidables.

En dehors du laboratoire Géosciences Montpellier, je voudrais adresser mes remerciements à l'ensemble des équipes de recherche qui ont collaborées à cette thèse. Tout d'abord, un grand merci au laboratoire de Géologie de Lyon, et plus particulièrement à Muriel Andreani, Bertrand Van de Moortele et Bruno Reynard pour les observations MET et les analyses EBSD sur sections FIB. Merci aussi à l'équipe d'AREVA-NP (Béatrice Sala, Frédéric Grasset et Benoit Tombelaine) et à l'Ecole des Mines de St-Etienne (Baroudi Bendjeriou) pour la réalisation des frittés et des poudres compactées de basalte. Enfin, merci à Isabelle Martinez (IPGP) pour les mesures de carbone total sur les échantillons d'olivine et de basalte.

Une thèse, c'est aussi un travail de recherche pas toujours très évident avec des échecs et des périodes de doute. Il faut savoir parfois trouver la force pour dépasser ces moments difficiles, surmonter ces échecs et atteindre les objectifs fixés. En ce qui me concerne, ma force a été de pouvoir toujours compter sur mes proches, ma famille et mes amis. Je tiens donc à les remercier tout particulièrement puisque ces travaux n'auraient pas pu être menés à bien sans eux. Je tiens à remercier mes parents, Chantal et Jacky Peuble, pour leur soutien, leurs encouragements et m'avoir toujours laissé la liberté de travailler dans ce qui m'intéresse. Je remercie aussi mon frère, Yannick Peuble, pour sa bonne humeur quotidienne et tous les bons moments que l'on a passé ensemble. Enfin, je veux remercier celle qui partage ma vie depuis 5 ans maintenant, Céline Berger. Merci pour ton soutien. Merci aussi d'avoir cru en moi dans tous les moments difficiles.

Ce manuscrit est donc l'occasion pour moi de vous adresser toute mon affection et toute mon admiration dans tous les combats que vous avez mené jusqu'à présent. Je suis très fier de vous connaître. Vous êtes des personnes très précieuses pour moi.

Encore merci à vous tous,
Steve.

SOMMAIRE

Résumé	11
Abstract	12
Chapitre I: Introduction générale	13
1. Problématique	14
2. Contexte et enjeux de l'étude	16
3. La séquestration minérale du CO ₂	18
4. La carbonatation du CO ₂ dans les milieux naturels	22
4.1. Milieu continental	22
4.2. Milieu océanique	22
5. Réactions simplifiées d'altération des roches basiques et ultrabasiques	23
5.1. Exemple des périclites	23
5.2. Exemple des roches basaltiques	25
6. Qu'est ce qui contrôle les mécanismes globaux de la carbonatation dans les systèmes fermés et statiques?	27
6.1. La dissolution des silicates	28
6.2. La précipitation des carbonates	35
7. Qu'est ce qui contrôle les mécanismes globaux de la carbonatation dans les systèmes ouverts et dynamiques?	40
7.1. Compétition transport versus réaction	40
7.2. Variations des propriétés pétrophysiques de la roche hôte	44
7.3. Volume élémentaire représentatif	47
8. Le site pilote d'Hellisheidi en Islande	48
9. Problèmes posés & stratégies expérimentales	50
Chapitre II: Méthodologie	55
1. Préparation des échantillons	56
1.1. Olivine Fo ₉₀ (San Carlos, Etats-Unis)	56
1.2. Olivine Fo ₈₇ (Hawaii, Etats-Unis)	58
1.3. Basaltes	59

2. Mesures de la porosité initiale des échantillons	62
2.1. Porosité totale	62
2.2. Porosité connectée	62
2.3. Porosité cinématique	63
3. Expériences de percolation réactive	64
3.1. Perméabilité	64
3.2. Echantillonnage des fluides	65
3.3. Banc de percolation ICARE 2	65
3.4. Banc de percolation ICARE 3	69
4. Outils analytiques	74
4.1. Caractérisation des fluides	74
4.2. Caractérisation des phases solides	74
5. Modélisations numériques	80
Chapitre III: Contrôle de la pCO₂ sur les processus d'altération des olivines de San Carlos	83
1. Introduction	84
2. “Control of pCO ₂ on reaction paths in percolated ultramafic systems: an experimental study”	88
3. Expériences réalisées	142
4. Principaux résultats	142
4.1. Expériences de l'étude (pCO ₂ = 0.1, 1 et 10 MPa)	142
4.2. Expérience avec pCO ₂ = 5 MPa	143
5. Conclusions et perspectives	150
Chapitre IV: Rôle du transport sur l'altération des olivines magmatiques	153
1. Introduction	154
2. “CO ₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments”	156
3. “Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation & fluid flow”	224
4. Principaux résultats	258
5. Conclusions et perspectives	261

Chapitre V: Carbonatation des basaltes	265
1. Introduction	266
2. “CO ₂ mineralization in basaltic aquifers: control of the fluid flow and the pCO ₂ ”	270
3. Principaux résultats	309
4. Conclusions et perspectives	310
Chapitre VI: Discussion générale	313
1. Evolution des chemins réactifs	314
1.1. Système mono-minéral: les agrégats d’olivines	314
1.2. Agrégat poly-minéral: les systèmes basaltiques	320
2. Effets en retour des réactions sur les propriétés réservoirs de la roche	322
3. Rendement et pérennité des processus	324
Chapitre VII: Conclusions et perspectives	329
Annexes	333
1. Tableaux	333
1.1. Olivines de San Carlos	333
1.2. Olivines d’Hawaii	349
1.3. Basaltes de Stapafell	357
2. Frittage des poudres de basalte	363
3. Calculs préliminaires de la pCO ₂	364
3.1. Calcul de la solubilité du CO ₂	364
3.2. Calcul du volume de CO ₂ gazeux	368
Références	371

RESUME

Depuis le milieu des années 90, la minéralisation *in situ* du CO₂ est envisagée comme une solution durable et efficace pour limiter ses émissions anthropiques vers l'atmosphère. Il s'agit de récupérer le CO₂ émis par certaines industries pour le piéger en profondeur sous forme minérale (carbonates) dans les aquifères basiques et ultrabasiques naturels (de type basaltes et périclites). La carbonatation du CO₂ a été largement décrite dans les systèmes naturels où elle apparaît à travers une série de réactions chimiques couplées au transport des espèces réactives dans le fluide. Plusieurs expériences en réacteurs fermés ont été menées depuis une quinzaine d'années afin de mieux comprendre les paramètres physico-chimiques contrôlant ces réactions. Mais très peu d'études n'ont encore caractérisé les processus de transport-réactif au cours de l'injection et de la minéralisation *in situ* du CO₂ dans ces roches.

Ces travaux visent à répondre à 3 principaux objectifs : (i) caractériser l'évolution des chemins réactifs lors de l'injection de CO₂ dans des roches (ultra-) basiques, (ii) mesurer les effets en retour des réactions sur les propriétés hydrodynamiques du milieu et (iii) quantifier le rendement et la pérennité des processus sur le long terme. Ils s'appuient sur le développement de protocoles expérimentaux pour (i) reproduire l'injection de CO₂ dans les roches (ultra-)basiques et (ii) caractériser les réactions à l'aide d'une série d'outils géochimiques et analytiques de l'échelle atomique à centimétrique. Trois séries d'expériences de percolation réactive ont été réalisé sur des agrégats (ultra-)basiques relativement simples (olivines de San Carlos et d'Hawaii) et plus complexes (basaltes de Staphell) dans des conditions de P-T-confinement *in situ* (P_{tot}=10-25 MPa ; T=180-185°C;P_{conf}=15-28 MPa).

Les résultats obtenus ont permis de différencier plusieurs chemins réactifs dans ces systèmes en fonction du transport du fluide, de la porosité du milieu, des hétérogénéités locales de la roche, de la minéralogie et/ou des variations locales de la composition chimique du fluide. Les calculs du bilan de masse ont révélé une minéralisation efficace du CO₂ contrôlée par les propriétés chimiques et hydrodynamiques du milieu. Mais certaines réactions associées à l'altération des roches (ultra-)basiques (hydratation) ont des effets en retour négatifs sur les propriétés réservoirs de la roche (porosité, perméabilité) pouvant compromettre la pérennité du stockage du CO₂ dans les aquifères naturels sur le long terme.

Ces nouvelles données permettront aux modèles numériques de mieux simuler la carbonatation des roches (ultra-)basiques en connaissant les propriétés hydrodynamiques du milieu et les hétérogénéités structurales du réservoir. Elles suggèrent aussi qu'un meilleur contrôle de certains paramètres d'injection, comme le débit ou la composition du fluide injecté (ex: pCO₂), permettrait d'améliorer le taux et le rendement de la carbonatation.

Mots clés : *Interactions fluide-roche, CO₂, carbonatation, hydratation, systèmes basiques et ultrabasiques, transport-réactif, propriétés hydrodynamiques, porosité-perméabilité.*

ABSTRACT

Since the mid-90s, *in situ* mineralization of CO₂ has been considered as a safe and efficient solution to mitigate its anthropogenic emissions to the atmosphere. It is to recover the CO₂ emitted by some industries and trap it in the mineral form (carbonates) in mafic and ultramafic aquifers (*e.g.* basalts and peridotites). The carbonation of CO₂ has been widely described in natural systems where it occurs through a series of complex chemical reactions coupled to the transport of reactive species in the fluid. Numerous experiments have been conducted in batch reactors over the past fifteen years to better understand the physico-chemical parameters controlling the carbonation of (ultra-)mafic rocks. But few studies have further characterized the coupling reactive-transport processes during the injection and *in situ* mineralization of CO₂ in these rocks.

This work aims to meet 3 main objectives: (*i*) characterize changes in reaction paths during the injection of CO₂ in (ultra-)mafic systems, (*ii*) measure the feedbacks effects of chemical reactions on the hydrodynamic rock properties and (*iii*) quantify the efficiency and sustainability of such processes over long time periods. It is based on the development of experimental protocols to (*i*) reproduce the injection of CO₂ into (ultra-)mafic rocks and (*ii*) characterize the reactions using a series of geochemical and analytical tools from the atomic to the centimetric scale. Three series of reactive percolation experiments have been performed on (ultra-)mafic aggregates from relatively simple (olivines from San Carlos and Hawaii) to more complex samples (basalts from Stapafell) under *in situ* P-T-containment conditions (P_{tot}=10-25 MPa; T=180-185°C; P_{cont}=15-28 MPa).

The results allowed us to differentiate several reactions paths in these systems depending on the fluid transport, rock porosity, local hydrodynamic properties, mineralogy and/or local changes in the fluid composition. Mass balance calculations have revealed an efficient mineralization of CO₂ in the samples. It is controlled by the chemical and the hydrodynamic properties of the rock at the pore scale. But some reactions associated with the alteration of (ultra-)mafic rocks (*e.g.* hydration) have negative feedbacks effects on the reservoir rock properties (porosity and permeability) that may compromise the sustainability of CO₂ storage in natural aquifers in the long term.

These new supporting data will allow numerical models to better simulate the carbonation of (ultra-)mafic rocks knowing the hydrodynamic properties and the structural heterogeneities of the reservoir. They also suggest that a better control of some injection parameters, such as the flow injection rate and the injected fluid composition (*e.g.* pCO₂), would improve the rate and yield of CO₂ mineralization in these systems.

Keywords: *Fluid-rock interactions, CO₂, carbonation, hydration, mafic and ultramafic systems, reactive-transport processes, hydrodynamic rock properties, porosity-permeability.*

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

1. Problématique

La concentration de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère résulte de ses échanges globaux de carbone avec les autres enveloppes de la Terre (la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère). On distingue les flux de carbone contrôlés par des processus naturels de ceux liés aux activités anthropiques, respectivement symbolisés par des flèches noires et rouges sur la Figure 1.1. Les flux naturels de carbone sont de l'ordre de 120 GtC.an^{-1} entre la biosphère terrestre et l'atmosphère ; 70 GtC.an^{-1} entre l'hydrosphère et l'atmosphère ; et 1 GtC.an^{-1} entre la lithosphère et l'hydrosphère selon le dernier rapport de l'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2007).

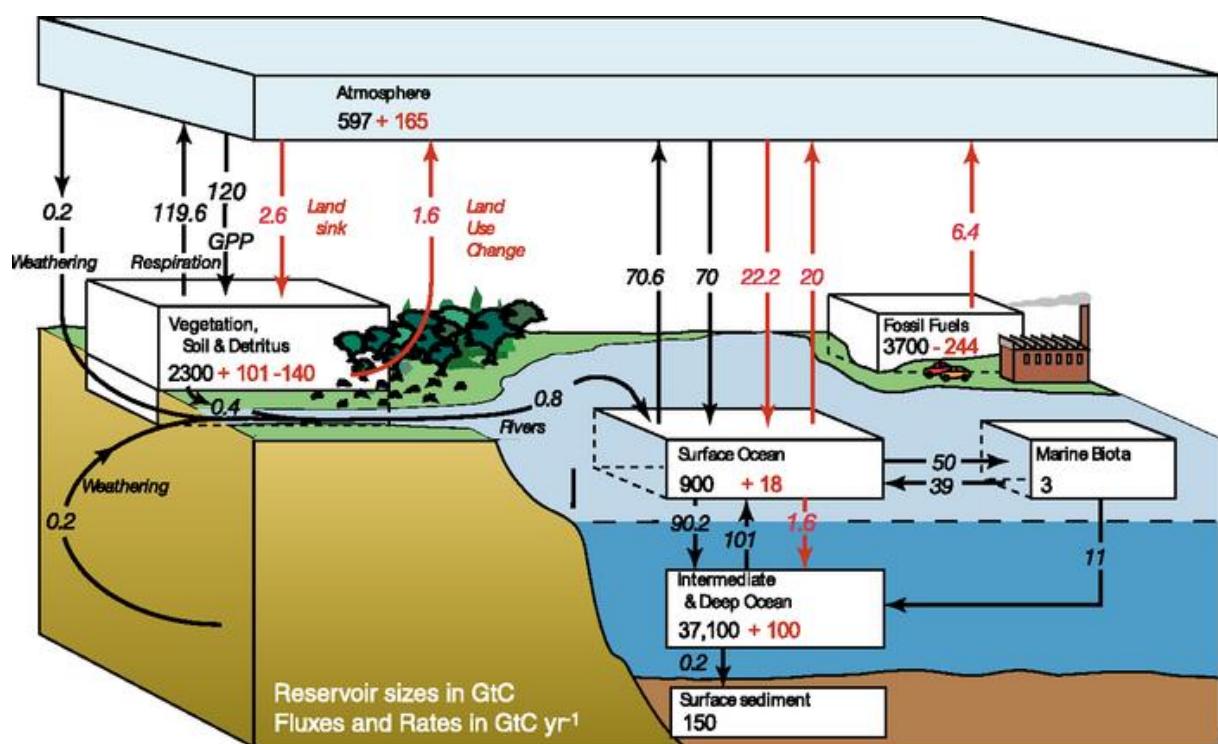


Figure 1.1. Cycle global du carbone dans les années 90 avec les principaux flux naturels (flèches noires) et anthropiques (flèches rouges). Les données sont exprimées en GtC.an^{-1} (IPCC, 2007).

Ces flux s'équilibrent naturellement sur de grandes périodes de temps géologiques donnant lieu à des concentrations de CO_2 atmosphériques stables depuis près de 650 000 ans (soit 6 cycles glaciaires-interglaciaires) comprises entre 180 ppm (maximum glaciaire) et 300 ppm (période interglaciaire) d'après Siegenthaler (2005). Mais depuis le début de l'ère industrielle vers 1750, les concentrations de CO_2 dans l'atmosphère n'ont cessé d'augmenter passant de

280 ppm à près de 380 ppm au début des années 2000 (voir Figure 1.2). Elles ont entraîné une modification profonde du cycle naturel du carbone sur Terre avec des impacts majeurs sur l'évolution de climat, de la température, de la circulation océanique et de la productivité biologique d'après l'IPCC (2007). De nombreux scientifiques s'accordent aujourd'hui à dire que les activités anthropiques (combustion d'énergies fossiles, déforestation, production de ciments, etc.) sont en partie responsables de l'augmentation des concentrations de CO₂ dans l'atmosphère depuis l'ère industrielle. Ils prévoient notamment que la stabilisation de la concentration atmosphérique de CO₂ en dessous de 450 ppm d'ici 2050 requiert une réduction nette des émissions de ce gaz à effet de serre de 30 à 85 %. Pour ce faire, une des solutions proposée consiste à capturer le CO₂ industriel et à le séquestrer en profondeur dans de grands réservoirs géologiques terrestres (Bachu et al., 1994; Goff and Lackner, 1998; Gunter et al., 1993; Holloway, 1997; IPCC, 2007; Jun et al., 2013b; Matter and Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008).

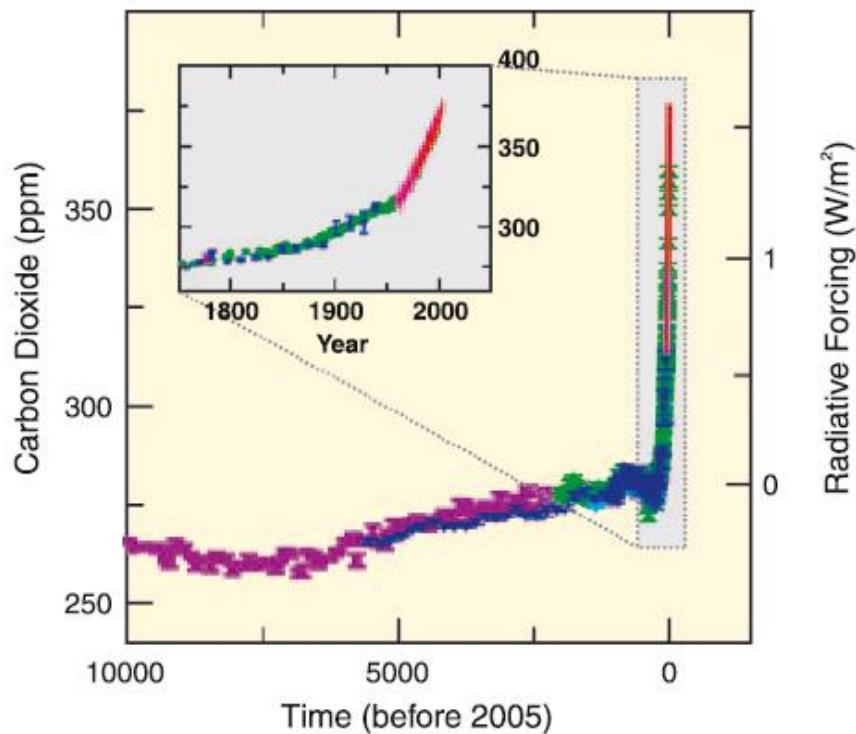


Figure 1.2. Evolution des concentrations de CO₂ dans l'atmosphère depuis 10 000 ans (grand encadré) et depuis l'ère industrielle (petit encadré). Les données ont été acquises au cours de l'analyses de carottes de glace (symboles avec différentes couleurs correspondants aux différentes études) et d'échantillons atmosphériques (courbe rouge) (IPCC, 2007).

2. Contexte et enjeux de l'étude

Différentes options sont envisagées pour piéger le dioxyde de carbone dans les réservoirs géologiques terrestres (voir Figure 1.3.). On distingue:

- (i) les aquifères salins profonds dont les capacités mondiales de stockage sont estimées entre 400 et 10 000 gigatonnes (Gt). Ils ont aussi l'avantage d'être largement répartis sur Terre ce qui diminue les coûts de transport de CO₂ depuis les industries jusqu'aux sites de stockage (IPCC, 2007) ;
- (ii) les gisements d'hydrocarbures épuisés ou en phase de déclin avec une capacité mondiale de stockage de 930 GtCO₂. Ici, l'injection de CO₂ permet de récupérer une partie des hydrocarbures résiduels dans des gisements en baisse de production (*Enhanced Oil Recovery*), ce qui permet d'amortir une partie des coûts liés au stockage.
- (iii) et les veines de charbon des gisements non encore exploités. Ces réservoirs ont un potentiel de stockage moindre à l'échelle du Globe (~40 GtCO₂ d'après l'IPCC (2007)) mais l'injection de CO₂ peut ici s'accompagner d'une production de méthane économiquement valorisable.

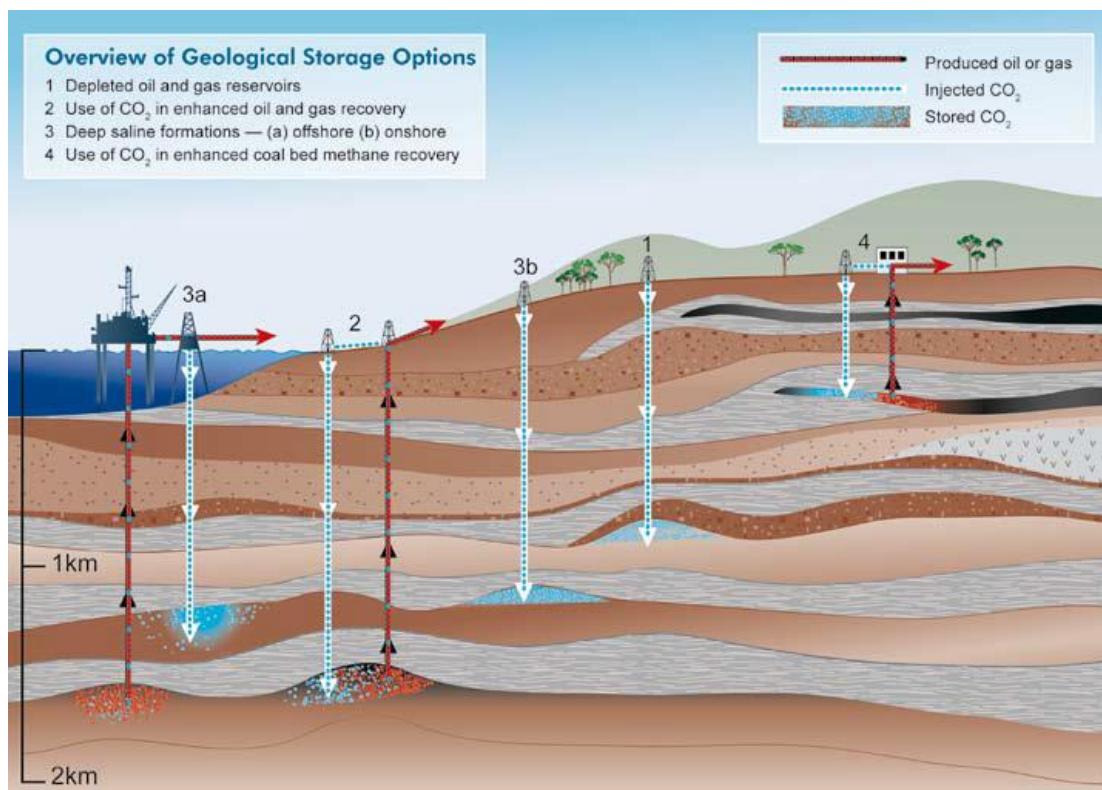


Figure 1.3. Schéma montrant les différentes options de stockage géologique du CO₂ (IPCC, 2007).

Dans chacun de ces réservoirs, le CO₂ peut être séquestré par différents mécanismes. On distingue:

- (i) le piégeage stratigraphique (ou structural) lorsque le réservoir est recouvert par une roche couverture de faible perméabilité (de type argile ou sel) empêchant la remontée de CO₂ en surface (Bachu et al., 1994; IPCC, 2007);
- (ii) le piégeage par saturation résiduelle, car généralement les pores de la roche hôte sont si étroits que le CO₂ qui s'y loge ne peut plus en ressortir, malgré la différence de densité avec l'eau environnante (Ide et al., 2007);
- (iii) et le piégeage par solubilité, une fois que le CO₂ est dissous dans l'eau formant une phase plus dense que le fluide aqueux initialement présent dans le réservoir (Bachu et al., 1994; Gunter et al., 1993).

Les réservoirs géologiques pouvant stocker le CO₂ sont généralement situés à une profondeur supérieure à 800 mètres (IPCC, 2007). Dans ce cas, les conditions de pression et de température *in situ* ($P > 7.4 \text{ MPa}$; $T > 31.1^\circ\text{C}$) transforment le CO₂ gazeux en CO₂ supercritique. Il devient alors moins dense que les fluides présents dans la roche hôte et risque de s'échapper en surface s'il n'a pas eu le temps de se solubiliser dans l'eau ou si la couche présente au-dessus du réservoir est trop perméable. De telles fuites peuvent non seulement compromettre les propriétés de stockage du réservoir sur le long terme, mais aussi entraîner une contamination des eaux superficielles dans les nappes phréatiques aux alentours. Kharaka et al. (2000; 2009) ont ainsi révélé une migration du CO₂ dans l'aquifère salin « Frio » au Texas (Etats-Unis) depuis la zone d'injection vers les couches géologiques supérieures pourtant séparées de 15 mètres d'argiles.

Afin de diminuer les risques de fuites du CO₂ injecté dans les réservoirs, Bachu et al. (1994) ont proposé de fixer le CO₂ directement sous forme minérale en le transformant en carbonates. C'est la méthode de stockage la plus sûre sur le long terme (voir Figure 1.4.). Elle repose sur une série de réactions chimiques détaillées dans la section 3 de ce Chapitre.

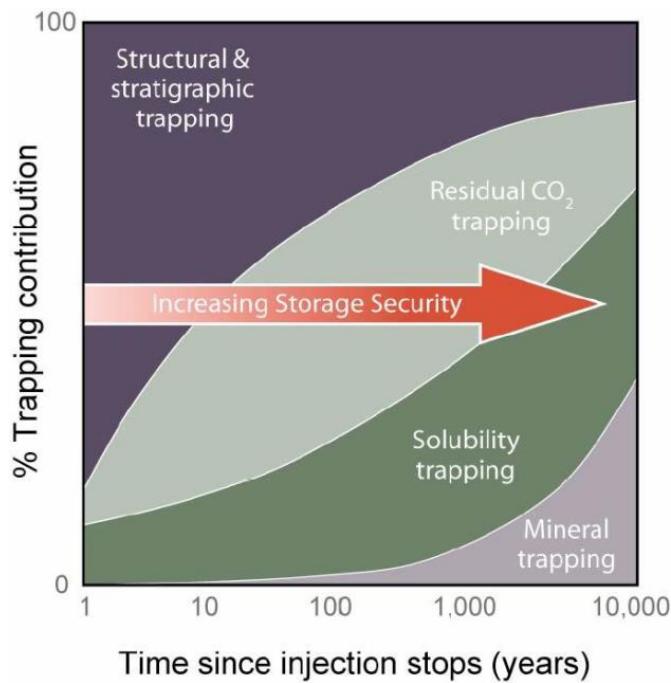
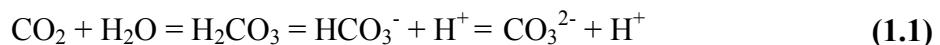


Figure 1.4. Pourcentage de contribution du réservoir en fonction du temps écoulé depuis l'arrêt de l'injection de CO₂ dans le réservoir. Ce graphique montre que le piégeage minéral du CO₂ est la méthode de stockage la plus sûre sur le long terme (IPCC, 2007).

3. La séquestration minérale du CO₂

La séquestration minérale du CO₂ consiste à le fixer sous forme solide en le transformant en carbonates suite à une série de réactions chimiques. Tout d'abord, le CO₂ doit se dissocier dans l'eau entraînant la formation d'ions bicarbonates (HCO₃⁻) et carbonates (CO₃²⁻; voir équation 1.1).



Cette réaction est limitée par la solubilité du CO₂ dans l'eau qui dépend des conditions physico-chimiques dans le système (Duan and Sun, 2003; Portier and Rochelle, 2005). En effet, la solubilité du CO₂ augmente avec la pression mais diminue avec la température (< 200°C) et la salinité (voir Figure 1.5).

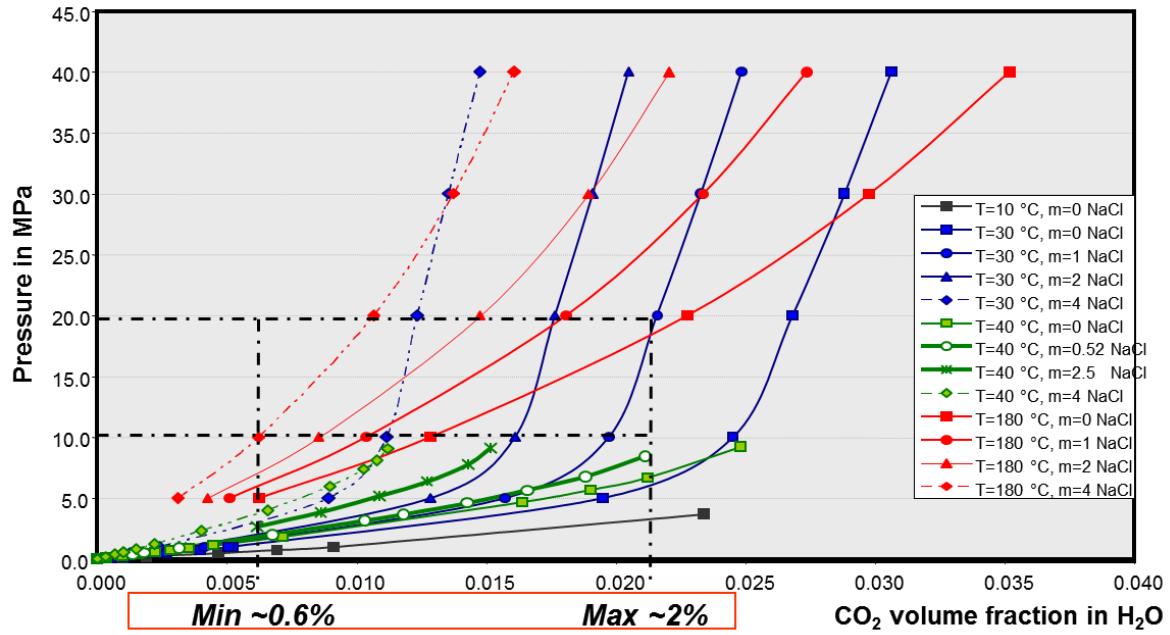


Figure 1.5. Solubilité du CO_2 dans l'eau en fonction de la température, de la pression et de la salinité (c'est-à-dire de la concentration en chlorure de sodium; NaCl). Compilation de plusieurs données expérimentales d'après les travaux de Duan et al. (2003).

La réaction (1.1) dépend aussi du pH du fluide (voir Figure 1.6). Le CO_2 est l'espèce dominante pour un pH acide (< 6.4), mais il va ensuite progressivement se transformer en HCO_3^- pour un pH de 6.4 à 10.4 et en CO_3^{2-} avec un pH > 10.4 à la température de 20°C.

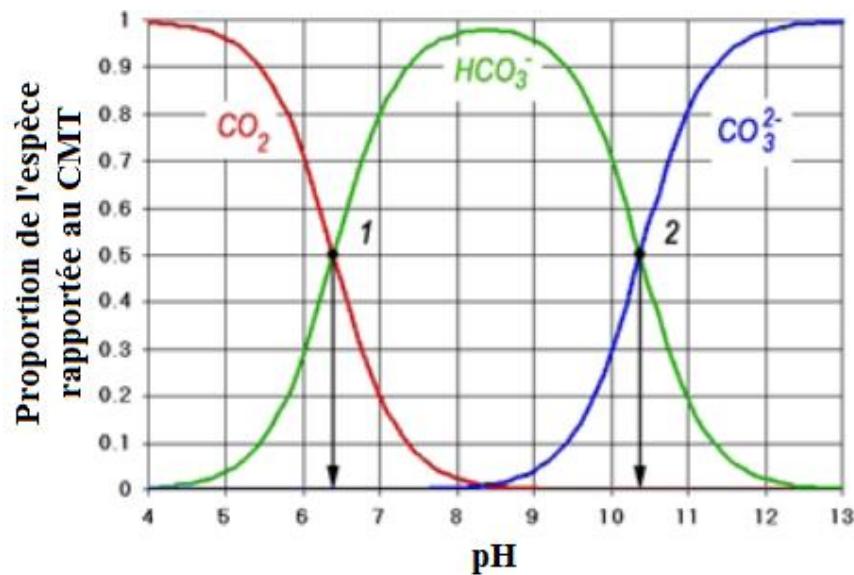
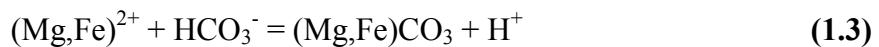
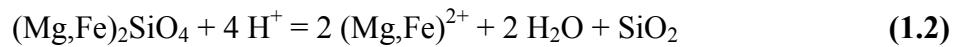


Figure 1.6. Répartition des différentes espèces du carbone (CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) rapportée au Carbone Minéral Total (CMT) en fonction du pH à une température de 20°C.

Les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} produits au cours de la dissociation du CO_2 dans l'eau (eq. 1.1) peuvent ensuite réagir avec des cations divalents, fournis par la dissolution de silicates basiques comme l'olivine ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$; voir eq. 1.2), pour précipiter des carbonates de type magnésite (MgCO_3) ou sidérite (FeCO_3):



Les réactions (1.3) et (1.4) sont limitées par la concentration de cations divalents et de protons H^+ dans le fluide. Si la concentration de cations divalents doit être la plus élevée possible pour favoriser une précipitation efficace de carbonate, celle des protons H^+ doit au contraire ne pas être trop grande ($\text{pH} > 5$) pour éviter de dissoudre les carbonates néoformés (ou du moins inhiber leur précipitation; (Pokrovsky et al., 2009)).

Donc, une minéralisation efficace du CO_2 est basée sur la capacité du système à réduire l'activité des protons H^+ dans le fluide (c'est-à-dire à tamponner le pH de la solution dans des conditions légèrement alcalines ($\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$)) tout en fournissant des cations divalents nécessaires à la carbonatation. Sur ces deux aspects, les roches basiques (ou mafiques) comme les basaltes (contenant entre 45 et 52 % de SiO_2 et $< 40\% \text{ MgO} \pm \text{CaO} \pm \text{FeO}$) et les roches ultrabasiques (ou ultramafiques) comme les périclites (contenant moins de 45 % de SiO_2 et 40-50 % % $\text{MgO} \pm \text{CaO} \pm \text{FeO}$) ont le meilleur potentiel pour minéraliser le CO_2 (Matter and Kelemen, 2009; Xu et al., 2004). La carbonatation des roches basiques et ultrabasiques peut se faire de manière:

- (i) *ex situ*, avec une récupération possible des carbonates néoformés en tant que matériaux de construction (voir Figure 1.7) ;
- (ii) ou *in situ*, par l'injection de CO_2 dans des aquifères basiques (Goldberg and Slagle, 2009 ; Matter and Kelemen, 2009) ou ultrabasiques naturels (Goff and Lackner, 1998 ; Kelemen and Matter, 2008 ; Kelemen et al., 2011; Oelkers et al., 2008) et largement répartis sur Terre (voir Figure 1.8).

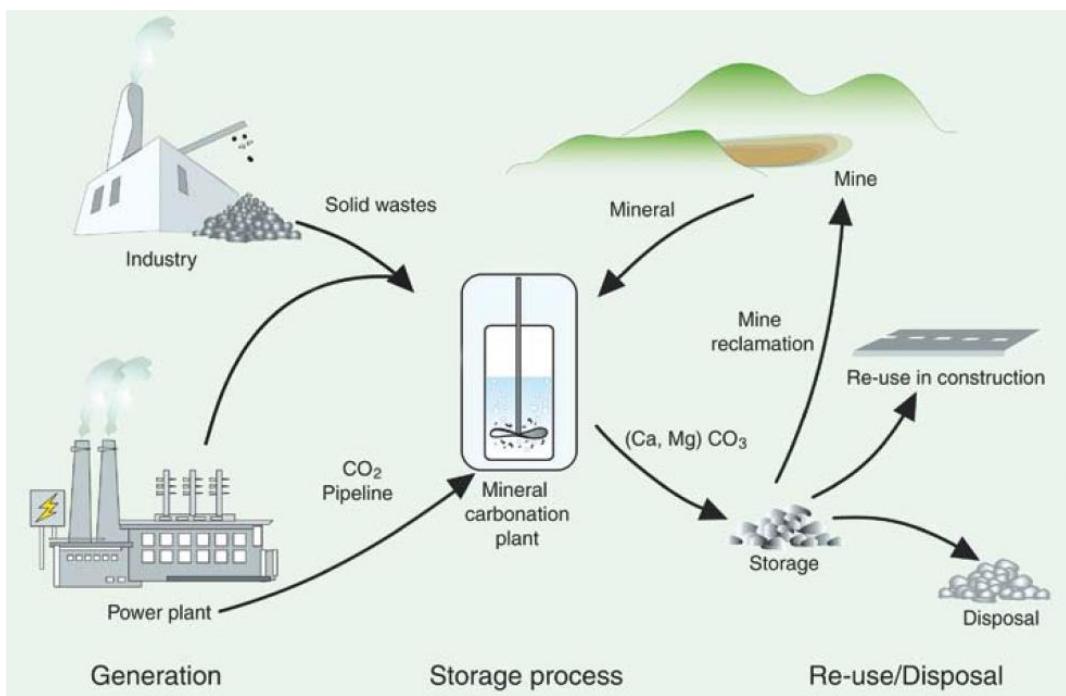


Figure 1.7. Application industrielle de la minéralisation ex-situ du CO₂ (IPCC, 2007).

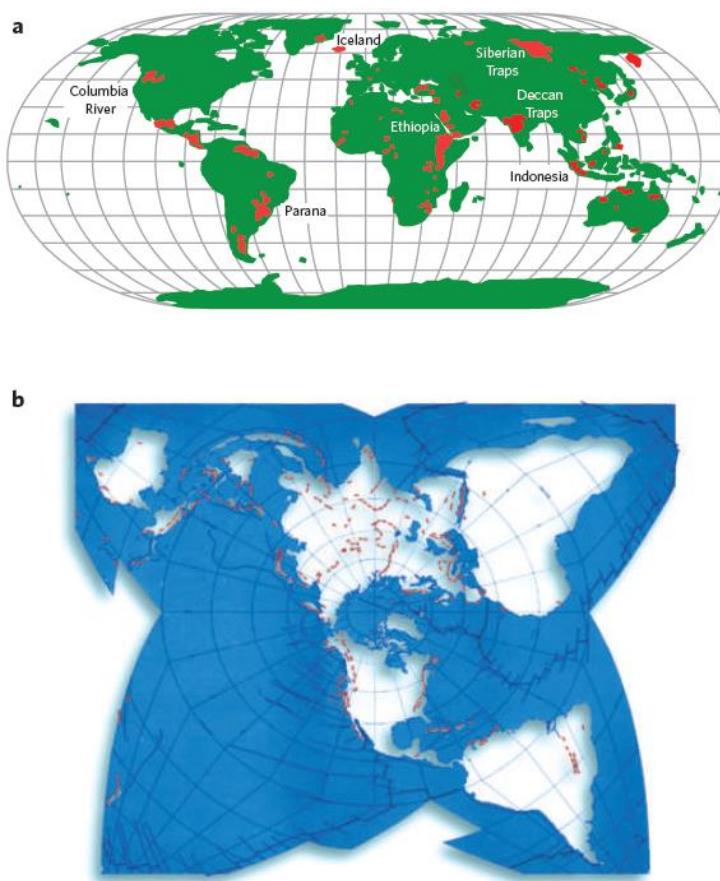


Figure 1.8. Réservoirs potentiels à la surface du Globe pour la séquestration minérale du CO₂ dans (a) les provinces basaltiques (b) et les complexes ophiolitiques (Matter et al., 2009).

4. La carbonatation du CO₂ dans les milieux naturels

La Figure 1.8 a montré la vaste répartition des roches basiques et ultrabasiques à la surface du Globe. Ces roches représentent un vivier d'analogues naturels pour l'étude des processus de carbonatation du CO₂ aussi bien en milieu continental qu'océanique.

4.1. Milieu continental

Les roches basiques de type basalte sont retrouvées dans de grandes provinces continentales comme la rivière Columbia aux Etats-Unis ou les Trapps du Deccan en Inde. L'altération des basaltes joue un rôle majeur dans le piégeage naturel du CO₂ atmosphérique (Louvat, 1997). Un tiers du flux total de CO₂ naturellement consommé par l'altération des silicates est réalisé grâce aux basaltes (Dessert et al., 2003). Les roches ultrabasiques comme les périclases sont moins abondantes que les basaltes mais elles sont présentes sur tous les continents et forment de grands réservoirs potentiels sur Terre comme les ophiolites du *Samail* en Oman, celles de Nouvelle Calédonie ou de Papouasie Nouvelle-Guinée (Matter and Kelemen, 2009). Les ophiolites du *Samail* sont connues pour piéger naturellement de grandes concentrations de CO₂ atmosphérique (Kelemen et al., 2011). Elles représentent, à elles seules, une masse de 5×10^{16} Kg et leur carbonatation naturelle est à l'origine d'une consommation annuelle de 10^4 à 10^5 tonnes de CO₂ atmosphérique (Kelemen and Matter, 2008).

4.2. Milieu océanique

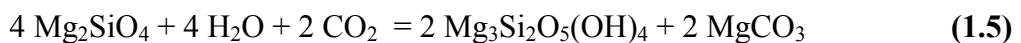
La transformation du CO₂ en carbonates a aussi été observé en milieu océanique, dans les systèmes hydrothermaux (*Rainbow* 36°14'N (Fouquet et al., 1997) ; *Lost City* 30°N (Kelley et al., 2001; Ludwig et al., 2006)), où elle est accompagnée d'une production de gaz (12-16 mmol de H₂ par Kg d'eau et 1-3 mmol de CH₄ par Kg d'eau (Foustoukos and Seyfried Jr., 2004)), d'hydrocarbures et de composés organiques oxydés associés à une vie microbienne très développée (Charlou et al., 1998; Kelley et al., 2001; Kelley et al., 2005; Konn et al., 2009). La présence de cheminées carbonatées de plusieurs mètres de hauteur montre une carbonatation du CO₂ très efficace dans ces systèmes (Kelley et al., 2001; Ludwig et al., 2006). Kelemen et al. (2011) ont estimé qu'environ 0.6 % du poids d'oxydes de CO₂ est naturellement transformé en carbonates au sein des 200 premiers mètres de la croûte océanique. Les réactions de carbonatation ont été observé sur une large gamme de température, depuis 40-75°C (*Lost City* 30°N (Kelley et al., 2001)) jusqu'à plus de 360°C

(Rainbow 36°14'N (Fouquet et al., 1997)). Le pH et la concentration de CO₂ dans les fluides émis varient aussi selon les sites hydrothermaux. Les fluides émis à *Lost City* 30°N ont un pH alcalin (entre 9 et 11) et une faible concentration en CO₂ (quelques µmol de CO₂ par Kg d'eau) tandis que ceux rejetés à Rainbow 36°14'N ont un pH plus acide (entre 2 et 3) et une forte concentration en CO₂ (16 mol/Kg d'eau) (Charlou et al., 1998; Fouquet et al., 1997; Foustoukos and Seyfried Jr., 2004; Kelley et al., 2001; Kelley et al., 2005; Konn et al., 2009).

5. Réactions simplifiées d'altération des roches basiques et ultrabasiques

5.1. Exemple des péridotites

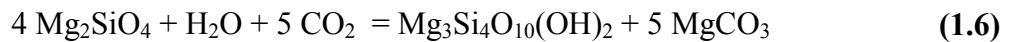
Les calculs thermodynamiques ont révélé que l’olivine est le silicate mafique qui a le plus fort potentiel pour minéraliser le CO₂ du fait de sa grande proportion de cations divalents (Mg²⁺, Fe²⁺): entre 1896.3 (fayalite) et 2014.7 (forstérite) kg de CO₂ minéralisé par m³ d’olivine selon Xu et al. (2004). La réaction de carbonatation de l’olivine est exothermique (Goff and Lackner, 1998; Robie et al., 1979) et généralement couplée à d’autres réactions d’hydratation (Kelemen et al., 2011). Ainsi, le magnésium libéré par une forstérite peut aussi bien former de la magnésite (eq. 1.5, 1.6 et 1.7), que de la serpentine (eq. 1.5) ou du talc (eq. 1.6) dans des conditions de pression-température plus élevées (voir Figure 1.9):



forstérite

serpentine

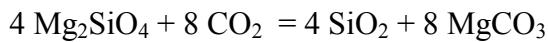
magnésite



forstérite

talc

magnésite



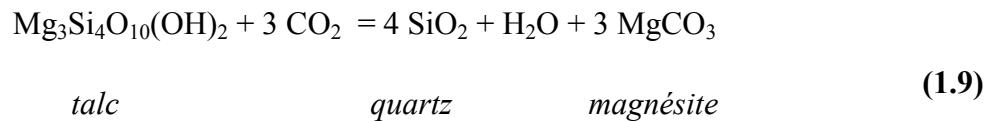
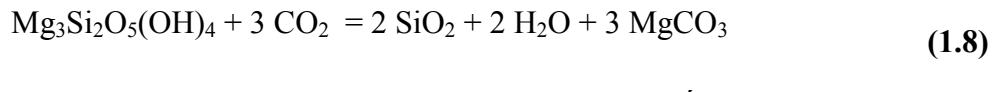
forstérite

quartz

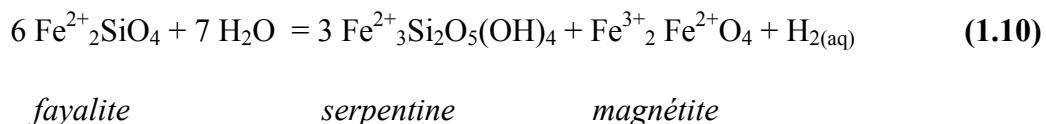
site

(1.7)

Les phases hydratées néoformées (serpentine, talc) peuvent à leur tour réagir avec le CO₂ pour former des carbonates (voir les équations 1.8 et 1.9 et la Figure 1.9).



Dans le cas de la fayalite, une partie du fer initialement présent dans l’olivine peut aussi être réutilisée par le système pour précipiter des hydroxydes (de type goethite, brucite), des oxydes (comme l’hématite ou la magnétite), voire des métaux riches en fer et nickel (comme l’awaruite). Ces réactions impliquent généralement l’oxydation du fer ferreux, initialement présent dans les silicates comme l’olivine, en fer ferrique dans les oxydes. L’oxydation est couplée à la production de dihydrogène ($\text{H}_{2(\text{aq})}$) par réduction de l’eau (réaction 1.10).



Les réactions de carbonatation et d’hydratation listées ci-avant sont thermodynamiquement possibles jusqu’à 400°C et 30 MPa (voir Figure 1.9). A une pression de 30 MPa, les calculs thermodynamiques montrent ainsi que la magnésite peut encore se former jusqu’à une température de 400°C si la fraction de CO_2 dans le système est suffisamment élevée ($X_{(\text{CO}_2)} > 10^{-2}$). La Figure 1.9 montre aussi que le champ de stabilité de la magnésite augmente avec la concentration en CO_2 .

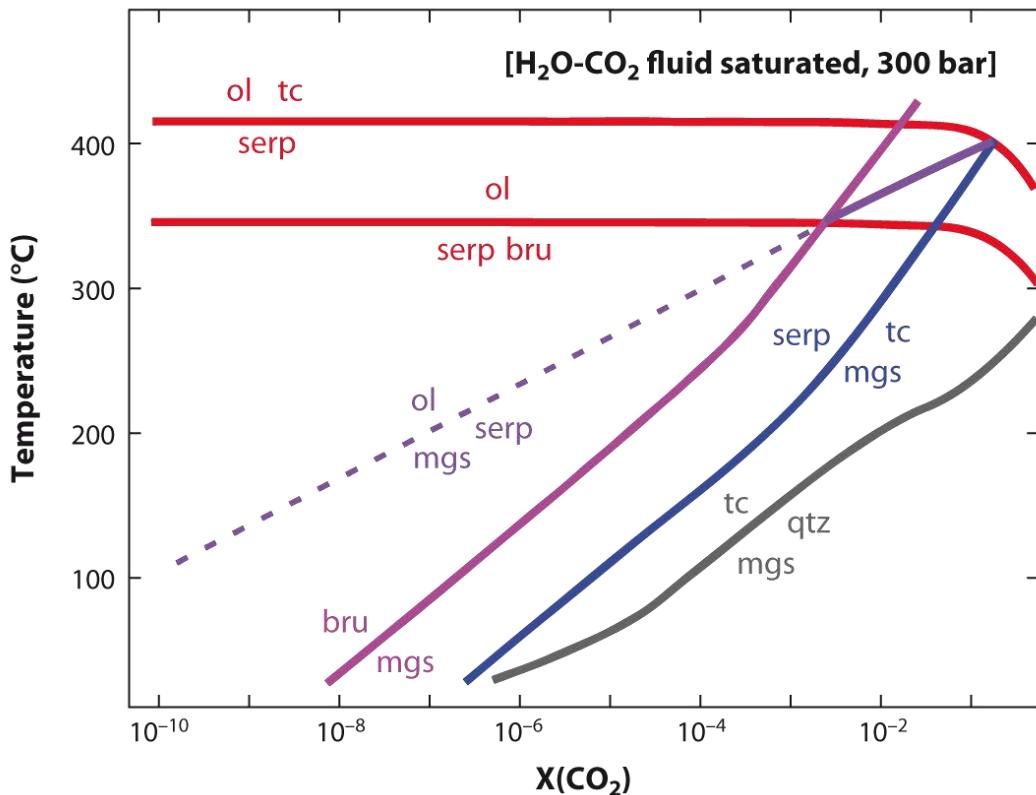


Figure 1.9. Diagramme de phase « température versus fraction de CO₂ pour les réactions de carbonatation et d’hydratation impliquant la brucite (bru), l’olivine (ol), le chrysotile (serp), le talc (tc), le quartz (qtz) et la magnésite (mgs) dans le système MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ à 30 MPa (Kelemen et al., 2011).

5.2. Exemple des roches basaltiques

D’après la Figure 1.9, la carbonatation de l’olivine entraînent une production accrue de phases secondaires riches en silice (de type serpentine, talc et quartz) lorsque la fraction de CO₂ dans le système augmente (Kelemen et al., 2011). Dans le cas des roches basiques, Marini et al. (2006) ont même simulé que plus de 50% des phases secondaires néoformées au cours de l’injection de CO₂ dans un aquifère basaltique ne sont pas des carbonates mais des argiles (kaolinite) couplées à des hydroxydes (goethite) et de la silice (voir Figure 1.10).

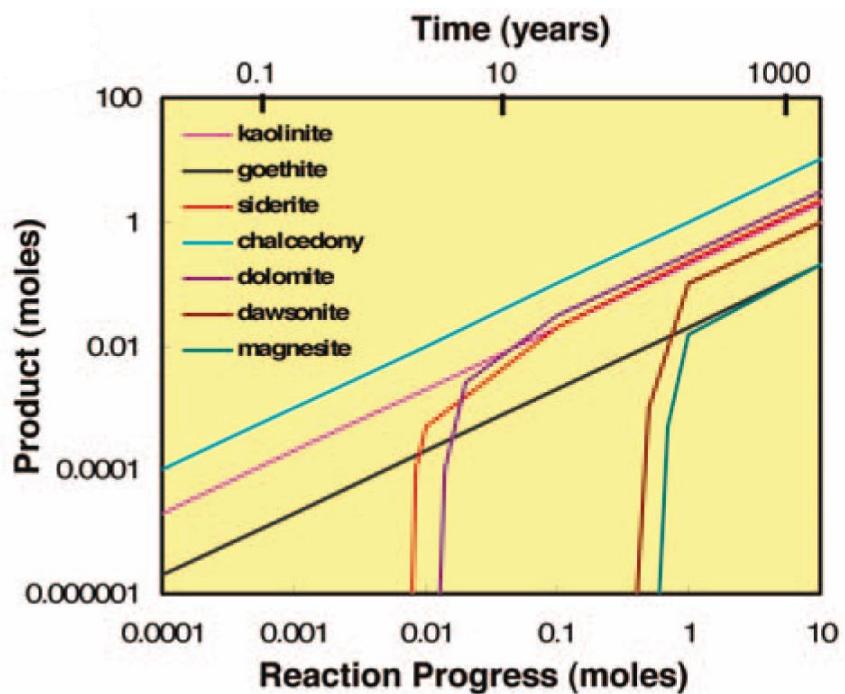


Figure 1.10. Masse de minéraux secondaires formés lors de la carbonatation d'un verre basaltique en fonction des réactions chimiques (en moles) et du temps (années) d'après les modèles numériques de Marini et al. (2006) réalisés à une pCO_2 de 10 MPa et une température de 60°C.

La formation abondante de phases aluminosilicatées comme la kaolinite peut compromettre la minéralisation du CO₂ dans le système en consommant une partie des cations divalents nécessaires à la carbonatation. En accord avec les résultats expérimentaux de Gysi et Stefánsson (2011), les simulations numériques d'Aradóttir et al. (2012) ont montré que les argiles, les oxydes et les hydroxydes sont en compétition avec la magnésite et la sidérite (pour le Mg et le Fe libérés par les basaltes) tandis que les zéolites sont en concurrence avec la calcite (pour le Ca dissous dans le fluide) en fonction du pH du fluide.

La « compétition » entre les carbonates et les autres phases secondaires présentes dans le système représente donc un enjeu majeur pour la séquestration minérale du CO₂ dans les aquifères naturels puisqu'il faut pouvoir limiter la formation d'aluminosilicates et d'oxydes/hydroxydes afin de favoriser celle des carbonates dans le système. Pour répondre à cet enjeu majeur, il faut tout d'abord connaître quels sont les facteurs et les mécanismes qui contrôlent les mécanismes globaux de la carbonatation du CO₂ dans ces systèmes.

6. Qu'est ce qui contrôle les mécanismes globaux de la carbonatation dans les systèmes fermés et statiques?

Les exemples naturels et modèles thermodynamiques de carbonatation décrits dans les sections précédentes ont montré le fort potentiel des roches basiques et ultrabasiques pour séquestrer le CO₂ et réduire ses émissions vers l'atmosphère. Mais la viabilité économique et industrielle d'un tel type de stockage repose sur des taux de réactions qui doivent être rapides et efficaces. De nombreuses expériences ont donc été menées depuis une quinzaine d'années afin de déterminer quels sont les paramètres gouvernant la transformation du CO₂ en carbonates dans les roches basiques et ultrabasiques. L'olivine est le silicate le plus communément étudié dans la littérature du fait de sa forte réactivité avec le CO₂ (Awad et al., 2000; Chen and Brantley, 2000; Giammar et al., 2005; Golubev et al., 2005; Grandstaff, 1978; Hänchen et al., 2006; Oelkers, 2001; Pokrovsky and Schott, 2000b; Rosso and Rimstidt, 2000; Sissmann et al., 2013; Wogelius and Walther, 1990). Quelques expériences ont tout de même été réalisé sur d'autres systèmes (ultra-)basiques comme la wollastonite (Daval et al., 2009; Daval et al., 2009b; Weissbart and Rimstidt, 2000), les feldspaths plagioclases (Chou and Wollast, 1984; Chou and Wollast, 1985; Palandri and Kharaka, 2004), les basaltes vitreux (Daux et al., 1997; Techer et al., 2001) ou plus cristallisés (Gudbrandsson et al., 2008; Gudbrandsson et al., 2011; Schaef and McGrail, 2009).

Toutes ces études montrent que la carbonatation des silicates est généralement contrôlée par les mêmes facteurs que pour l'olivine bien que les vitesses des réactions varient en fonction des minéraux (voir Kelemen et al., 2011). Elles ont notamment permis de mettre en évidence les rôles du pH (Chen and Brantley, 2000; Pokrovsky and Schott, 2000b), de la pression partielle de CO₂ (Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2008; Hänchen et al., 2006), de la température (Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2001; O'Connor et al., 2004; Oelkers, 2001), de la composition du fluide (Andreani et al., 2013; Daval et al., 2010a) et/ou des surfaces réactives (Chizmeshya et al., 2007; Daval et al., 2009; Daval et al., 2011; King et al., 2010; Sissmann et al., 2013) sur les taux de carbonatation du CO₂ dans ces systèmes. La section abordée ci-après dresse un état de l'art synthétique des mécanismes et facteurs contrôlant la carbonatation du CO₂ via des expériences en réacteurs fermés, c'est-à-dire en immergeant des grains de roches silicatées dans un fluide de composition chimique connue et sous certaines conditions de pression, température, pH, etc.

6.1. La dissolution des silicates

6.1.1. Mécanismes de dissolution de l'olivine

Deux questions sont fréquemment discutées dans la littérature concernant la dissolution de l'olivine: (i) est-ce un processus anisotrope? (ii) est-ce une réaction congruente ou incongruente?

La dissolution de l'olivine est-elle anisotrope?

Cette question est fréquemment posée suite à l'observation de figures de corrosion localisées sur certaines surfaces dissoutes de l'olivine comme le montre la Figure 1.11 (Grandstaff, 1978; King et al., 2010; Malvoisin et al., 2012; Velbel and Ranck, 2008; Wegner and Christie, 1976). L'analyse récente de la forme et de la répartition de ces figures de corrosion laisse supposer à une dissolution anisotrope de l'olivine (voir par exemple King et al. (2010)).

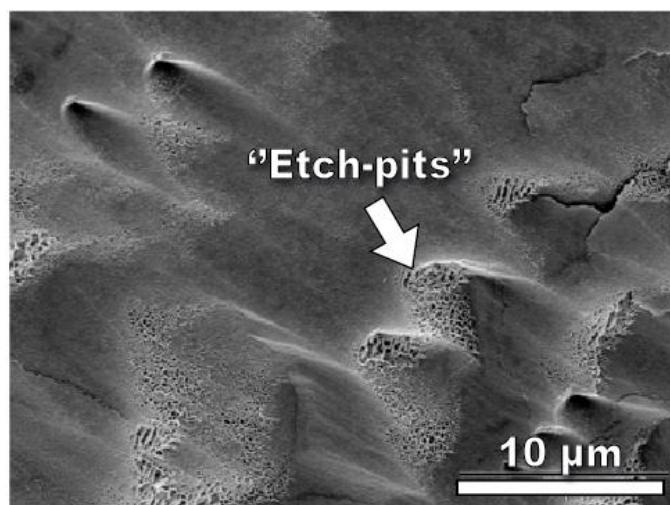


Figure 1.11. Figures de corrosion (« etch-pits ») à la surface de grains dissous d'olivine (« Appalachian Blue Ridge Mountains », Etats-Unis, (Velbel and Ranck, 2008)).

Awad et al. (2000) ont mesuré la taille de cubes de forstérites avant/après immersion dans de l'acide chlorhydrique ($\text{pH} < 2$). Ils ont observé un taux de dissolution de l'olivine presque 10 fois plus important le long de son axe b (*i.e.* l'axe [010]) par rapport aux autres axes (voir Figure 1.12). Cela a été imputé aux propriétés cristallographiques de l'olivine qui présente le long de son plan (010) le plus d'atomes d'oxygène de type $\text{O}_{(1)}$ avec le plus fort potentiel électronégatif dans la structure du minéral (Birle et al., 1968). Cela faciliterait l'adsorption de

protons H^+ sur les plans (010) de l’olivine et provoquerait ainsi une dissolution anisotrope du silicate.

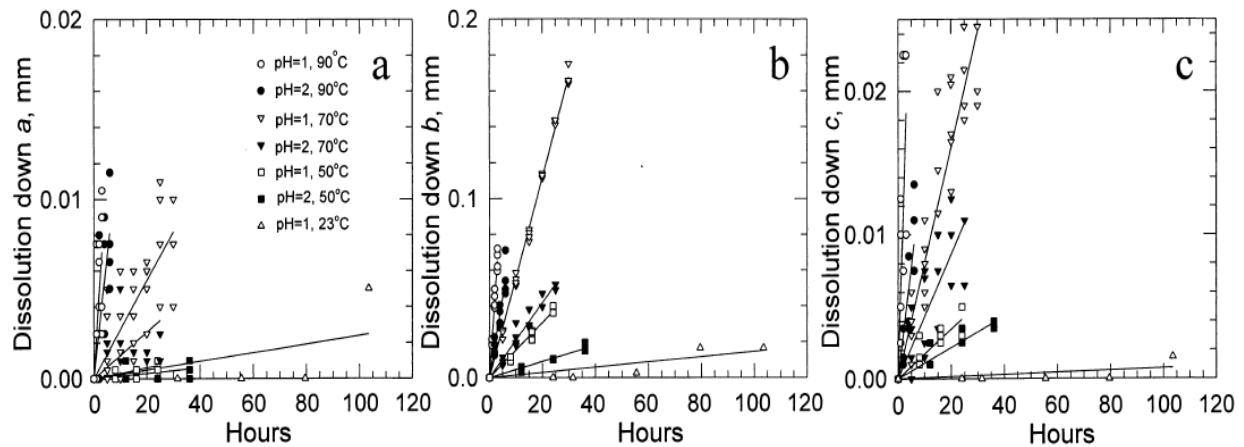


Figure 1.12. Taux de dissolution de l’olivine en $mm.h^{-1}$ pour des températures comprises entre $23^\circ C$ et $90^\circ C$ et des pH acides ($pH < 2$) le long de l’axe (a) [100], (b) [010] et (c) [001]. Modifié d’après Awad et al. (2000).

Une dissolution congruente ou incongruente?

De nombreuses études ont reporté la formation de couches de silice à la surface des grains dissous d’olivine (voir par exemple Daval et al., 2011; Sissmann et al., 2013). Ces observations posent la question d’une dissolution congruente (c’est-à-dire une dissolution stœchiométrique de l’olivine suivie de la précipitation de silice à sa surface) ou incongruente de l’olivine (*i.e.* une dissolution non stœchiométrique marquée par une libération préférentielle de magnésium et de fer de la surface du minéral). Ces deux modèles sont largement débattus dans la littérature (Hellmann et al., 2012).

Le modèle de dissolution incongruente (ou modèle de « lessivage ») a notamment été décrit par Pokrovsky et al. (2000b) observant la polymérisation d’une couche de silice amorphe sur l’olivine dissoute du fait d’une libération préférentielle de magnésium dans des conditions de pH acides (voir Figure 1.13). Il est basé sur l’échange de deux protons H^+ avec un cation divalent Mg^{2+} pour former des complexes Si-OH (Pokrovsky and Schott, 2000a; Pokrovsky and Schott, 2000b). Ces complexes peuvent ensuite :

- (iv) soit se condenser et former des liaisons oxygènes au sein de la couche de silice (voir équation (1.11) d’après Weissbart (2000)),



(ii) soit se dissoudre, former des monomères de Si(OH)_4 et se polymériser via des liaisons Si-O-Si comme le montre la Figure 1.13 (Pokrovsky and Schott, 2000b, a).

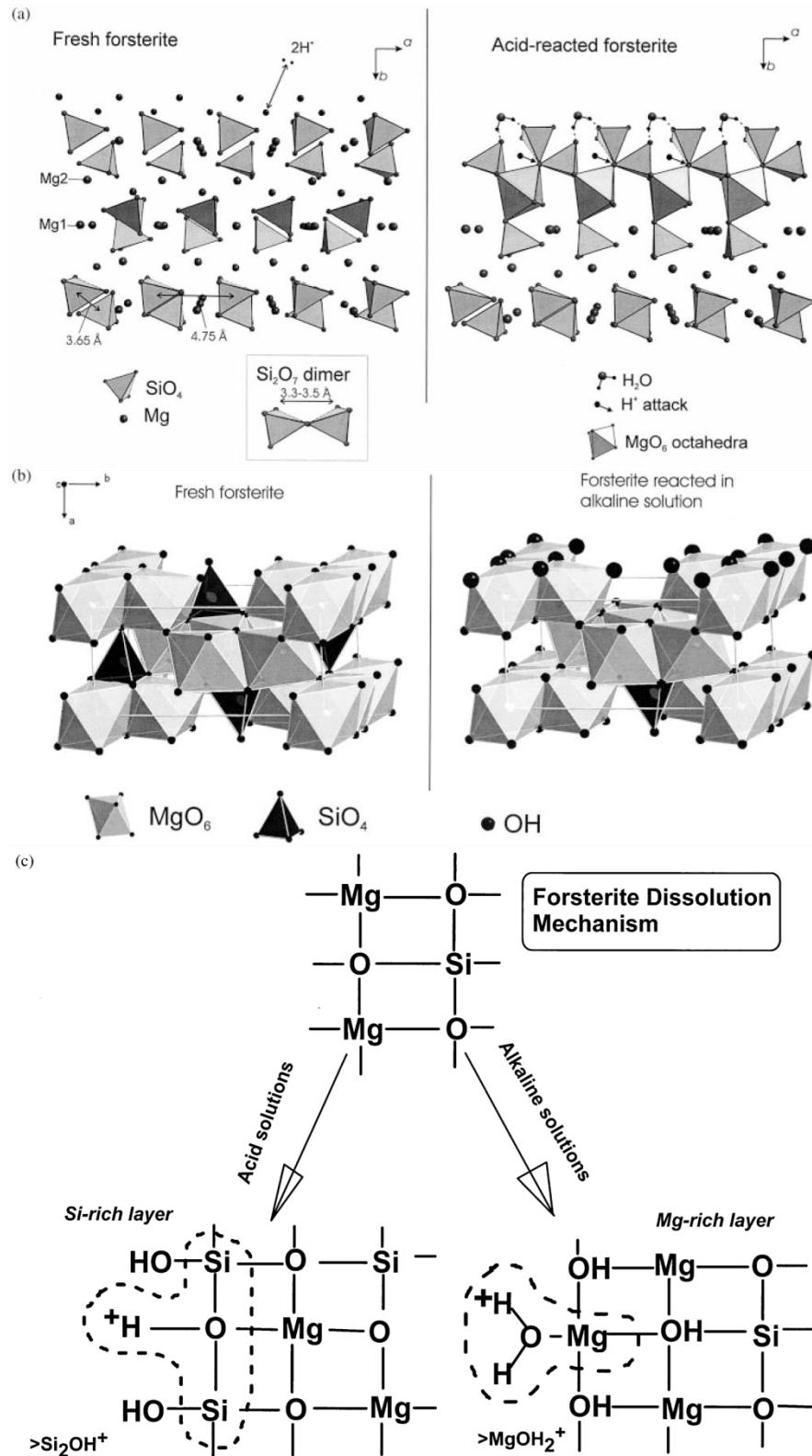


Figure 1.13. Modèle de dissolution incongruente de l’olivine proposé par Pokrovsky et al. (2000b). Diagrammes schématiques montrant la structure de la forstérite dans des conditions de pH (a) acides ($pH < 8$) et (b) basiques ($pH > 8$). (c) représente les précurseurs contrôlant la dissolution de l’olivine dans ces deux conditions de pH. Le milieu acide (a) favorise la polymérisation d’une couche de silice à la surface des grains d’olivine. Chaque dimère de Si est connecté l’un à l’autre par des liaisons hydrogène et rattaché à l’olivine par des octaèdres de Mg. Les protons adsorbés sont reliés aux liaisons Si-O-Si formant un complexe qui va gouverner le taux de dissolution de l’olivine. En milieu alcalin (b), les tétraèdres isolés de SiO_4 sont préférentiellement relâchés de la structure de l’olivine conduisant à la formation d’octaèdres de Mg de type brucite. La cassure des liaisons hydrogènes reliées au complexe Mg-O-Mg va contrôler la dissolution de l’olivine dans ces conditions via la formation d’un complexe de type $MgOH_2$.

En résumé, le modèle « de lessivage » suppose un échange entre les protons du fluide et le magnésium de l’olivine pour former une couche de silice (Garrels and Howard, 1957). L’hydrolyse du bord externe de cette couche lessivée peut libérer de la silice dans la solution (Casey et al., 1988; Hellmann, 1995).

Ce modèle reste néanmoins contredit par d’autres études qui proposent une dissolution congruente de l’olivine à travers un modèle de « dissolution-précipitation » impliquant deux étapes (O’Neil and Taylor, 1967). Tout d’abord, l’olivine est dissoute de façon stoechiométrique sur un film nanométrique liquide au contact du minéral non altéré. Il n’y a pas de lessivage préférentiel car les cations sont tous libérés à la même vitesse. Puis un gel de silice amorphe précipite bien distinctement de la surface de l’olivine dissoute (Hellmann et al., 2012). Cela illustre donc différents mécanismes de dissolution de l’olivine selon les modèles proposés.

6.1.2. Mécanismes de dissolution des verres basaltiques

Les mécanismes de dissolution des verres basaltiques sont moins documentés que ceux de l’olivine dans la littérature. Quelques études ont néanmoins montré que la dissolution du verre basaltique requiert l’échange de trois protons H^+ avec un ion Al^{3+} pour rompre les liaisons Si-O du cristal (Gislason and Oelkers, 2003). Cette réaction entraîne une forte libération de silice dans le système. Elle peut être limitée par une trop grande activité des ions Al^{3+} dans la solution (Daux et al., 1997; Flaathen, 2009 ; Gislason and Oelkers, 2003) et/ou un détachement relativement lent des atomes de Si du cristal (Gislason and Oelkers, 2003; Oelkers, 2001). Au contraire, la dissolution des verres basaltiques est activée par certains

mêmes paramètres physico-chimiques que l'olivine et qui sont détaillés dans les sections suivantes.

6.1.3. Contrôle de la température

La température joue un rôle clef sur la dissolution des silicates en général (voir Figure 1.14 et équation 2.8) car elle abaisse l'énergie d'activation E_a requise pour rompre les liaisons atomiques des cristaux (Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2006; Lasaga, 1984; Oelkers, 2001). Dans le cas de l'olivine, l'énergie d'activation est de l'ordre de $60.2 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une échelle de température de $90^\circ\text{C}-120^\circ\text{C}$ mais peut diminuer jusqu'à $43.9 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 120°C et 150°C (Hänchen et al., 2006).

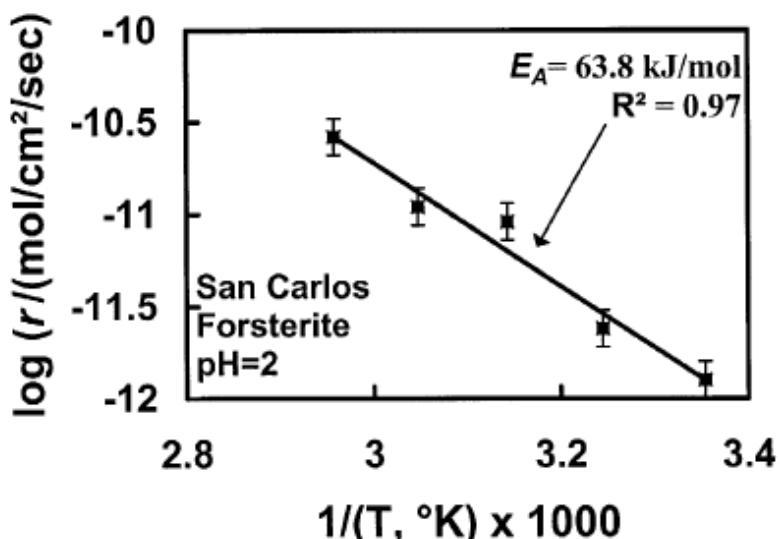


Figure 1.14. Taux de dissolution de l'olivine en fonction inverse de la température (en $^\circ\text{K}$) pour un pH de 2. Cette figure nous montre que le taux de dissolution de l'olivine augmente linéairement avec la température (Oelkers, 2001).

6.1.4. Effet de la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$)

Outre la température, la pression partielle de CO_2 contrôle indirectement le taux de dissolution de l'olivine en déterminant le pH du milieu (voir Figure 1.15). Plus la $p\text{CO}_2$ est élevée, plus le pH du fluide est faible (donc plus l'activité des protons H^+ est grande; voir équation 1.1) et plus le taux de dissolution de l'olivine est important (Hänchen et al., 2006). Ainsi, de nombreuses études ont mis en évidence une relation linéaire entre le taux de dissolution de l'olivine et le pH du fluide (Chen and Brantley, 2000; Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2006; Pokrovsky and Schott, 2000a; Pokrovsky and Schott, 2000b). Le taux

de dissolution de l'olivine décroît lorsque le pH augmente (ou que l'activité des protons a_{H+} diminue) avec une pente n proche de 0.5 d'après la loi de corrélation suivante (Hänchen et al., 2006):

$$r = A \cdot a_{H+}^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.12)$$

- où r représente le taux de dissolution de l'olivine (en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$),
- A est une constante pré-exponentielle ($A = 0.0854 (+ 0.67 \text{ à } -0.076)$),
- a_{H+} est l'activité des protons H^+ dans le fluide (et déterminant le pH du milieu),
- $n = 0.46 (\pm 0.03)$ pour un $\text{pH} < 8$,
- E_a , l'énergie d'activation ($E_a = 52.9 \pm 6.9 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une température comprise entre 90 et 150°C),
- R la constante des gaz parfaits ($R = 8.3145 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- et T la température en (°K).

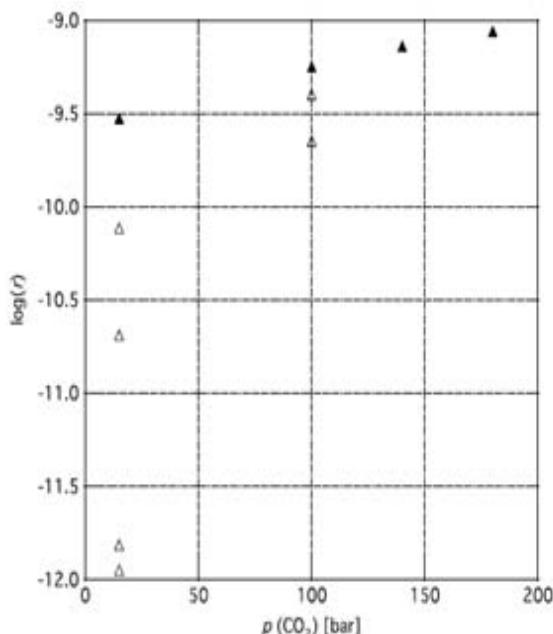


Fig. 8. Dissolution rate of olivine, r [$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$], vs. $p(\text{CO}_2)$ at 120 °C:
 ▲ experiments with low Mg-concentrations and no additional alkalinity,
 △ experiments with addition of LiOH or increased Mg-concentration.

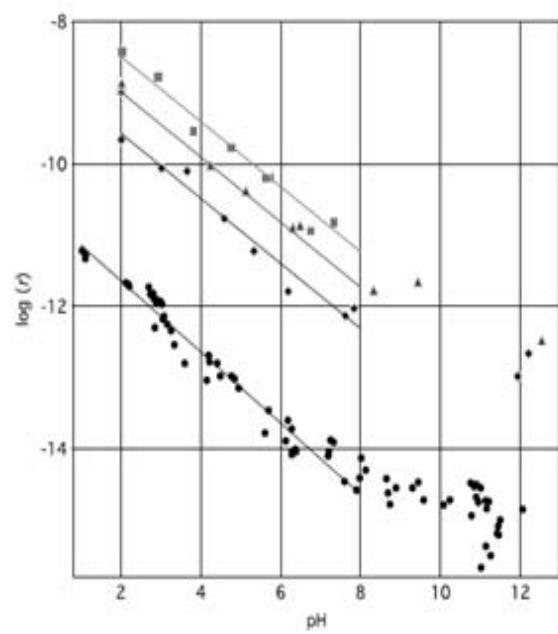


Fig. 6. Dissolution rate of olivine, r [$\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$], vs. pH ● at 25 °C taken from Pokrovsky and Schott (2000), ◆ our data at 90 °C, ▲ at 120 °C and ■ at 150 °C (Si-Mg average), lines depict correlations for the four temperatures.

Figure 1.15. Taux de dissolution de l'olivine ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) en fonction de la pression partielle de CO_2 en bar (à gauche) et du pH (à droite) d'après Hänchen et al. (2006).

6.1.5. Contrôle de la surface réactive

La surface réactive des minéraux silicatés joue aussi un rôle majeur sur leur taux de dissolution (et de carbonatation). Chizmeshya et al. (2007) ont démontré que le taux de carbonatation de l’olivine diminue d’un facteur 1.4 à 7 (selon l’agitation du milieu) lorsque ses surfaces réactives sont divisées par deux. Cela montre l’impact négatif que pourrait avoir la formation d’une couche de silice amorphe sur le taux de dissolution (et de carbonatation) des silicates en diminuant progressivement leurs surfaces réactives. Celle-ci doit effectivement rester la plus perméable possible pour maintenir un transport diffusif des réactifs/produits de dissolution à l’interface fluide-roche et garantir ainsi les meilleurs taux de carbonatation du CO₂ dans ces systèmes (Bearat et al., 2006; Chizmeshya et al., 2007; Daval et al., 2011; Giammar et al., 2005; King et al., 2010; Pokrovsky and Schott, 2000b; Tisserand and Hellman, 2008).

Depuis une dizaine d’années, plusieurs expériences ont été réalisées afin de déterminer comment limiter le développement d’une couche de silice à la surface des silicates dissous et garantir ainsi une minéralisation efficace du CO₂ sur le long terme (voir par exemple, Bearat et al., 2006 ; Chizmeshya et al., 2007). Les résultats montrent qu’il est possible de restreindre la formation d’une couche de silice par des mécanismes physiques et chimiques.

D’un point de vue physique tout d’abord, car la couche de silice est fragile et cassante, donc susceptible de se fracturer facilement une fois soumise à des contraintes (Bearat et al., 2006). Chizmeshya et al. (2007) ont observé une augmentation nette du taux de carbonatation de l’olivine de 70 à 84% en présence de particules abrasives de quartz décollant une partie de la couche de silice formée sur les grains dissous d’olivine.

D’un point de vue chimique ensuite, car les travaux récents de Bonfils (2012) ont permis de montrer que l’ajout d’additifs comme l’oxalate de magnésium ou le citrate réduisent l’apparition d’une couche de silice amorphe sur les grains dissous d’olivine ce qui accélère sa cinétique de dissolution. Mais ces additifs inhibent en contrepartie la précipitation de carbonates magnésiens dans le système puisqu’ils ont un effet complexant sur le magnésium (Bonfils, 2012). Ainsi, un autre paramètre chimique qui est proposé pour restreindre la polymérisation de tétraèdres de silice sur les grains dissous d’olivine est le pH. Les couches de silice se forment généralement dans des conditions de pH acides (Pokrovsky and Schott,

2000b). Chizmeshya et al. (2007) ont donc proposé d'utiliser des solutions enrichies en bicarbonates de sodium (NaHCO_3) pour tamponner le pH du fluide dans des conditions neutres à basiques et, par conséquent, inhiber la polymérisation de silice sur les grains dissous d'olivine. Ils ont obtenu un taux de carbonatation de l'olivine de plus de 57 % en moins d'une heure avec 2.5 mol.L^{-1} de bicarbonate de sodium.

6.2. La précipitation des carbonates

6.2.1. Mécanismes de précipitation des carbonates

Différents types de carbonates peuvent se former dans les systèmes basiques et ultrabasiques selon la nature et la proportion de cations divalents présents dans le fluide: magnésite (MgCO_3), calcite (CaCO_3), sidérite (FeCO_3) ou dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ces carbonates ont leurs propres mécanismes et cinétiques de précipitation du fait de propriétés chimiques différentes des ions Mg^{2+} , Ca^{2+} et Fe^{2+} qui les constituent (Pokrovsky and Schott, 2002 ; Schott et al., 2009). Ces processus sont abordés dans le paragraphe suivant avec l'exemple de la magnésite qui reste le carbonate le plus susceptible de se former en présence d'un système initialement riche en magnésium comme l'olivine.

La magnésite a un fort potentiel pour minéraliser le CO_2 car c'est un minéral relativement stable. Elle présente l'une des vitesses de dissolution les plus faibles parmi les carbonates (Bénédeth et al., 2011; Saldi et al., 2009). Mais certaines conditions physico-chimiques restreignent sa précipitation. Tout d'abord, la magnésite ne précipite pas à température ambiante, ni en présence d'une faible pCO_2 (Lippmann, 1973). Elle se forme généralement à une température de 80-120°C et une pCO_2 de 10 MPa (Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2008). En dessous d'une pCO_2 de 10 MPa, la précipitation de magnésite reste possible mais uniquement après la déshydratation de carbonates magnésiens hydratés (de type nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et hydromagnésite ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)) préférentiellement formés à une pCO_2 de 0.3 MPa (Hänchen et al., 2008). Cela ralentit considérablement la précipitation de magnésite dans le système qui n'est alors observée qu'au bout de 5 à 15 h d'expériences en réacteurs fermés à une pCO_2 de 0.3 MPa et une température de 120°C (Hänchen et al., 2008). De plus, la précipitation de magnésite est généralement limitée par des conditions de sursaturation cationique et par la présence d'un nucléus initial dans le système qui peuvent tous deux ralentir sa précipitation par rapport aux autres carbonates comme la calcite

(Giammar et al., 2005; Saldi et al., 2012). Ainsi, la vitesse de précipitation de la magnésite est particulièrement lente, de 5 à 6 ordres de grandeur inférieure à celle de la calcite pour des mêmes conditions de cristallisation (Saldi et al., 2012). Ces variations de vitesses de précipitation entre calcite et magnésite s'expliquent aussi par des propriétés chimiques différentes des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} (Gautier, 2012). En effet, les cations métalliques sont entourés d'une sphère d'hydratation (Burgess, 1999), qu'ils doivent perdre pour pouvoir être incorporé au sein d'un cristal. Il est généralement admis que la déshydratation des cations métalliques constitue l'étape limitante dans la précipitation de la plupart des cristaux (Kowacz et al., 2007; Nielsen, 1984; Piana et al., 2006). Plusieurs études ont ainsi montré que le taux de précipitation des carbonates dépend de la déshydratation des espèces $\text{CO}_3\text{M}^+\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec M représentant un cation métallique) pour former des complexes MOH_2^+ (voir Figure 1.16) (Lippmann, 1973; Pokrovsky and Schott, 2002). Cette réaction requiert l'échange de molécules d'eau entre la couche hydratée des cations divalents ($\text{CO}_3\text{M}^+\cdot n\text{H}_2\text{O}$) et les ions $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ présents dans le fluide pour former des carbonates. Mais les ions Mg^{2+} sont 4 fois plus hydratés que les ions Ca^{2+} (Pokrovsky and Schott, 2000b; Schott et al., 2009) et leur vitesse d'échange avec l'eau est presque deux fois plus lente que pour le calcium (voir par exemple, Gautier, 2012). Ces deux propriétés peuvent expliquer une vitesse de précipitation plus faible pour la magnésite que pour la calcite, d'autant que l'ajout de ligands organiques n'améliore pas la précipitation du carbonate magnésien (Gautier, 2012).

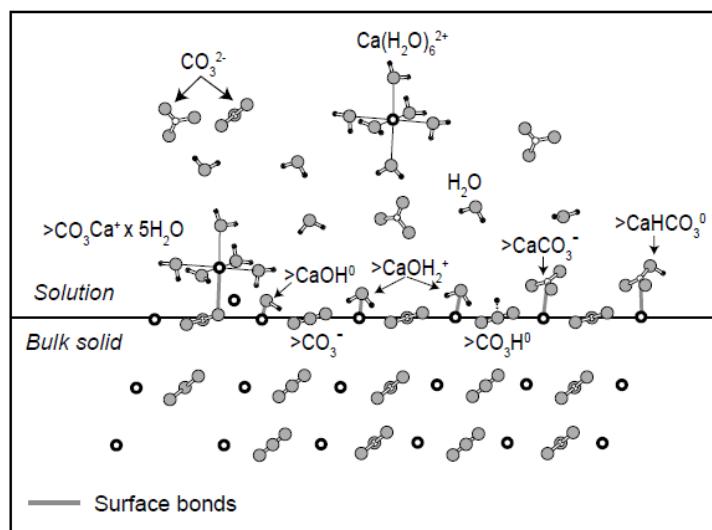


Figure 1.16. Espèces chimiques présentes à l'interface fluide-roche sur le plan (10-14) de la calcite (modifié d'après Schott et al. (2009)). La déshydratation des complexes $\text{CO}_3\text{Ca}^+\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour former des espèces de type CaOH_2^+ contrôle le taux de précipitation des carbonates (ici la calcite).

6.2.2. Rôle de la température et de la pCO₂

Comme pour la dissolution des silicates, la température a aussi un rôle clé sur le taux de précipitation des carbonates dans le système en accélérant les cinétiques de diffusion et de réaction jusqu'à une valeur optimale de 185°C (O'Connor et al., 2001; O'Connor et al., 2004). Mais au-delà de cette valeur limite, la température peut à l'inverse réduire la carbonatation en diminuant la solubilité du CO₂ dans le fluide ainsi que le champ de stabilité des carbonates (O'Connor et al., 2004). Cet effet est notamment illustré sur la figure 1.17 tirée des travaux de Kelemen et al. (2011) compilant plusieurs études réalisées en réacteurs fermés sur des poudres d'olivines, de feldspaths plagioclases et de basaltes. Cette figure montre aussi que la carbonatation des roches basiques et ultrabasiques dépend d'autres paramètres physico-chimiques que la température comme la pression partielle de CO₂. On observe ainsi que le taux de précipitation des carbonates peut augmenter d'un facteur 10³ lorsque la pCO₂ passe de 0.0004 à 150 bars d'après les expériences d' O'Connor et al. (2004). Mais, une forte pCO₂ peut aussi participer à une nette diminution du pH dans le système avec une forte libération de protons H⁺ dans le fluide (voir eq. 1.1). A une pCO₂ de 15 MPa pour une pression totale de 20 MPa et une température de 185°C (ce qui correspond aux conditions généralement utilisées dans des expériences sur la carbonatation de l'olivine; voir Kelemen et al. (2011) - Figure 1.17), nos modèles numériques réalisées sous PhreeqC montrent que le pH du fluide peut diminuer de 7 à 3.4 (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013). Ces faibles conditions de pH (< 5) inhiberaient toute précipitation de carbonates dans le système d'après les travaux de Pokrovsky et al. (2009). C'est pourquoi plusieurs études ont proposé de coupler une forte pCO₂ (~15 MPa) à des solutions enrichies en bicarbonates (ex : NaHCO₃) pour tamponner le pH du fluide dans des conditions neutres à basiques (pH~8) et garantir une carbonatation optimale dans le système, c'est-à-dire de l'ordre de 10⁻⁴ s⁻¹ pour les olivines (voir Figure 1.17) (Chizmeshya et al., 2007; Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2001; O'Connor et al., 2004). Les résultats montrent un taux de carbonatation de l'olivine de plus de 50% en moins d'une heure avec une pCO₂ de 15 MPa, une température de 185°C et une solution enrichie avec 0.64 mol.L⁻¹ de NaHCO₃ (voir Figure 1.18).

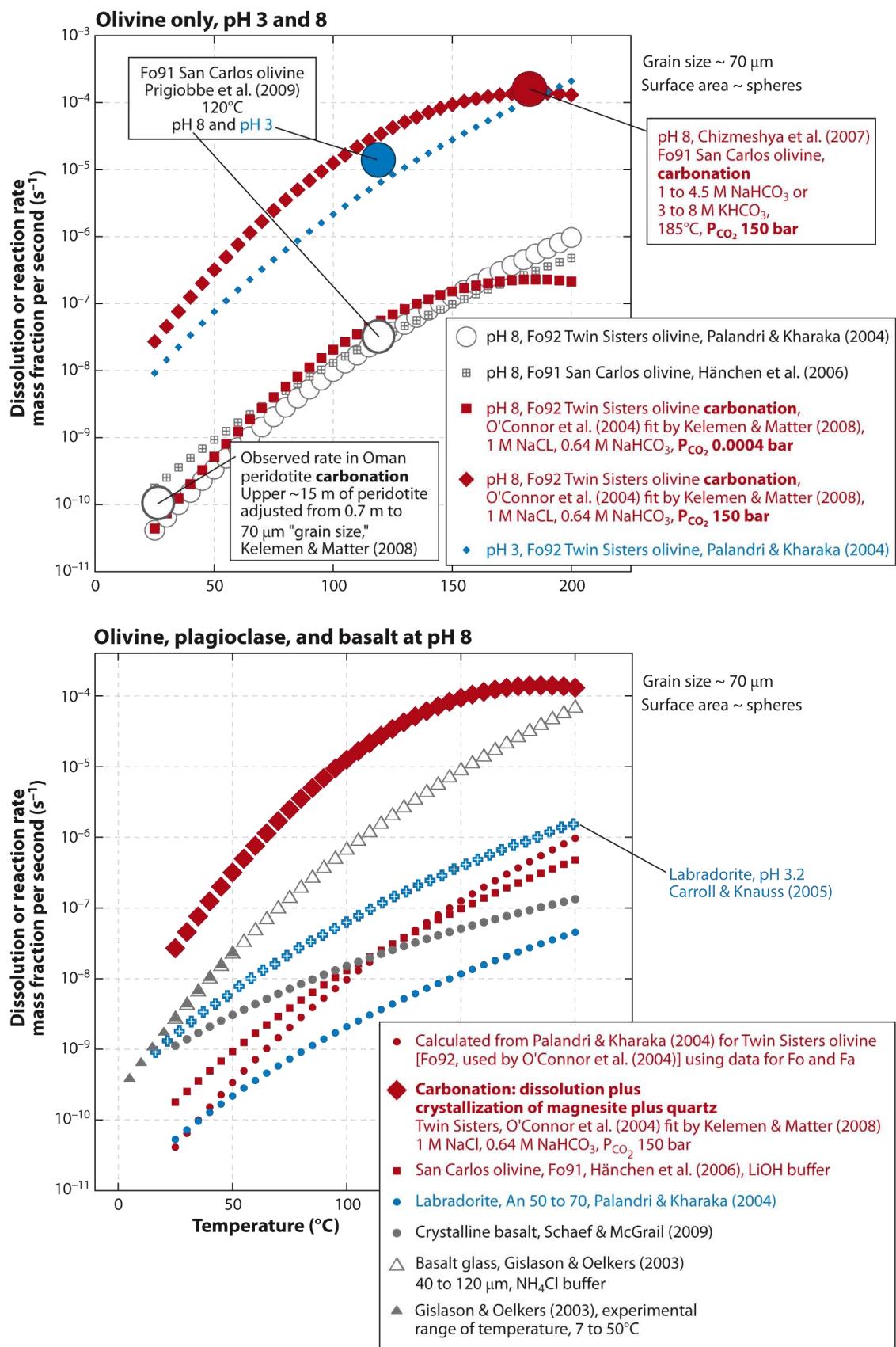


Figure 1.17. En haut, taux de dissolution (et de carbonatation) de l'olivine pour un pH de 3 à 8 en fonction de la température dans un milieu aqueux. Les données ont été compilées par Kelemen et al. (2011) à partir des travaux de Chizmeshya et al. (2007), Hänchen et al. (2006), Kelemen et Matter (2008), O'Connor et al. (2004), Palandri & Kharaka (2004). En bas, taux de dissolution (et de carbonatation) de l'olivine, des feldspaths plagioclases et du basalte à un pH 8. Les données sont issues des mêmes références bibliographiques que pour l'olivine avec en plus Carroll & Knauß (2005), Gislason et Oelkers (2003), Schaefer et McGrail (2009). Les taux de dissolution/carbonatation ont été convertis en pourcentage de fraction minérale par seconde (s^{-1}) par Kelemen et al. (2011) pour pouvoir comparer les résultats entre chaque expérience.

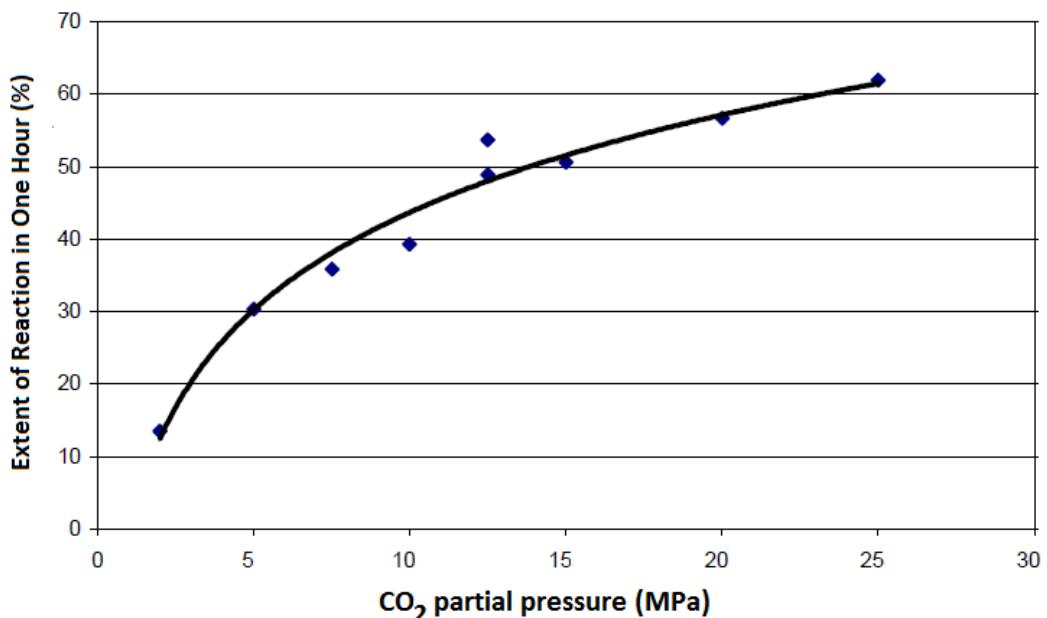


Figure 2.18. Taux de carbonatation de l'olivine en moins d'une heure (en %) en fonction de la pression partielle de CO₂ (en MPa) pour une température de 185°C et 0.64 M de NaHCO₃ pour tamponner le pH dans des conditions alcalines (pH~8) (O'Connor et al., 2001; O'Connor et al., 2004).

6.2.3. Contrôle de la structure initiale de la roche et du flux ?

Même si, à ma connaissance, aucune étude ne s'est encore intéressée à ce sujet, la question du rôle de la structure initiale de la roche et/ou du flux sur la précipitation de carbonates mérite d'être posée dans le cas de l'injection de CO₂ dans des réservoirs géologiques. D'autant que des observations récentes d'affleurements naturels de périclites partiellement carbonatées ont montré une distribution géométrique des veines de carbonates au sein de la roche hôte (Kelemen and Matter, 2008). On peut, par exemple, retrouver cette distribution hétérogène dans les ophiolites d'Oman où les veines de carbonates, d'une épaisseur centimétrique à pluri-

centimétriques, sont disposées perpendiculairement les unes par rapport aux autres (voir Figure 1.19).

Cet exemple suggère un possible contrôle des hétérogénéités structurales de la roche ultrabasique et/ou de la circulation de fluides sur la précipitation de carbonates. Cela signifie que la carbonatation *in-situ* du CO₂ dans les aquifères ultrabasiques serait contrôlée par d'autres mécanismes ou paramètres que ceux traditionnellement expérimentés en réacteurs fermés (voir Chap. I section 6) et notamment associés à l'injection et au transport de fluides riches en CO₂ dans la roche hôte.

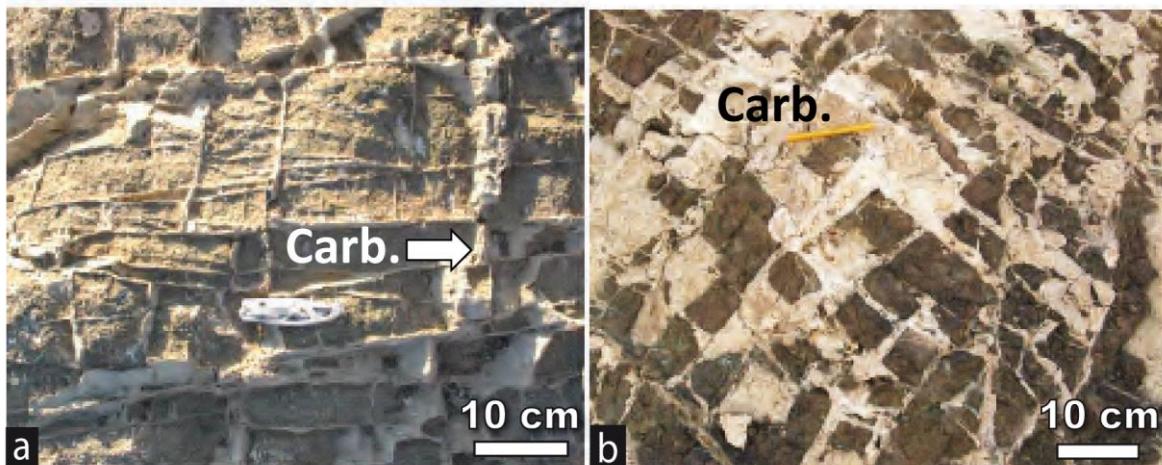


Figure 1.19. Distribution géométrique des veines de carbonates (carb.) au sein d'un affleurement naturel de péridotites altérées (a) à « Duck » (22.815°N, 58.838°E) et (b) à Batin (22.925°N, 58.671°E); Ophiolites du Samail (Sultanat d'Oman) (Kelemen and Matter, 2008).

7. Qu'est ce qui contrôle les mécanismes globaux de la carbonatation dans les systèmes ouverts et dynamiques?

7.1. Compétition transport versus réaction

L'efficacité de la carbonatation *in-situ* du CO₂ dans les aquifères basiques et ultrabasiques naturels repose sur une compétition locale entre le transport des espèces chimiques dans le fluide (c'est-à-dire le temps de résidence des réactifs/produits de réactions à l'interface fluide-roche) et les réactions chimiques proprement dites. Plus précisément, six étapes contrôlent les

réactions chimiques dans un système ouvert et dynamique comme celui des réservoirs géologiques (voir Figure 1.20):

- (v) le transport des espèces chimiques par advection ou diffusion,
- (vi) la diffusion de ces espèces depuis la solution principale vers la surface de réaction,
- (vii) leur adsorption à la surface du minéral,
- (viii) la réaction chimique à proprement parler entre les réactifs et le minéral concerné,
- (ix) la désorption des produits de réaction,
- (x) et la diffusion des espèces chimique vers la solution principale (Brezonik, 1994; Lasaga, 1984).

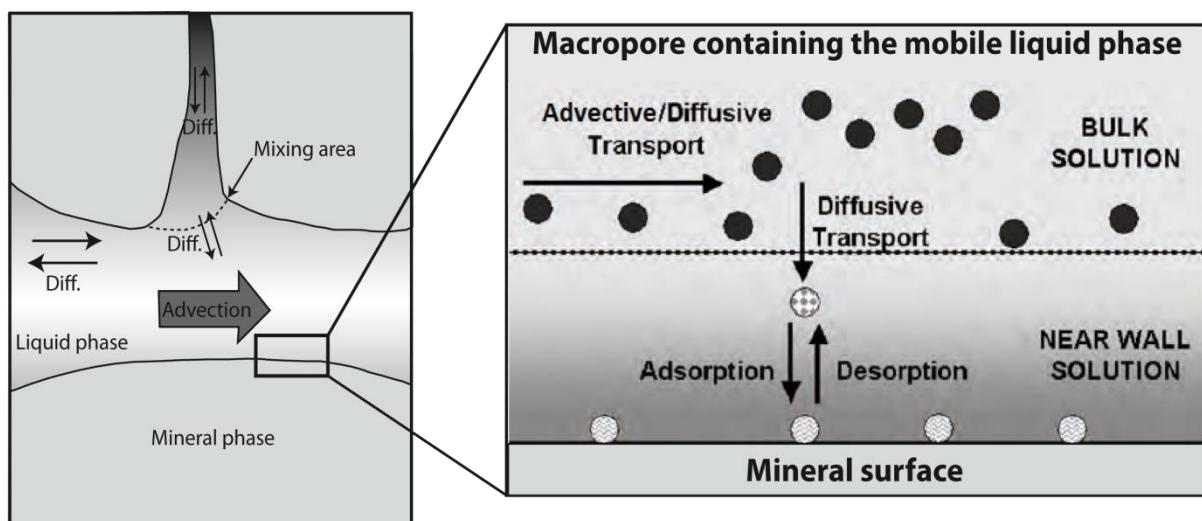


Figure 1.20. A gauche, localisation des différents mécanismes de transport du fluide (advection et diffusion) dans les pores d'une roche. Le transport par advection est dominant dans les chemins d'écoulements majeurs de la roche tandis que les petits pores sont contrôlés par la diffusion (diff.). A droite, schéma des processus de transport des espèces chimiques à l'interface fluide-roche (modifié d'après Jenkins et al. (2004)). Le fluide présent le long de la surface des minéraux forme généralement une phase immobile dans laquelle le transfert des éléments jusqu'aux sites réactifs est contrôlé par la diffusion.

Si le transport des éléments chimiques dans le fluide est relativement rapide par rapport aux réactions alors les processus seront contrôlés par les réactions de surface (étapes (iii) à (iv)). En revanche, lorsque les réactions sont relativement rapides par rapport au déplacement des

espèces chimiques dans la solution alors les processus seront gouvernés par le transport du fluide (étapes (i), (ii) et (vi)).

Flukiger et Bernard (2009) ont modélisé l'effet du transport du fluide sur le taux de dissolution d'un échantillon poreux de calcite. Ils ont observé une dissolution massive de la calcite le long des principaux chemins d'écoulements du fluide dans la roche (matérialisés par les lignes de courants sur la Figure 1.21). Cet exemple montre que le transport du fluide peut jouer un rôle majeur sur les réactions *in-situ* et parfois même constituer l'étape limitante des processus.

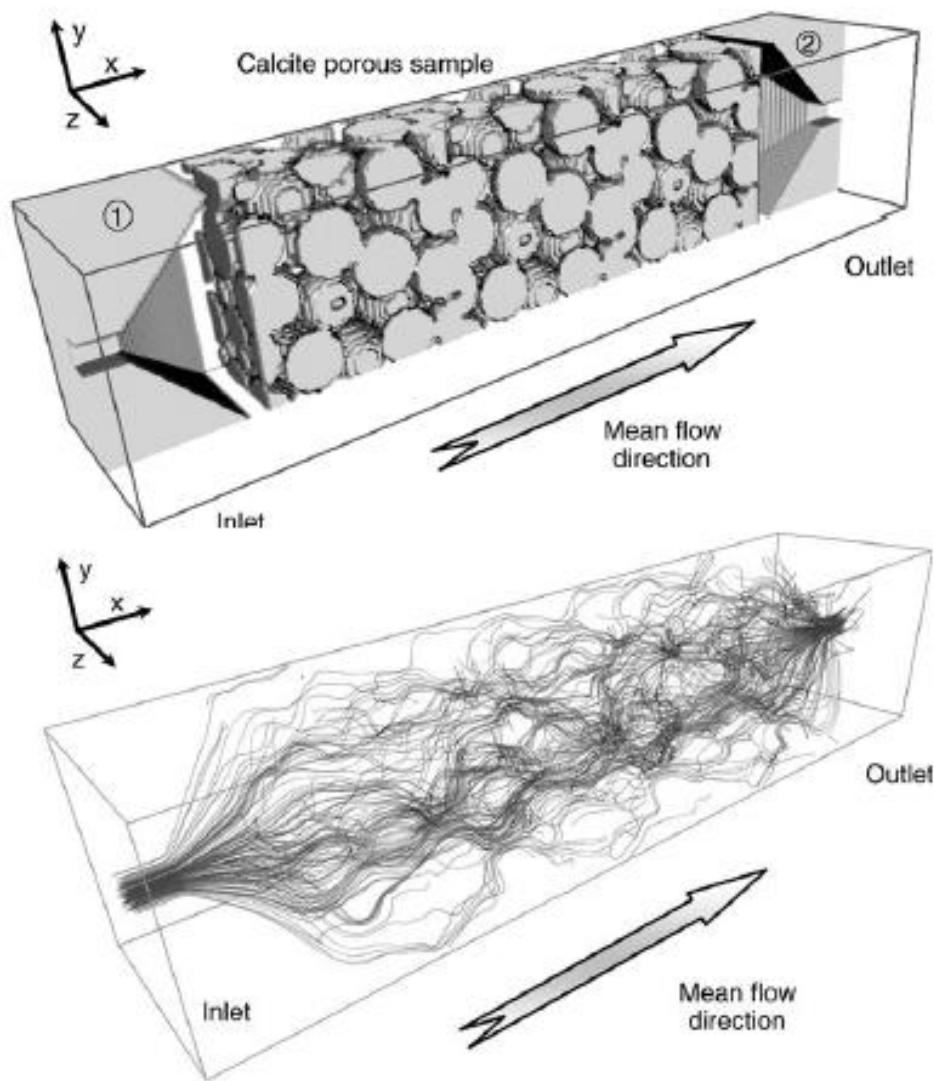


Figure 1.21. Simulation numérique en 3D montrant l'effet du transport du fluide sur la dissolution d'un échantillon poreux de calcite (Flukiger and Bernard, 2009). En haut, structure poreuse d'un échantillon de calcite en 3D déterminée par microtomographie. Les

grains de calcite sont représentés en gris clair. En bas, lignes de courants montrant les principaux chemins d'écoulements dans l'échantillon le long desquels les taux de dissolution de la calcite sont les plus importants. Le sens déplacement du fluide est symbolisé par les deux flèches présentes sur la figure.

De même que pour la dissolution de la calcite, le transport du fluide pourrait aussi avoir un rôle majeur sur la carbonatation *in situ* du CO₂ dans les aquifères basiques et ultrabasiques comme l'ont montré plusieurs modèles numériques de transport-réactif (voir par exemple Bacon et al., 2014; Paukert et al., 2012). Il peut varier localement dans les réservoirs géologiques selon la structure et les hétérogénéités du milieu poreux déterminant des zones de fort ou de faible écoulement. Dans les zones de fort écoulement, le transport des espèces chimiques est réalisé par advection c'est-à-dire qu'il est proportionnel à la vitesse moyenne du flux.

Dans les zones de faible écoulement, le transport du fluide est soumis à des variations locales de vitesses selon la géométrie des pores (taille, forme et connectivité des pores). Ces variations de vitesses sont à l'origine d'une diffusion moléculaire des espèces dans le fluide avec des gradients de concentrations, mais elles contribuent aussi à disperser mécaniquement les particules dans le milieu poreux. Ces deux mécanismes de diffusion moléculaire et de dispersion mécanique forment ce qu'on appelle la dispersion hydrodynamique des espèces dans le fluide.

Au final, la densité de flux totale (*i.e.* le déplacement) d'une espèce chimique dans le fluide (J_{total}) résulte donc de la somme des trois densités de flux: le flux d'advection ($J_{\text{advection}}$), le flux de diffusion ($J_{\text{diffusion}}$) et le flux de dispersion mécanique ($J_{\text{dispersion mécanique}}$).

$$J_{\text{total}} = J_{\text{advection}} + J_{\text{diffusion}} + J_{\text{dispersion mécanique}} \quad (1.13)$$

avec :

- $J_{\text{advection}} = \mathbf{u} \cdot \mathbf{C}$
- $J_{\text{diffusion}} = -D \frac{\partial C}{\partial x}$
- $J_{\text{dispersion mécanique}} = -D_m \frac{\partial C}{\partial x}$

u représente la vitesse moyenne du fluide dans les pores, D la diffusion moléculaire, D_m la dispersion mécanique et C la concentration du soluté dans le milieu aqueux. En développant l'équation (1.13), la loi de conservation de masse décrivant le transport des espèces chimiques dans une roche s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (J) = -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ (D + D_m) \frac{\partial C}{\partial x} \right\} - \frac{\partial(uC)}{\partial x} \quad (1.14)$$

Avec $(D + D_m) = D_h$, le coefficient de dispersion hydrodynamique. Si le coefficient D_h et la vitesse moyenne u ne dépendent pas de x alors l'équation (1.14) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (J) = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.15)$$

L'équation (1.15) n'est valable que si le soluté n'interagit pas avec le milieu, ce qui n'est pas le cas des processus de carbonatation dans les aquifères basiques et ultrabasiques. L'influence des réactions chimiques sur le transport des espèces doit donc être pris en compte dans la loi de conservation de masse, ce qui donne une équation finale de type ARD pour Advection-Réaction-Diffusion (voir équation 1.16).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (J) = D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1.16)$$

Où $D_h \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ représente le terme dispersif, $u \frac{\partial C}{\partial x}$ représente le terme advectif et $\frac{\partial q}{\partial t}$ la variation de masse de l'espèce chimique dans le fluide liée aux réactions chimiques.

7.2. Variations des propriétés pétrophysiques de la roche hôte

Les aquifères basiques et ultrabasiques naturels ont généralement un bon potentiel pour piéger efficacement et durablement de grands volumes de CO₂. Ils peuvent, par exemple, être constitués d'épaisses coulées de laves basaltiques (subhorizontales et très poreuses) recouvertes par des couches de très faibles perméabilité (de type cendres volcaniques et tufs)

(Alfredsson et al., 2013; Goldberg and Slagle, 2009; Goldberg et al., 2008; McGrail et al., 2006). Mais les réactions de carbonatation sont exovolumiques et bien généralement associées à des réactions d'hydratation qui peuvent compromettre la pérennité du stockage à long terme en diminuant la porosité et la perméabilité du réservoir (Alt and Teagle, 1999; Bach et al., 2004; Dessert et al., 2003; Oelkers et al., 2008). Marini et al. (2006) ont ainsi observé d'après des modèles numériques une augmentation nette du volume global des basaltes de plus de 20%, 10 ans après l'injection de CO₂ dans l'aquifère, du fait de la précipitation de carbonates et d'autres phases secondaires dans le système (dolomite, sidérite, calcédoine, kaolinite et goethite; voir Fig. 1.10 et 1.22).

Une minéralisation durable et sûre du CO₂ dans les aquifères basiques et ultrabasiques naturels repose donc sur la définition de deux paramètres essentiels à savoir la porosité et la perméabilité de la roche hôte.

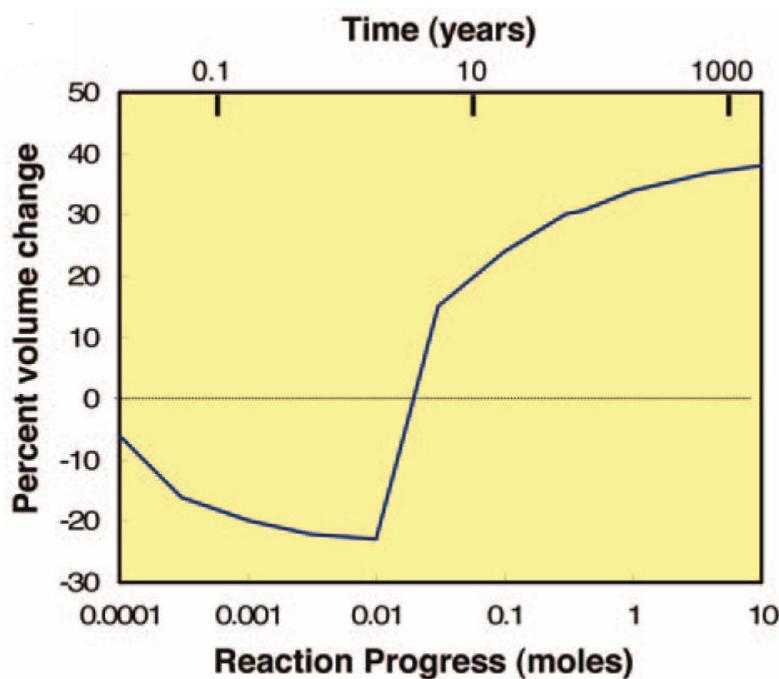


Figure 1.22. Evolution du volume net d'un verre basaltique (ΔV = masse de minéraux précipités-masse de minéraux dissous) dans des conditions de P-T in-situ ($pCO_2 = 10 \text{ MPa}$, $T = 60^\circ\text{C}$) en fonction des réactions chimiques (en moles) et du temps (années) d'après les modèles numériques de Marini et al. (2006). Après une courte période de diminution du volume net de la roche (correspondant à la dissolution du verre basaltique en présence de CO₂), les simulations montrent une forte augmentation du volume de la roche (i.e. à une diminution de la porosité) jusqu'à près de 40% du fait de la précipitation de minéraux secondaires (voir Figure 1.10).

7.2.1. Porosité

La porosité totale est définie par le rapport du volume de vide sur le volume total de la roche (voir Chapitre II section 2). Les fluides occupant les pores de la roche peuvent être soit mobiles (et s'écouler librement sous l'effet d'une pression quelconque) soit immobiles (et rester piégés dans la roche). Cela dépend de l'interconnexion des pores. Lorsque le transport du fluide est dominé par l'advection, la porosité concernée n'est pas la porosité totale mais la porosité effective (ou efficace) qui mesure le volume de pores interconnectés sur le volume total de la roche. Les techniques et équations utilisées pour mesurer ces deux types de porosités seront détaillées dans le Chapitre II (voir équations 2.1 et 2.2).

7.2.2. Perméabilité

La perméabilité d'une roche est calculée à travers la loi de Darcy qui stipule que le flux d'un fluide traversant un milieu poreux saturé en ce fluide est (*i*) proportionnel à la différence de charge hydraulique entre l'entrée et la sortie du milieu et (*ii*) inversement proportionnel à la longueur du milieu (De Marsily, 1986). Le coefficient de proportionnalité, appelé perméabilité intrinsèque du milieu, est déduit de l'équation (1.17).

$$k = \frac{Q \cdot . L}{S \cdot \Delta P} \quad (1.17)$$

Avec :

- k , la perméabilité intrinsèque du milieu qui ne dépend que de la géométrie des pores ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),
- Q , le débit volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),
- μ , la viscosité du fluide selon les conditions de P-T et la composition du fluide (Pa.s)
- L , la longueur du milieu poreux (m),
- S , la section transversale du milieu poreux (m^2),
- ΔP , le gradient de pression parallèle à la longueur L (Pa).

La loi de Darcy ne peut s'appliquer que si le fluide présente un écoulement laminaire (*i.e.* où deux particules du fluide voisines à un instant t restent voisines aux instants suivants) et un comportement newtonien (*i.e.* une vitesse de déformation proportionnelle à la force appliquée) comme c'est le cas pour l'eau.

La perméabilité intrinsèque du milieu dépend de la porosité totale de la roche et de la géométrie du réseau poreux qui déterminent tous deux le rayon hydraulique, la connectivité et la tortuosité des pores. Elle augmente avec la porosité totale, le rayon hydraulique et la connectivité des pores mais diminue avec la tortuosité qui entraîne une forte résistance au flux.

7.3. Volume élémentaire représentatif

Les milieux poreux sont des structures complexes qui dépendent de la distribution hétérogène et irrégulière des pores à la micro-échelle. De fait, la prise en compte de l'ensemble de ces hétérogénéités lors de la description des propriétés physiques d'un système constitue une tâche difficile à réaliser. Il est donc nécessaire d'approximer les hétérogénéités locales d'un milieu poreux vers un modèle macroscopique plus simple et plus homogène.

Pour ce faire, il faut idéaliser le milieu en le considérant comme « continu » et en moyennant ses propriétés physiques à une certaine échelle en fonction de la microstructure de la roche. L'intérêt est de pouvoir formuler les variations physiques du milieu en terme d'équations aux dérivées partielles (voir équations 1.15 et 1.16). On parle d'homogénéisation du système et le volume sur lequel les propriétés sont moyennées est le volume élémentaire représentatif (VER).

Le VER est donc le volume minimum à prendre en compte pour que les résultats obtenus soient représentatifs du comportement macroscopique et homogène d'un système pourtant hétérogène à l'échelle microscopique. Il doit être assez petit pour prendre en compte la structure microscopique du milieu tout en restant suffisamment grand pour pouvoir décrire le comportement global d'une roche.

Pour mieux comprendre la notion de VER, prenons l'exemple de la mesure de la porosité d'une roche (voir Figure 1.23). En effet, la porosité d'une roche peut varier selon le volume de roche utilisé pour la calculer. Lorsque le volume de calcul est grand par rapport à la taille

des pores, il englobe un nombre de pores suffisant pour donner une valeur représentative à la porosité calculée (porosité calculée ~ porosité théorique). Mais à partir d'un volume de calcul trop petit, la porosité calculée fluctue autour de la porosité théorique en fonction des hétérogénéités locales à l'échelle microscopique. Sa valeur sera comprise entre 0 et 100% selon que les mesures prennent uniquement en compte les phases minérales solides ou, bien au contraire, les pores. Le volume élémentaire représentatif du milieu est donc le volume au-delà duquel la porosité moyenne de la roche ne varie plus.

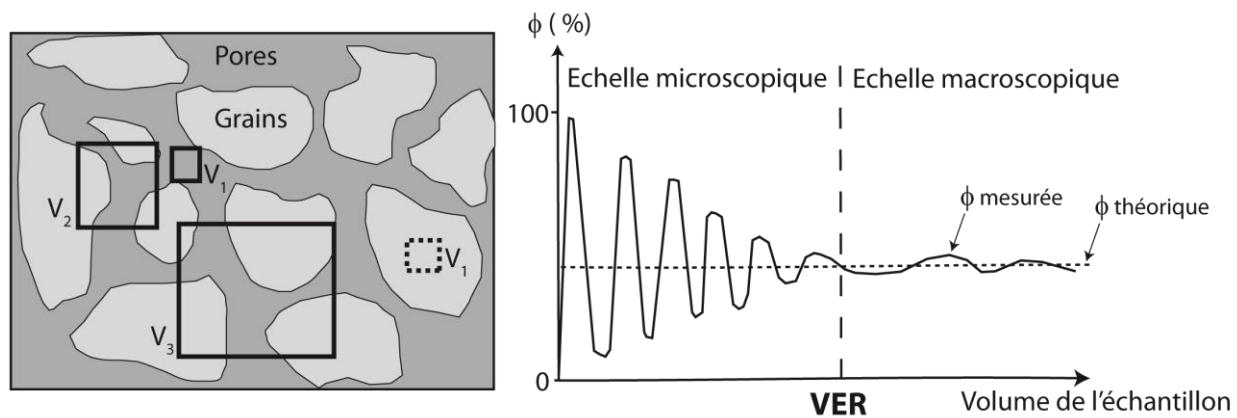


Figure 1.23. Définition de volume élémentaire représentatif à l'aide de la porosité. Quand le volume de mesure est très petit (V_l), il peut être situé entièrement dans un pore ($\phi = 100\%$) ou uniquement dans la phase solide ($\phi = 0\%$). La porosité calculée s'approche de celle théorique à partir d'un certain volume d'échantillon appelé volume élémentaire représentatif.

8. Le site pilote d'Hellisheidi en Islande

Il existe actuellement deux sites pilotes d'injection du CO₂ dans des aquifères basiques naturels. Le premier est situé aux Etats Unis (dans des basaltes de la « Columbia River ») avec un potentiel de stockage estimé à 100 GtCO₂ d'après McGrail et al. (2006). Le second est localisé en Islande au sein de l'aquifère basaltique d'Hellisheidi (Matter et al., 2011). Il s'agit du projet CarbFix auquel est rattachée une partie de ces travaux de thèse dans le cadre de l'ANR « CO₂-FIX » (2008-2012). C'est pourquoi nous nous attacherons ici à décrire uniquement le projet pilote d'Hellisheidi, localisé au sud-ouest de l'Islande.

L'aquifère d'Hellisheidi présente un bon potentiel pour minéraliser le CO₂ puisqu'il est principalement composé de coulées de laves basaltiques et de hyaloclastites (*i.e.* des brèches basaltiques avec la consistance d'un tuf) et il est situé à 3 kms d'une centrale géothermique

rejetant 40 000 tonnes de CO₂ par an (Matter et al., 2011). Le projet « CarbFix » prévoit d’injecter environ 0.07 Kg.s⁻¹ de CO₂ dissous dans 2 Kg.s⁻¹ d’eau, ce qui correspond à un taux moyen d’injection de 2 200 tonnes de CO₂ par an avec une pCO₂ moyenne de 2.5 MPa (Matter et al., 2011). Pour ce faire, le CO₂ émis par la centrale est tout d’abord dissous dans l’eau (récupérée via le puits HN-01) puis injecté au sein d’un réservoir basaltique située entre 400 et 800 mètres de profondeur (Alfredsson et al., 2013). La température présente au sein de ce réservoir est comprise entre 30 et 50°C (voir Figure 1.24). A noter que l’injection de CO₂ vient récemment de commencer: 175 tonnes de CO₂ pur et 65 tonnes de CO₂ mélangé à du sulfure d’hydrogène ont pu déjà être injectées au sein du réservoir (Alfredsson et al., 2013; Gislason and Oelkers, 2014).

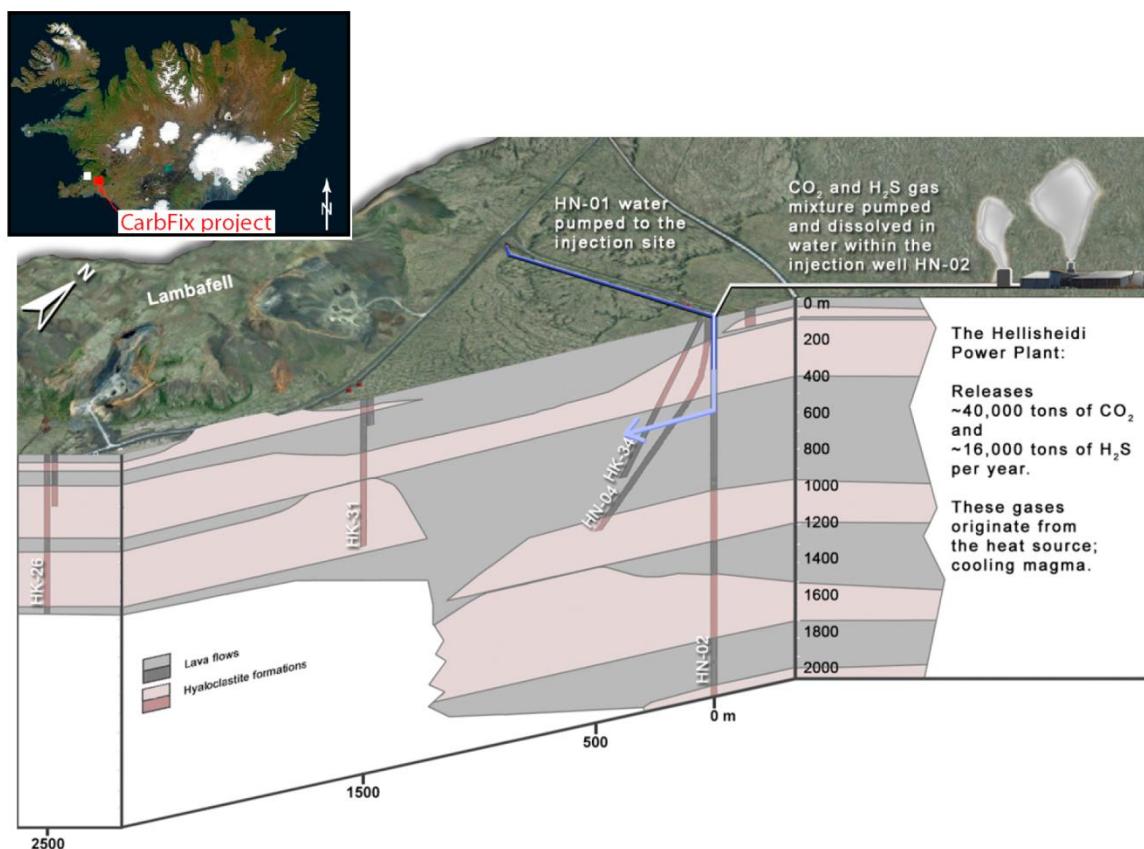


Figure 1.24. Coupe géologique du site pilote d'injection d'Hellisheiði (Alfredsson et al., 2013). Le CO₂ émis par la centrale géothermique d'Hellisheiði est mélangé avec de l'eau (pompée via le puits HN-01), puis injecté dans le réservoir basaltique (entre 400 et 800 m de profondeur) via le puits d'injection HN-02.

Les propriétés hydrodynamiques de l'aquifère d'Hellisheiði ont été étudiées à l'aide de plusieurs traceurs comme le sodium fluorescent et l'hexafluorure de soufre (Khalilabad et al.,

2008). Les résultats des tests ont montré que l'aquifère est constitué de quelques chemins d'écoulements majeurs du fluide associés à un réseau poreux homogène avec des pores interconnectés les uns aux autres (Khalilabad et al., 2008).

Le réservoir basaltique dans lequel a lieu l'injection est surveillé en continu via une série de puits inclinés et verticaux de 100 à 1400 mètres de profondeur. Le CO₂ injecté est également marqué avec du ¹⁴C afin de suivre les réactions de carbonatation dans le réservoir. En parallèle, des expériences en laboratoire sont nécessaires afin de mieux caractériser et prédire les processus de carbonatation *in situ* du CO₂ au sein de cet aquifère naturel. C'est ce que s'attachera à faire une partie de ces travaux de thèse.

9. Problèmes posés & stratégies expérimentales

Pour résumer, les expériences traditionnellement réalisées en réacteurs fermés depuis une quinzaine d'années ont permis de montrer le rôle majeur de plusieurs paramètres physico-chimiques sur les réactions de carbonatation-hydratation des systèmes basiques et ultrabasiques tels que la température, la composition chimique du fluide (ex: pH, nature et concentration des espèces chimiques dans la solution) ou encore la surface réactive des minéraux silicatés (voir Chap. I section 6). Certains de ces paramètres sont eux-mêmes contrôlés par les propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques du milieu comme la porosité, la perméabilité, la structure/géométrie des pores et le transport du fluide dans le système (voir Chap. I section 7). Ces propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques auront donc un rôle majeur sur la carbonatation *in-situ* du CO₂ dans les aquifères basiques et ultrabasiques en contrôlant notamment (voir Figure 1.25):

- (xi) la composition chimique locale du fluide ;
- (xii) les conditions d'équilibres chimiques fluide-roche dans le système ;
- (xiii) le temps de résidence des espèces réactives à l'interface fluide-roche ;
- (xiv) le transfert des espèces chimiques vers les zones de dissolution/précipitation par advection, dispersion et/ou diffusion ;
- (xv) le renouvellement de ces espèces dans le fluide ;
- (xvi) la surface réactive des minéraux en fonction de la géométrie et de la structure des pores ;

(xvii) et des compétitions locales entre le transfert des espèces jusqu'aux sites réactifs et les réactions chimiques proprement dites.

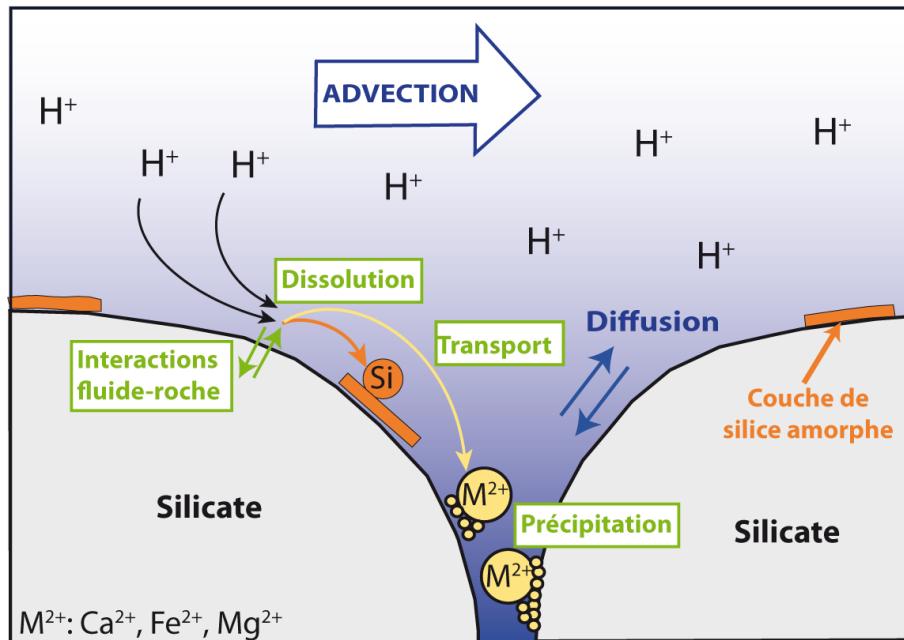


Figure 1.25. Schéma bilan résumant les principaux processus impliqués lors de la carbonatation in-situ du CO_2 en contexte (ultra-)basique. La dissolution des silicates est régie par l'adsorption de protones H^+ diminuant le pH local du fluide. En revanche, la précipitation de carbonates est déterminée par un fort pH et des conditions de sursaturation cationique, tous deux favorisés par un faible renouvellement du fluide dans les micropores de la roche. M^{2+} représente les cations divalents libérés lors de la dissolution des silicates.

Les premiers travaux expérimentaux focalisés sur la carbonatation *in situ* du CO_2 par rapport aux propriétés pétrophysiques et hydrodynamiques du milieu ont révélé une forte corrélation entre le transport du fluide et les réactions chimiques dans le système (Andreani et al., 2009). Ils ont montré une dissolution préférentielle des silicates dans les zones de fort écoulement (facilitant des conditions de forts déséquilibres chimiques locaux) et une précipitation des carbonates dans les zones de faible écoulement (favorisant des conditions de sursaturation cationique).

Ces premiers travaux ont donc soulevé de nombreuses perspectives intéressantes pour l'étude de l'impact des caractéristiques pétrophysiques et hydrodynamiques d'un réservoir basique et ultrabasique sur les mécanismes de carbonatation *in-situ*. Ces processus restent relativement complexes, car les réactions d'interactions fluide-roche peuvent avoir des effets en retour sur

la porosité, la perméabilité et l'écoulement du fluide dans la roche du fait de la précipitation de carbonates ou d'autres phases secondaires dans le système (voir Chap. I section 7).

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse visent à caractériser le rôle du transport de fluides riches en CO₂ sur l'altération *in-situ* des roches basiques et ultrabasiques dans des conditions de pression, température et confinement analogues à celles d'un réservoir géologique. Les trois principaux objectifs fixés pour ces travaux de thèse sont:

- (i) de déterminer l'évolution des chemins réactifs dans les systèmes (ultra-)basiques pendant l'hydratation et la carbonatation,
- (ii) de mesurer les effets en retour de ces réactions sur les propriétés physiques et hydrodynamiques du milieu,
- (iii) et de quantifier la pérennité et le rendement des réactions en termes de minéralisation du CO₂ et de production éventuelle d'éléments volatils dans ces systèmes.

Pour répondre à ces objectifs, ces travaux reposent sur l'utilisation de deux bancs de percolation réactive qui permettent d'étudier les processus d'interactions fluide-roche sur des fractions minérales différentes, et ce dans une large gamme de pression partielle de CO₂, de débits d'injection et de compositions de fluides. Plus précisément, ces bancs de percolation visent:

- (i) à caractériser les processus d'interactions fluides-roches dans des conditions similaires aux réservoirs géologiques naturels, c'est-à-dire dans un système ouvert, dynamique, avec un faible rapport fluide/roche (donc dominé par la roche) et des conditions de pression-température *in situ* (jusqu'à 40 MPa et 400°C);
- (ii) à assurer un suivi géochimique des réactions en prélevant régulièrement les fluides qui ont percolé les échantillons et en comparant leur composition chimique à celle du fluide injecté. Cela a notamment permis de calculer des bilans de masse pour connaître la proportion de CO₂ piégé à l'intérieur des échantillons au cours des réactions;
- (iii) et à déterminer les variations des propriétés pétrophysiques des échantillons en calculant leur porosité et en mesurant leur évolution de perméabilité au cours du temps.

Trois séries d'expériences de percolation réactive ont pu ainsi être réalisées sur des carottes d'échantillons représentatives des systèmes basiques et ultrabasiques. La stratégie expérimentale adoptée dans le cadre de cette thèse m'a tout d'abord amené à travailler sur une poudre monominérale d'olivine de San Carlos Fo₉₀ (Arizona, Etats-Unis) afin de commencer avec le système le plus simple possible. La deuxième série d'expériences a été réalisée sur des échantillons légèrement plus complexes et représentatifs des cumulats d'olivines dans les coulées de laves basaltiques puisqu'ils sont composés d'olivines d'Hawaii Fo₈₇ (Etats-Unis) avec une légère fraction basaltique. Ces deux premières séries d'expériences m'ont permis de développer un protocole pour caractériser les résultats obtenus à l'aide d'une série d'outils analytiques. Ce protocole a ensuite été appliqué à la 3^{ème} série d'expériences, portant sur un système plus complexe, constitué de basaltes de Stapafell (nord-ouest de l'Islande).

Les deux premières séries d'expériences sont donc issues de la nécessité initiale de s'affranchir d'un maximum de sources d'incertitudes. Puis, le passage à une roche totale (comme le basalte) dans la 3^{ème} série d'expériences relève de la volonté de confronter les résultats à un système plus complexe analogue aux coulées de laves basaltiques retrouvées dans l'aquifère d'Hellisheidi (auquel est rattachée une partie de ces travaux de thèse).

Ce manuscrit de thèse est organisé en sept chapitres incluant la présente introduction générale (Chapitre I). Les travaux ont donc été hiérarchisés de façon à caractériser les réactions de carbonatation et d'hydratation dans les deux systèmes ultrabasiques relativement simples, puis dans le système basaltique plus complexe.

Le Chapitre II vise à décrire les dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de cette thèse et notamment le banc de percolation ICARE 3 dont l'installation et la configuration a occupé une grande partie de mes travaux de thèse. Ce Chapitre s'attache également à présenter les outils analytiques utilisés tout au long de ces travaux pour caractériser les résultats expérimentaux.

Le Chapitre III décrit la première série d'expériences réalisée sur le système ultrabasique le plus simple c'est-à-dire les olivines de San Carlos (Arizona, Etats-Unis). Cette étude a pour objectif de caractériser l'effet de la pression partielle de CO₂ sur l'altération des péridotites dans des conditions de P-T *in situ*. Cela permettra de mieux simuler l'évolution des chemins

réactifs dans les aquifères ultrabasiques naturels vis-à-vis de la concentration en CO₂ dans le fluide c'est-à-dire de la distance par rapport au puits d'injection.

Le Chapitre IV détaille la deuxième série d'expériences, conduite sur un système ultrabasique légèrement plus complexe, constitué d'olivines d'Hawaii (Etats-Unis) avec une fraction de basaltes. Ce chapitre est scindé en deux études. La première étude vise à expérimenter l'effet du débit d'injection du fluide sur les réactions de carbonatation et d'hydratation dans ces systèmes. La deuxième étude permet de caractériser le rôle du flux et des hétérogénéités locales de la roche sur la carbonatation du CO₂ depuis l'échelle atomique à millimétrique. Ces deux études serviront à mieux modéliser les réactions de carbonatation et d'hydratation dans les réservoirs ultrabasiques naturels en connaissant leur structure et les propriétés hydrodynamiques du milieu.

Le Chapitre V résume la troisième et dernière série d'expériences de cette thèse qui porte sur l'effet de la pression partielle de CO₂ sur les réactions de carbonatation et d'hydratation, comme le Chapitre III, mais dans des poudres compactées de basaltes prélevés sur un Dyke de Stapafell (nord-ouest de l'Islande). Ces travaux permettront de mieux comprendre les processus de minéralisation *in situ* du CO₂ dans les aquifères basaltiques et notamment celui d'Hellisheiði en Islande.

Le Chapitre VI présente la discussion générale de cette thèse et permet de faire un retour sur les principaux résultats obtenus au cours de ces trois séries d'expériences. Elle est rédigée en trois grandes parties qui reprennent les trois principaux objectifs fixés au cours de ces travaux: (*i*) déterminer l'évolution des chemins réactifs dans les roches basiques et ultrabasiques, (*ii*) mesurer les effets en retour des réactions sur les propriétés hydrodynamiques du milieu, (*iii*) et quantifier la pérennité et le rendement des processus sur le long terme.

Enfin, le Chapitre VII est la conclusion générale de ces travaux avec les diverses implications pour le stockage minéral du CO₂ dans les réservoirs basiques et ultrabasiques. Ce Chapitre présente aussi les différentes perspectives d'études qui pourraient être menées afin de répondre aux questions soulevées pendant ces travaux de thèse.

CHAPITRE II

METHODOLOGIE

1. Préparation des échantillons

1.2. Olivine Fo₉₀ (San Carlos, Etats-Unis)

1.2.1. Poudre d'olivine

La première série d'expériences a été réalisée sur des xénolithes mantelliques de San Carlos (Arizona, Etats Unis ; voir section 1 des Annexes ; tableaux A1-A5). Initialement, les grains avaient une taille millimétrique à centimétrique. Ils ont été triés sous la loupe binoculaire (afin d'obtenir la fraction la plus pure en olivine), puis broyés et tamisés en différentes fractions. La fraction de taille comprise entre 100 et 150 µm a été récupérée puis nettoyée dans une solution d'eau MilliQ contenant ~2 % d'acide chlorhydrique (HCl). Le nettoyage a été réalisé dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes. Il a été répété trois fois de suite afin de s'assurer d'un nettoyage complet des grains d'olivine avant les expériences de percolation réactive. Puis les grains d'olivine ont été rincés avec de l'eau MilliQ avant d'être séchés à 80°C pendant 2 heures. La poudre finale est constituée d'olivine Fo₉₀ ($Mg_{1.80}Fe_{0.19}Ni_{0.01}SiO_4$) dont la composition chimique est résumée dans les tableaux Annexes A1 et A2.

1.2.2. Frittés poreux et cohésifs

La poudre d'olivine préalablement préparée est ensuite frittée pour obtenir des agrégats ultrabasiques cohésifs et poreux analogues aux échantillons naturels. Le frittage consiste à consolider une fraction minérale sous l'effet d'une source de chaleur sans toutefois la mener jusqu'à la fusion. La technique du frittage permet d'avoir des échantillons poreux et perméables tout en restant suffisamment cohésifs pour supporter l'injection de fluides avec de forts gradients de pression pendant les expériences de percolation réactive. Cette technique m'a aussi permis de travailler sur des échantillons relativement simples (c'est-à-dire constitués d'une seule phase minérale) et dans des conditions de stockage *in situ*.

Pour réaliser ces frittés (voir Figure 2.1), il a fallu tout d'abord compacter la poudre d'olivine dans des jaquettes en nickel (de diamètre interne 10 mm) sous une contrainte verticale et anisotrope de 5 MPa. Cette étape a été réalisée à température ambiante (25°C). L'utilisation du nickel permet de garantir une grande résistance de la jaquette à la corrosion et à l'oxydation. Cette dernière est insérée dans une seconde jaquette en fer permettant de maintenir l'assemblage et l'étanchéité du système pendant le frittage. Le frittage est réalisé à

la Presse Paterson (Géosciences Montpellier) pendant 6 heures à 1180°C sous un confinement isotrope d'Argon à 150 MPa (Paterson, 1990). La Presse Paterson est constituée d'un four calibré avant chaque expérience pour certifier une zone de température quasi-constante de \pm 1-2°C sur toute la longueur de l'échantillon. Cela permet d'obtenir des frittés les plus homogènes possibles. Les montées et redescentes en température se font à une vitesse de 10°C.min⁻¹. Les carottes d'échantillons obtenues ont un diamètre de 10 mm et une longueur de 20 mm. Elles sont ensuite forées et sciées aux dimensions du banc de percolation ICARE 3 (diamètre 6.35 mm x Longueur 16 mm ; voir Chap. II section 3.4). Puis les échantillons sont stockés pendant plus d'un mois à l'étuve à une température de 80°C en attendant de mesurer leur porosité par triple pesée (voir Chap. II section 2). Cette étape a permis d'obtenir 10 frittés dont les caractéristiques sont rappelées dans les Annexes (tableau A3). Au final, quatre échantillons, avec une porosité similaire comprise entre 10.3 et 11.3 %, ont été choisis pour réaliser la première série d'expériences décrite dans le Chapitre III (voir tableaux Annexes A3).

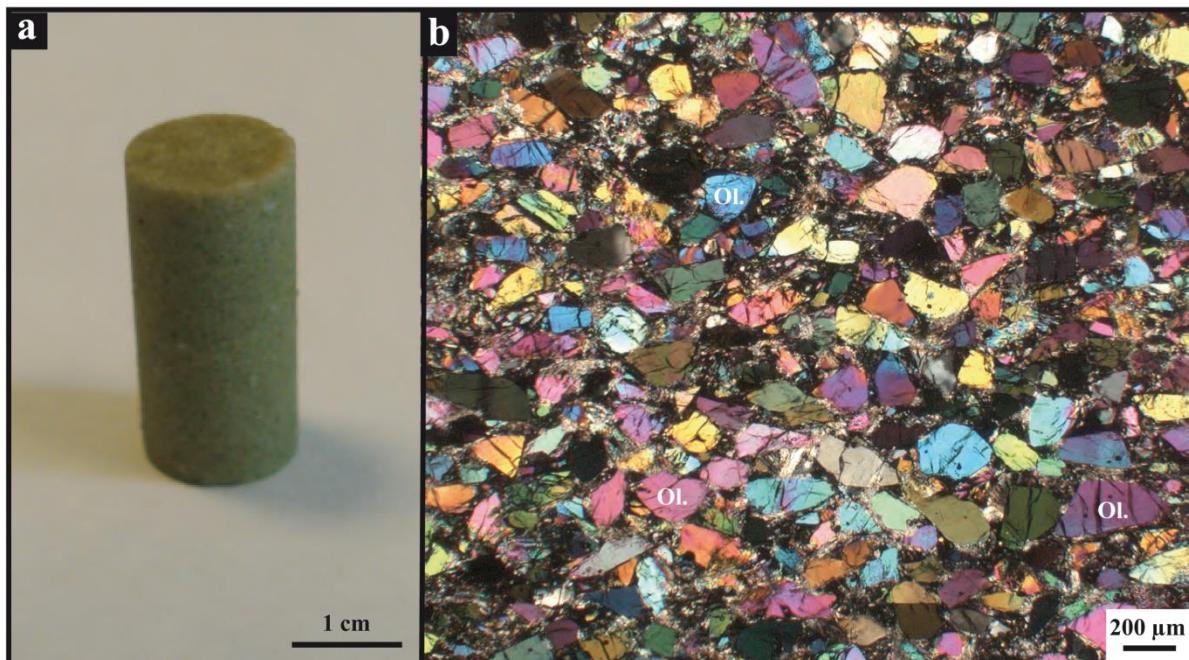


Figure 2.1 Photographies (a) d'un fritté d'olivine de San Carlos (Arizona, Etats-Unis) fabriqué à la presse Paterson et (b) d'une lame mince réalisée sur ce fritté d'olivine (ol.) avant les expériences de percolation réactive.

1.3. Olivine Fo₈₇ (Hawaii, Etats-Unis)

1.3.1. Poudre riche en olivine

Le matériel utilisé pour la 2^{ème} série d'expériences est un sable riche en olivine et en basalte récolté sur une plage située à l'Ouest de l'île d'Hawaii entre les points *Ka Lae* et *Papakolea* (voir tableaux Annexes A6-A11). Le sable résulte de l'érosion de coulées de laves basaltiques riches en olivine et formées au Sud-Ouest du rift de *Mauna Loa*. Il est constitué d'un mélange d'olivine, de verre basaltique et de carbonates. Les grains ont une taille initiale millimétrique à centimétrique. Ils ont été broyés, tamisés, nettoyés, rincés et séchés selon le même protocole que pour les olivines de San Carlos (voir Chap. II section 1.1.1). La poudre obtenue contient majoritairement de l'olivine (~ 90 %) associée à quelques phases basaltiques (~ 10 %). J'ai donc utilisé le séparateur magnétique *Frantz Isodynamic* afin d'obtenir la fraction la plus riche en olivine. Ainsi, la poudre finale est constituée de plus de 99 % d'olivine Fo₈₇ ($Mg_{1.75}Fe_{0.24}Ca_{0.01}SiO_4$) avec quelques traces de chromites ($Mg_{0.55}Cr_{1.20}Fe_{0.67}Al_{0.58}O_4$) et de phases basaltiques. Ces dernières ont la composition moyenne d'un verre basaltique ($SiAl_{0.34}Ti_{0.01}Na_{0.10}Mg_{0.12}Fe_{0.18}Ca_{0.19}K_{0.02}O_3$) avec quelques traces de feldspaths plagioclases ($Ca_{0.6}Na_{0.4}Fe_{0.1}Al_{1.5}Si_{2.4}O_8$) et de clinopyroxènes ($Ca_{0.2}Mg_{0.5}Fe_{0.3}SiO_3$) caractéristiques d'une roche plus cristallisée (voir tableaux Annexes A6 et A7).

1.3.2. Frittés cohésifs et poreux

La poudre préparée a ensuite été fritté dans les mêmes conditions expérimentales que pour les olivines de San Carlos (voir Chap. II section 1.1.2). Les agrégats obtenus ont été foré à un diamètre de 6.35 mm puis sciés à une longueur de 13 mm correspondant aux dimensions du banc de percolation ICARE 2 (voir Chap. II section 3.3). Puis les échantillons sont stockés pendant un mois à l'étuve à 80°C en attendant de mesurer leur porosité. J'ai pu ainsi réaliser quatre échantillons dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau Annexes A8. Trois d'entre eux, avec une porosité moyenne comprise entre 4.35 et 6.15 %, ont été sélectionné pour la 2^{ème} série d'expériences décrite dans le Chapitre I (voir tableau Annexes A9).

1.4. Basaltes

1.4.1. Echantillons prélevés

La 3^{ème} série d'expériences a été menée sur des basaltes collectés sur un dyke à Stapafell à l'Ouest de l'Islande (voir tableaux Annexes A12-A15). Ces échantillons sont représentatifs des coulées de laves basaltiques retrouvées au sein du site pilote d'Hellisheidi au Sud-Ouest de l'Islande (Matter et al., 2011). Les dykes de Stapafell interpénètrent des ensembles de hyaloclastites constitués de verres basaltiques broyés, de fragments de roches cristallisées, de coulées de laves basaltiques et de pillow-lava (Alfredsson et al., 2013; Gudbrandsson et al., 2008). Les échantillons prélevés au sein du dyke ont une composition chimique caractéristique des basaltes tholéïtiques (voir tableau Annexes A12). Ils ne présentent aucune traces d'altération ni de corrosion à leurs surfaces (voir Figure 2.2). Du fait de leur refroidissement brutal en surface, ces roches ont une grande perméabilité de fractures pour supporter l'injection de grands volumes de CO₂ dans l'aquifère basique. Mais cette perméabilité s'exprime à une échelle métrique voire pluri-métrique, donc bien supérieure à la taille des échantillons utilisés dans les expériences de percolation réactive (voir les sections 3.3 et 3.4 de ce présent Chapitre). De plus, la perméabilité de matrice de ces roches est inférieure à la limite requise pour les bancs de percolation ($< 10^{-20} \text{ m}^2$) d'après mes premiers tests de perméabilité. Donc, comme pour les olivines, les expériences de percolation réactive portant sur les basaltes de Stapafell ont été réalisées sur des poudres consolidées d'une roche préalablement broyée, tamisée (à 100-150 µm), nettoyée, rincée et séchée selon le protocole décrit précédemment (voir Chap. II section 1.1.1).

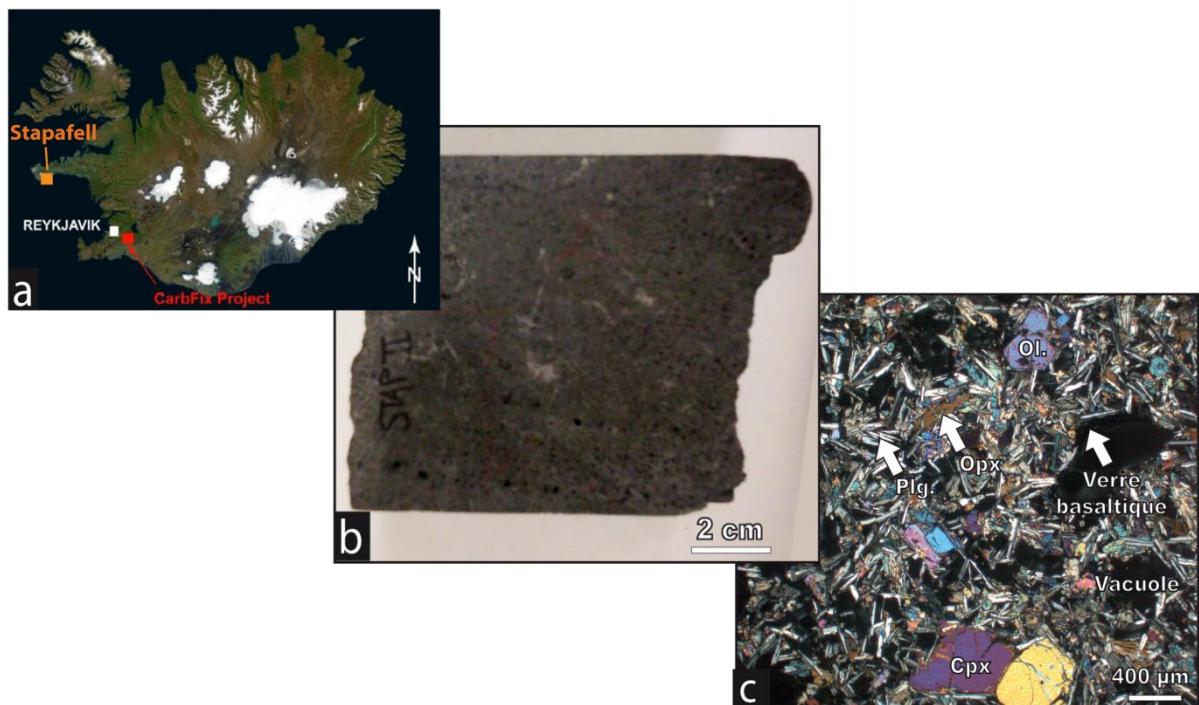


Figure 2.2 (a) Image satellite de l’Islande montrant la localisation du projet pilote CarbFix (site d’Hellisheiði) et de la montagne de Stóra-Eldgígar d’où ont été prélevé les échantillons (modifié d’après Matter (2009)). Photographies (b) d’un échantillon de basalte prélevé à Stóra-Eldgígar et (c) d’une lame mince réalisée sur cet échantillon montrant des phénocristaux d’olivine (ol) et de clinopyroxènes (cpx) cristallisés dans une pâte basaltique riche en feldspaths plagioclases (plg) avec quelques traces d’orthopyroxènes (opx) et de verre basaltique.

1.4.2. Agrégats de basalte

Mais, contrairement aux olivines, les basaltes sont des systèmes polyminéraux constitués de plusieurs phases silicatées (olivine, pyroxènes, feldspaths, verre basaltique) avec chacune sa propre température de fusion. Il y a donc une difficulté majeure pour friter une poudre basaltique puisqu’il faut trouver la « bonne température de frittage des grains », c’est-à-dire à chauffer suffisamment les grains pour provoquer une cohésion entre eux sans jamais provoquer la fusion d’un des silicates initialement présent dans la roche. Ce processus est donc très complexe et délicat, d’autant qu’il dépend de deux facteurs à savoir la température et le temps de frittage.

Les 1^{ers} essais de frittage du basalte ont été réalisés sur la Presse Paterson (comme pour les olivines d’Hawaii et de San Carlos) sans jamais obtenir de résultat concluant. Les agrégats étaient soit non cohésifs (pas assez chauffés) soit complètement fondus.

Nous avons développé une collaboration avec AREVA-NP (Université Montpellier II) et l'école des mines de St-Etienne afin d'expérimenter un nouveau protocole de frittage des basaltes en s'appuyant sur leur savoir-faire acquis sur le frittage des céramiques (voir Annexes). Cette méthode est différente de la Presse Paterson car elle n'exerce pas de confinement sur la poudre pendant le frittage (voir Chap. II section 1.1.2). Elle consiste à mélanger la poudre de basalte à un liant-plastifiant puis à la presser de façon anisotrope dans une matrice en acier inoxydable avant de la chauffer progressivement sous Argon ou Hydrogène (voir la section 2 des Annexes). Cette technique a deux avantages. Tout d'abord, elle permet de réaliser plusieurs échantillons à la fois. Ensuite, elle permet de réaliser des tests de dilatométrie pour retrouver la « bonne température de frittage » d'une poudre en mesurant continuellement son retrait (c'est-à-dire sa diminution de porosité) au cours du chauffage. Les tests ont été concluants car ils ont permis de déduire une température de frittage de 1110°C pendant 2 heures pour obtenir des frittés cohésifs des basaltes avec une porosité moyenne de 5 % ; voir la section 2 des Annexes).

Mais en utilisant cette méthode, nous n'avons pas de certitudes quant à l'absence de contamination des échantillons au carbone et/ou à l'eau du fait de l'utilisation d'un liant-plastifiant de type « PEG-PVA » (riche en carbone et mélangé à de l'eau ; voir Annexes). Cela serait très préjudiciable pour caractériser ensuite les réactions chimiques dans les échantillons basaltiques percolés par un fluide riche en CO₂. Donc, les expériences de percolation réactive ont été conduites sur des poudres compactées (mais non frittées) de basaltes afin de garantir aucune pollution au carbone ou à l'eau dans l'échantillon avant l'injection de fluides riches en CO₂. La compaction de la poudre de basalte (avec une taille de grain homogène de 100 à 150 µm) a été réalisée à température ambiante dans des jaquettes cylindriques (L 16 mm x d 9 mm) en acier inoxydable sous une contrainte verticale et anisotrope de 10 MPa. Ces jaquettes ont ensuite été placées telles quelles dans le banc de percolation ICARE 3. Elles permettront de maintenir des échantillons cohésifs pendant l'injection de fluides à haute pression tout en conservant une grande porosité dans le système (entre 18.9 et 28.4 %; voir tableau annexes A13). Les conditions expérimentales de cette 3^{ème} série d'expérience sont rappelées dans le tableau Annexes A14. L'inconvénient de cette méthode étant le fait qu'on n'a pas ici d'échantillons « solides », analogues aux basaltes poreux, perméables et cohésifs retrouvés à Staphafell (Islande).

2. Mesures de la porosité initiale des échantillons

Une fois les agrégats basiques et ultrabasiques préparés, il a fallu mesurer leur porosité avant les expériences de percolation réactive. Il existe trois types de porosité qui sont détaillés dans la section suivante.

2.1. Porosité totale

La porosité totale ϕ_{totale} d'une roche (en %) peut être estimée à partir de sa masse volumique mesurée $\rho_{mesurée}$ (en g.cm⁻³) sur celle théorique ($\rho_{théorique olivine} \sim 3.3$ g.cm⁻³; $\rho_{théorique basalte} \sim 3$ g.cm⁻³).

$$\phi_{totale} = \frac{V_{pores}}{V_{total}} = \left(1 - \frac{\rho_{mesurée}}{\rho_{théorique}}\right) \times 100 \quad (2.1)$$

$\rho_{mesurée}$ représente le rapport de la masse sèche de l'échantillon en g (après avoir été stocké plus d'un mois à l'étuve à une température de 80°C) sur son volume exprimé en cm³. Cette méthode donne une première estimation de la porosité d'un échantillon. Elle reste néanmoins confrontée à certaines incertitudes de calculs notamment sur le volume de l'échantillon ou sa densité théorique selon la minéralogie de la roche.

2.2. Porosité connectée

La porosité connectée $\phi_{connectée}$ (en %) est déterminée par la méthode de la « triple pesée » consistant à mesurer les masses sèches m_{sec} , saturées m_{sat} et immergées m_{imm} (en g) de chaque échantillon.

La masse sèche est mesurée après avoir stocké l'échantillon à l'étuve à 80°C pendant plus d'un mois. Il s'agit du temps nécessaire pour que l'échantillon régulièrement pesé ne voit plus sa masse varier: il est alors considéré comme entièrement sec.

Pour déterminer la masse saturée d'un échantillon, il faut tout d'abord dégazer séparément le fluide et la roche dans deux enceintes sous vide pendant plus de 48 heures. Il faut ensuite ouvrir la vanne reliant l'enceinte du fluide saturant à celle de l'échantillon pour laisser le

fluide pénétrer dans les pores de la roche pendant plus d'une journée. Enfin, il faut essuyer la fine pellicule présente à la surface de l'échantillon avant de le peser. En accord avec les conditions expérimentales fixées pour chaque étude (voir Chapitres III, IV et V), la composition du fluide saturant diffère pour chaque série d'expériences: il s'agit d'eau MilliQ dans la 1^{ère} série d'expériences et d'eau Volvic® dans les 2^{ème} et 3^{ème} séries d'expériences.

La masse immergée est obtenue après avoir déposé l'échantillon dans une nacelle plongée dans le fluide saturant. Celle-ci est rattachée au plateau de la balance à l'aide d'un crochet.

Les mesures sont réalisées avec une balance OHAUS Explorer Pro (de portée maximale 610 g) certifiant une précision de 0.001g. Chaque masse est mesurée trois fois et on prend la moyenne des trois valeurs pour calculer la porosité connectée de l'échantillon via l'équation (2.2).

$$\phi_{connectée} = \frac{V_{pores interconnectés}}{V_{total}} = \frac{(m_{sat} - m_{sec})}{(m_{sat} - m_{imm})} \quad (2.2)$$

La porosité connectée est celle que nous intéressera le plus dans le cas des expériences de percolation réactive parce qu'elle permet de s'affranchir de certaines incertitudes de calculs (notamment sur la valeur exacte de la densité théorique de l'échantillon) et de mesures (comme le volume précis de la carotte). Elle est en outre indirectement reliée à la perméabilité de la roche puisqu'elle permet de mesurer le volume de pores interconnectés dans la roche.

2.3. Porosité cinématique

La porosité cinématique $\phi_{cin.}$ est conceptuellement proche de la porosité connectée mais diffère par sa définition. Il s'agit ici du rapport entre la vitesse U de Darcy (en $m.s^{-1}$), calculée suivant la loi de Darcy sur une section S (voir eq. 1.17), et la vitesse réelle d'écoulement u (en $m.s^{-1}$) au travers de la section efficace de l'échantillon (c'est-à-dire une fraction de la surface S):

$$\phi_{cin.} = \frac{U}{u} = \frac{Q}{u \cdot S} \quad (2.3)$$

Ici, la porosité est qualifiée de cinématique car elle considère la teneur en fluide mobile dans la roche, c'est-à-dire le rapport entre le volume de vide réellement parcouru par le fluide en mouvement et le volume total du réservoir.

3. Expériences de percolation réactive

Les expériences de percolation réactive ont été effectuées sur la plateforme expérimentale ICARE installée à Géosciences Montpellier. Cette dernière est constituée de trois bancs de percolation dédiés à l'étude des processus de transport-réactif dans des conditions *in situ* analogues au milieu naturel. Selon les dispositifs expérimentaux, les processus d'interactions fluides-roches peuvent être étudiés sur une large gamme de température (jusqu'à 400°C), de pression (jusqu'à 40 MPa) et de débit d'injection (entre 0.003 et 600 mL.h⁻¹). Chaque banc de percolation permet de mesurer en continu l'évolution de la perméabilité de la roche au cours du temps mais aussi d'avoir un suivi régulier des réactions à l'intérieur de l'échantillon via un système de prélèvement de fluides. Deux bancs de percolation ont été utilisé dans le cadre de cette thèse : les bancs ICARE 2 et ICARE 3 respectivement détaillés dans les sections 3.3 et 3.4 de ce Chapitre.

3.1. Perméabilité

Les bancs de percolation ICARE sont constitués d'un ensemble de pompes à pistons motorisés permettant d'injecter un fluide à débit constant à travers une carotte d'échantillon. Ce fluide est ensuite récupéré dans une pompe située en aval de l'échantillon. La différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'échantillon est continuellement mesurée au cours du temps via des capteurs de haute précision. Elle permet de calculer l'évolution de la perméabilité intrinsèque de la roche à travers la loi de Darcy (voir équation 1.17) en connaissant les dimensions de l'échantillon ainsi que la viscosité du fluide dans les conditions expérimentales (Mao and Duan, 2009).

3.2. Echantillonnage des fluides

Selon le débit d'injection, des microvolumes de fluides de 2 à 3 mL sont régulièrement prélevés en sortie d'échantillons. L'analyse de leur composition chimique par spectrométrie ICP-AES et/ou ICP-MS permet ensuite d'avoir un suivi géochimique des réactions à l'intérieur des échantillons et de calculer des bilans de masse.

Les expériences de percolation sont réalisées dans des conditions *in situ* et donc sous une forte pression (jusqu'à 20 MPa pour les 3 séries d'expériences). Mais l'échantillonnage de fluides suppose une ouverture temporaire du système vers l'extérieur (et donc une mise à la pression atmosphérique de l'ensemble du système). Cela entraînerait une chute de pression dans le banc pendant les expériences. Le banc ICARE 2 a donc été doté d'une seringue à compensation de pression qui permet de compenser la chute de pression dans le banc avec un recul manuel du piston de l'échantillonneur au cours du prélèvement (voir Figure 2.5). De cette manière, la chute de pression dans le banc induite par l'échantillonnage est inférieure à 1 MPa. Cette procédure a été optimisée sur le banc ICARE 3 avec un échantillonnage automatique du fluide qui permet de réduire les variations de pression à 0.1 MPa pendant le prélèvement (voir Figure 2.8).

Une fois les fluides prélevés, les échantillonneurs sont isolés du banc et les fluides récupérés sont conservés dans des tubes à essais au réfrigérateur jusqu'aux analyses de leur composition chimique par méthode ICP-AES et/ou ICP-MS. Entre chaque prélèvement de fluides, les échantillonneurs sont nettoyés trois fois avec de l'eau MilliQ puis séché à l'air libre à l'aide d'une seringue.

3.3. Banc de percolation ICARE 2

3.3.1. Caractéristiques et fonctionnement

Le banc ICARE 2 a été conçu pour réaliser des expériences de percolation réactive avec des fluides corrosifs (très concentrés en CO₂) jusqu'à une température de 200°C, une pression totale de 20 MPa et un confinement de 22 MPa. Il permet de mesurer les évolutions de perméabilité des échantillons dans une gamme comprise entre 10⁻¹⁸ et 10⁻¹² m². Il est composé de deux pompes de 100 mL chacune: l'une contenant le fluide initial ; l'autre récupérant le fluide en sortie d'échantillon. L'échantillon est placé dans une cellule de confinement

chauffée et capable de reproduire des conditions analogues aux réservoirs *in situ* via l’application d’une pression hydrostatique correspondant à 110 % de la pression totale du banc. La différence de pression entre l’entrée et la sortie de l’échantillon est mesurée en continu grâce à deux capteurs de pression de haute précision *Keller PA-33 X* (résolution de 0.002%) et un capteur de pressions différentielles *Rosemount 3051* de haute sensibilité (erreur de 0.02 % pour une mesure de ΔP jusqu’à 3 MPa).

Le banc de percolation est commandé par un code développé sous *Labview*. Différents modules d’acquisition de type *Redlion* permettent de relier ce code au banc pour mesurer et surveiller en continu certains paramètres comme la température, le débit d’injection, la pression totale du banc, la pression différentielle ou encore la position des pompes (voir Figures 2.3 et 2.4).



Figure 2.3. Photographie du banc de percolation ICARE 2 et du programme de commande Labview (Géosciences Montpellier).

3.3.2. Mise en place d'une expérience sur ICARE 2

Le lancement d'une expérience sur ce banc suit un protocole bien défini. Il faut tout d'abord nettoyer trois fois le banc avec de l'eau MilliQ. L'échantillon est ensuite inséré entre deux diffuseurs (en acier inoxydable) dans une jaquette en silicone (résistante jusqu'à plus de 200°C et 20 MPa). Les diffuseurs permettront de répartir de façon homogène le fluide injecté dans l'échantillon (voir Figure 2.5). L'ensemble est placé dans la cellule de confinement avant de mettre le circuit sous vide pendant 24 heures.

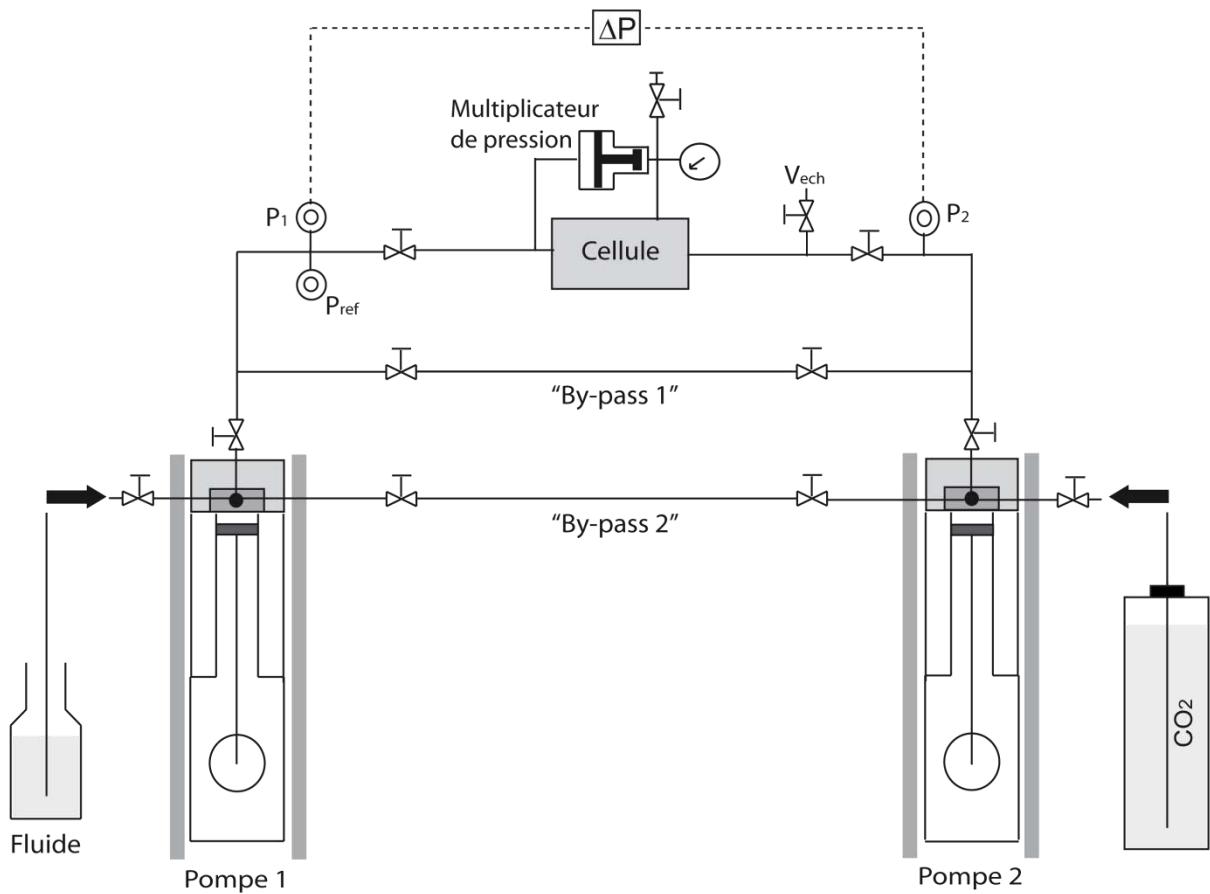


Figure 2.4. Schéma du banc de percolation ICARE 2 (non à l'échelle). La perméabilité de l'échantillon est mesurée en continu par la différence de pression entre l'entrée (capteur P_1 servant également de pression de référence) et la sortie (capteur P_2) de l'échantillon. Les fluides percolant l'échantillon sont régulièrement prélevés en sortie d'échantillon sur la vanne « V_{ech} ». Le confinement de la cellule est assuré grâce à multiplicateur de pression correspondant à 110% de la pression de référence (capteur P_1).

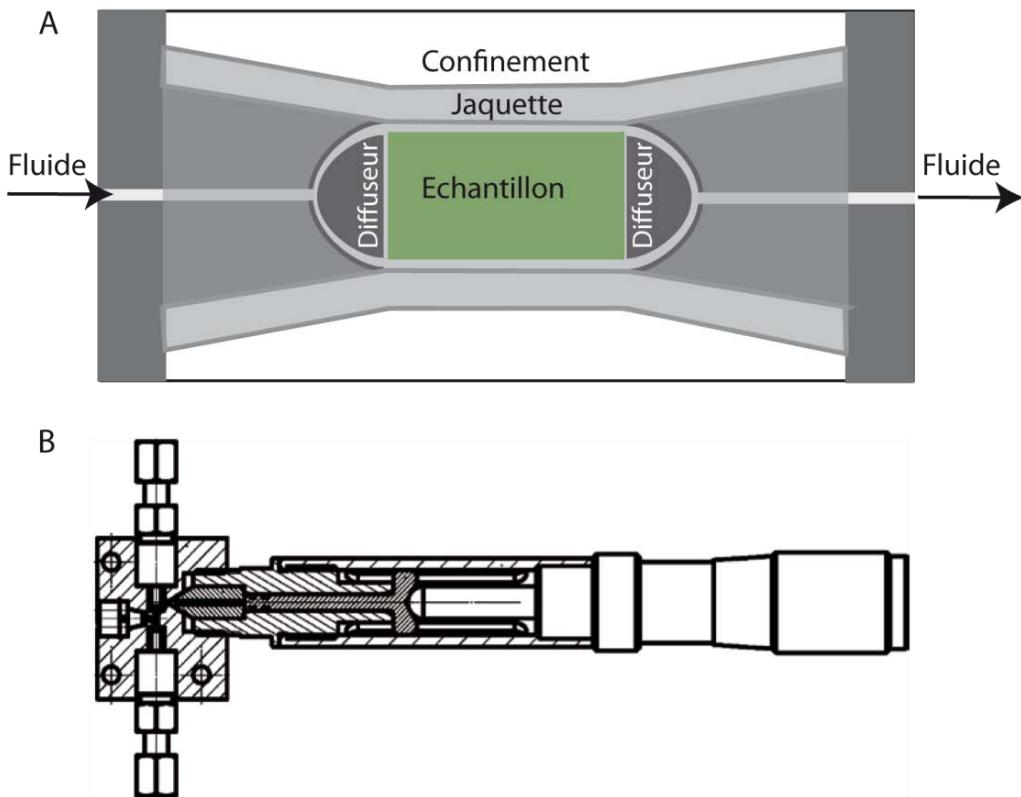


Figure 2.5. Schéma de détail (a) de la cellule de confinement dans laquelle est placé l'échantillon et (b) de l'échantillonneur manuel à compensation de pression servant à prélever les fluides en aval de l'échantillon (non à l'échelle).

Le fluide injecté est composé d'eau MilliQ mélangé à du CO₂ gazeux. Le volume de CO₂ gazeux injecté dans le banc dépend de la pCO₂ fixée pour l'expérience: il est calculé à travers une série d'équations d'états détaillées dans la section 3 des Annexes.

Le mélange entre l'eau MilliQ et le CO₂ gazeux est réalisé via le « by-pass » du circuit après injection des deux phases séparément dans les deux pompes du banc. Le processus de mélange utilisé ici permet d'obtenir un fluide fortement chargé en CO₂ dans les conditions P-T du CO₂ supercritique sans que celui-ci ne passe par ce domaine. La figure 2.6 explique le processus de mélange du fluide avec le CO₂ liquide sous pression et à froid avant d'être chauffé à la température fixée pour l'expérience.

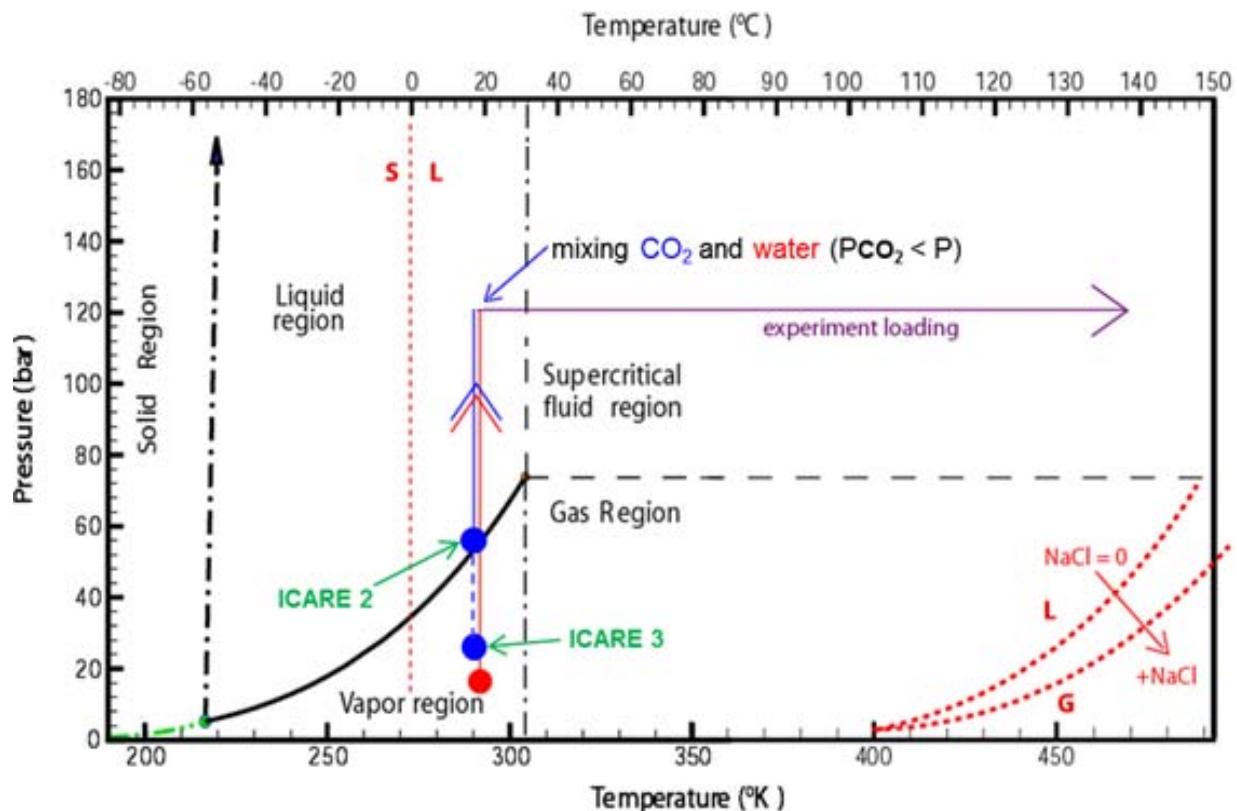


Figure 2.6. Diagramme Pression (bar) - Température (°K) illustrant le protocole de mélange eau- CO_2 dans les bancs de percolation ICARE.

Une fois le mélange eau- CO_2 réalisé et les conditions de P-T stabilisées dans le circuit, le fluide est transféré dans la pompe d'injection du banc (pompe 1 ; voir Figure 2.4). Un premier fluide est alors échantillonné. Il correspond au blanc « ICARE 2 » c'est-à-dire au fluide « témoin » qui sera injecté dans l'échantillon pendant l'expérience. Puis l'expérience est prête à être lancée. Le fluide enrichi en CO_2 sera donc automatiquement injecté à travers l'échantillon et récupéré dans la pompe 2 du banc d'où il sera régulièrement prélevé avec un échantilleur manuel.

3.4. Banc de percolation ICARE 3

3.4.1. Caractéristiques et fonctionnement

Une grande partie de mes travaux de thèse a consisté à configurer et à paramétriser le nouveau banc de percolation ICARE 3 sous la direction de Richard Leprovost (voir Figure 2.7). Ce banc permet d'injecter des fluides (liquides, biphasiques ou supercritiques) à travers des échantillons de roches perméables dans les conditions attendues lors d'un stockage

géologique du CO₂ et/ou dans les systèmes hydrothermaux peu profonds ($T = 50^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ and $P = 0.5 - 40 \text{ MPa}$). Il permet d'étudier les processus de transfert de masse (*i*) contrôlés par les cinétiques de réactions et (*ii*) ceux contrôlés par le transport du fluide dans un milieu poreux (avec une perméabilité comprise entre 10^{-20} et 10^{-13} m^2). Il comprend:

- (i) un système automatique d'injection du fluide comprenant trois pompes à pistons motorisées programmées pour mélanger le CO₂ à l'eau et injecter ensuite le produit du mélange dans l'échantillon à un débit constant ;
- (ii) une cellule de confinement chauffée, qui permet de maintenir l'échantillon dans les conditions de pression-température fixée pour l'expérience ;
- (iii) un système de contrôle de pression en aval de l'échantillon grâce à une pompe à piston motorisé couplée à un amortisseur pneumatique ;
- (iv) et un système automatique d'échantillonnage du fluide permettant de prélever 3 mL de fluide directement en sortie de l'échantillon (voir Figure 2.8).

Chacun de ces paramètres (température, pressions, vitesse de déplacement des pompes, etc.) est contrôlé sous le programme informatique *Labview* (voir Chap. II section 3.3.1).

Les pompes à pistons motorisées sont en Hastelloy C22 (pour la partie qui est contact avec le fluide). Elles sont équipées de capteurs de déplacement qui permet d'avoir un suivi précis du débit d'injection du fluide dans l'échantillon (avec une erreur de moins de 0.1 %). La gamme de débit d'injection du fluide est relativement large pour ce banc de percolation puisqu'elle est comprise entre 3.4×10^{-3} et 10^2 mL.h^{-1} soit entre 9.5×10^{-13} et $2.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.



Figure 2.7. Photographie du banc de percolation ICARE 3 (Géosciences Montpellier).

Dans la cellule de percolation, les conditions d'injection *in-situ* sont reproduites via l'application de deux pressions de confinement sur l'échantillon: l'une axiale (exercée par un piston vertical) et l'autre radiale (assurée par une jaquette en téflon résistante jusqu'à plus de 200°C et 30 MPa; voir Figure 2.8). Ces deux pressions de confinement sont maintenues équivalentes pour éviter d'engendrer des contraintes déviatoriques sur l'échantillon qui pourraient l'endommager pendant l'injection du fluide. Le confinement radial ne doit pas être trop grand pour empêcher toute altération de la jaquette en téflon. Il correspond à 112 % de la pression de référence mesurée en entrée de l'échantillon. Les variations de perméabilité de l'échantillon, induites par les réactions de dissolution-précipitation, sont continuellement mesurées grâce à un capteur de pressions différentielles Rosemount 3051 (avec une précision de 0.003 MPa) couplé à deux capteurs de pression Keller PA-33 X (avec une précision de 0.035 MPa).

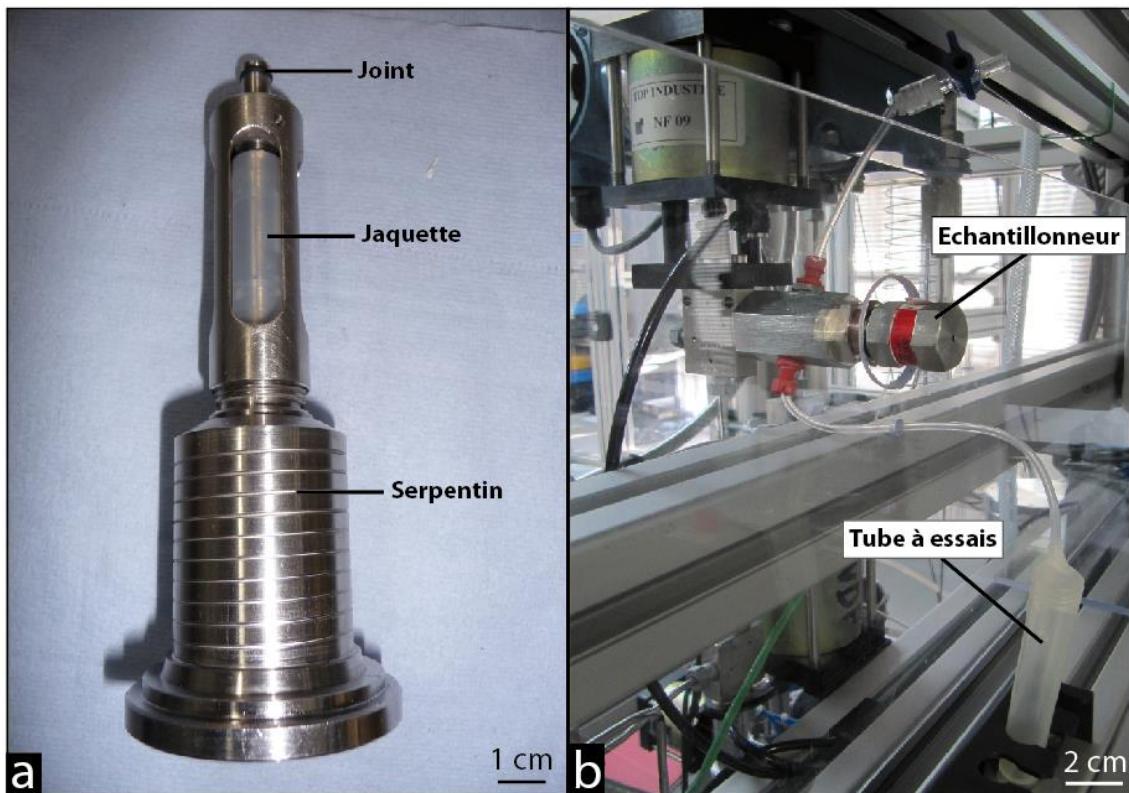


Figure 2.8. Photographies (a) du corps de la cellule de confinement dans laquelle est placé l'échantillon et (b) de l'échantillonneur automatique servant à prélever les fluides en sortie d'échantillon.

3.4.2. Lancement de l'expérience

Comme pour le banc de percolation précédent, la mise en place d'une expérience sur ICARE 3 nécessite un nettoyage complet du circuit (trois fois à l'eau MilliQ) avant de le mettre sous vide pendant plus de 24 heures. L'échantillon cylindrique ($d = 6.35 \text{ mm} \times L = 16 \text{ mm}$) est ensuite placé dans une jaquette en téflon qui assurera un confinement radial pendant l'expérience. Dans cette jaquette, l'échantillon est intercalé entre deux frittés en acier inoxydable répartissant de façon homogène le fluide injecté dans l'échantillon. L'ensemble (échantillon + frittés + jaquette) est ensuite vissé au corps de la cellule de confinement. L'étanchéité du système est garantie grâce à un ensemble de joints :

- (v) métalliques de type *Hélicoflex* (cuivre recuit et doré) résistants à plus de 600°C et 50 MPa ;
- (vi) et en téflon de type *FFKM* (perfluoroelastomère) et *FEP* (double couche de téflon sur un joint de perfluoroelastomère) résistants à plus de 200°C et 30 MPa.

Puis les pompes 1, 2 et 3 sont isolées du reste du circuit (voir Figure 2.9). Le fluide choisi pour les expériences (eau Volvic® ; voir Chapitres III et V) est injecté dans la pompe 1 du banc pendant que la pompe 2 est remplie de CO₂ gazeux selon un volume précis calculé pour l'expérience (voir la section 3 des Annexes). Le CO₂ et l'eau Volvic® sont ensuite automatiquement mélangés à une température de 25°C et une pression de 30 MPa avant de transvaser l'ensemble dans la pompe 1 (voir Figures 2.9). Ensuite, la cellule de confinement est chauffée à la température fixée pour l'expérience. Cela entraîne une augmentation de pression dans le circuit qui sera automatiquement compensée par le système de régulation présent en aval de l'échantillon. Après stabilisation des conditions P-T, un premier fluide est échantillonné. Il s'agit du blanc « ICARE 3 » correspondant au fluide « témoin » injecté dans l'échantillon au cours de l'expérience.

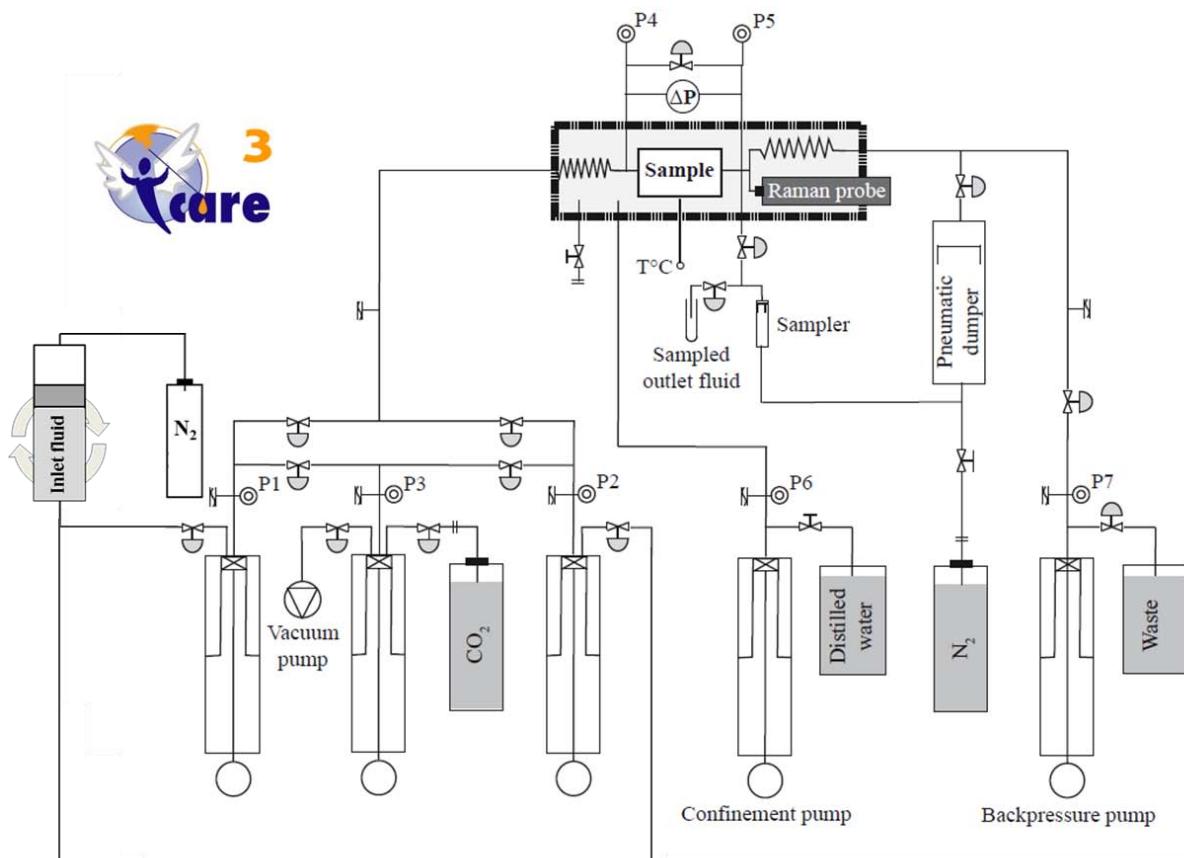


Figure 2.9. Schéma du banc de percolation ICARE 3 (Géosciences Montpellier). Mis à part la pompe de confinement qui est en acier inoxydable, toutes les autres pompes du banc sont en Hastelloy C22 formant un alliage de 70% de Ni, 14-17% de Cr, 5-9% de Fe et 2.25-2.75 % de Ti. Le système de contrôle de la pression situé en aval de l'échantillon permet d'imposer une pression constante sur tout le banc quel que soit le débit d'injection.

4. Outils analytiques

4.1. Caractérisation des fluides

4.1.1. Spectrométrie ICP-MS

La composition chimique des fluides régulièrement prélevés pendant les expériences a été déterminé sur un spectromètre ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*), de marque *Agilent 7700x* et installé au laboratoire Géosciences Montpellier. Pour ce faire, les fluides échantillonnés pendant les expériences sont dilués 2 fois dans 10 mL d'eau MilliQ enrichie avec 2 % d'acide nitrique (HNO₃). La précision et la justesse des mesures sont certifiées par l'utilisation de standards internes (1 ppb d'indium) et internationaux (SLRS-4 et SLRS-5). Chaque élément chimique est analysé trois fois de suite et les résultats montrent une très bonne reproductibilité entre les mesures (< 5%). Les résultats des analyses sont résumés dans les tableaux Annexes A5 (olivines de San Carlos), A11 (olivines d'Hawaii) et A15 (basaltes de Staphafell).

4.1.2. Spectrométrie ICP-AES

La composition chimique des fluides prélevés au cours de la 2^{ème} série d'expériences a été analysée sur un spectromètre ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*) de marque *Varian Vista* au laboratoire du CIRAD (Montpellier). Les mesures sont certifiées par des standards internationaux (*AccuStandard Reference®*). Elles montrent une très bonne correspondance avec les mesures de spectrométrie ICP-MS (voir tableau Annexes A10).

4.2. Caractérisation des phases solides

Différents outils d'analyses géochimiques et spectrométriques ont été utilisé au cours de ces travaux pour caractériser l'ensemble des phases minérales présentes dans les échantillons avant et après les expériences de percolation. Les analyses ont été réalisées sur poudre, sur sections polies et sur lames minces.

4.2.1. Analyses sur poudre

Spectrométrie de fluorescence X

La composition chimique globale des échantillons avant les expériences de percolation a été mesurée sur un spectromètre à fluorescence X *PANalytical Axios 5* (Geolabs, Canada). Les échantillons sont broyés et chauffés à 1000°C sous atmosphère d'azote (pour évaluer la perte au feu de la roche) puis sous oxygène (pour déterminer le poids d'oxyde de chaque élément dans l'échantillon). Les analyses sont certifiées à l'aide des standards internationaux BIR-1 et GSD-11 (voir tableaux Annexes A1, A6 et A12).

Extraction des volatils

L'extraction de l'eau et du CO₂ sur les échantillons percolés a été réalisé à l'Institut de Physique du Globe de Paris (collaboration avec I. Martinez). Le protocole de chauffage utilisé a déjà expérimenté sur les silicates (Javoy and Pineau, 1991; Pineau and Javoy, 1994). Les poudres d'échantillons (~100 mg) sont disposées sur un tube de quartz relié à une pompe à vide et laissées dégazer pendant 12h à température ambiante. Puis un four vertical et cylindrique est utilisé pour chauffer progressivement la poudre à 100°C (\pm 1-2°C) pendant une heure afin d'éliminer les contaminants présents à la surface des grains. Ensuite, la poudre est chauffée une heure à 700°C et une heure à 1100°C pour extraire le carbone piégé respectivement sous forme de carbonates et de carbone réduit dans les échantillons. Le chauffage est réalisé sous atmosphère d'oxygène à la pression de 400 Pa après 30 minutes de réaction. De l'azote liquide est ensuite utilisée pour séparer, par cryogénie, les éléments volatils libérés par les échantillons (CO₂, H₂O). La concentration de CO₂ et de H₂O est mesurée à l'aide d'un manomètre de type *Toeppler* de haute précision (< 5% d'erreurs). La valeur moyenne des blancs pour les analyses est de 0.05 wt.% pour le dioxyde de carbone et de 0.02 wt.% pour l'eau. Les résultats sont rappelés dans les tableaux Annexes A1 (San Carlos), A6 (Hawaii) et A12 (Stapafell).

Spectrométrie ICP-MS

Les concentrations en éléments traces des olivines d'Hawaii ont été déterminé par spectrométrie ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*) sur un *Agilent 7700x* (Géosciences Montpellier ; voir tableau Annexes A6). Les échantillons sont tout d'abord préparés avec des solutions de HF/HClO₄ selon le protocole décrit par Ionov et al.

(1992) et Godard et al. (2000). Avant les analyses, les échantillons sont dilués 1 000 fois dans de l'eau MilliQ. La précision et la justesse des analyses sont certifiées par 3 standards internationaux (JP-1, BEN et BIR).

Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique de chaque échantillon est mesurée avant/après les expériences de percolation pour détecter la formation de magnétite pendant les réactions d'interactions fluide-roche. Les mesures sont réalisées sur un magnétomètre de marque *MS2 Bartington Instrument* (Géosciences Montpellier). Cet outils fonctionne à une fréquence de 0.565 kHz et permet de mesurer des susceptibilités magnétiques comprises entre 1×10^{-8} et $9999 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$. Les résultats sont résumés dans les tableaux A3 (olivine de San Carlos), A8 (olivine d'Hawaii) et A13 (basalte de Stapafell).

Spectrométrie Mössbauer

L'état d'oxydation du fer dans les échantillons percolés a été mesuré par spectrométrie Mössbauer sur une diffractomètre *X-PERT PRO II Philips* à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier. Les analyses ont été réalisé à température ambiante sur 200 mg de poudre d'échantillon avec un spectromètre d'accélération constante sous une source de 0.5 GBq de $^{57}\text{Co}(\text{-Rh})$. Chaque déplacement d'isomère est quantifié par rapport à des références standards ($\alpha\text{-Fe}$) à température ambiante (Dyar et al., 2006).

4.2.2. Analyses sur sections polies

Un protocole spécifique a été utilisé au cours de ces travaux de thèse pour réaliser les sections polies des échantillons percolés. Il s'agit d'un polissage « à sec » suivi d'une imprégnation des échantillons dans une résine *Epoxy AR2020* pour éviter de dissoudre les carbonates néoformés pendant les expériences de percolation. Ensuite, un pré-polissage est réalisé à l'aide d'un papier de verre (norme *FEPA* 120 à 2400). Puis une pâte diamantée est utilisée pour un polissage progressif des échantillons de 6 à 0.25 μm . Pendant le polissage, les échantillons sont lubrifiés avec une huile de type *Vaseline*. Les sections polies sont finalement mises sous vides pendant deux jours pour retirer toute l'huile présente dans les pores de la roche. A chaque étape du protocole, les échantillons sont nettoyés avec du produit vaisselle, rincé à l'alcool et séché à l'air comprimé.

Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Toutes les sections polies ont tout d'abord été observées et analysées sur un microscope électronique à balayage de type *FEI Quanta FEG 200* (Université Montpellier II). Les analyses ont été réalisées sous un potentiel d'accélération de 15 kV et une pression ambiante de 90 Pa (*i.e.* 0.67 torr).

Spectrométrie Raman

Les différentes phases minérales néoformées au cours des expériences ont été caractérisé sur un spectromètre Raman *LabRam ARAMIS IR2* (Institut Charles Gerhardt, Montpellier) équipé d'une caméra CCD (*charged-coupled device*). Les spectres Raman sont obtenus après excitation de la surface de l'échantillon avec un rayon laser de longueur d'onde 473 nm générant une puissance inférieure à 20 mW. La résolution spectrale des analyses est de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

EBSO (Electron Backscattered Diffraction)

Les orientations cristallographiques des olivines et des carbonates ont été acquises sur un EBSD de type *CamScan X500FE CrystalProbe* (Géosciences Montpellier). Cet appareil fonctionne sous un potentiel d'accélération de 15 kV et une intensité de 3.5 nA. Les analyses sont réalisées sous vide (5 Pa d'azote gazeux) de façon à limiter les effets de charge sur les échantillons. Pour chaque point de mesure, l'interaction des électrons avec l'échantillon produit un motif constitué de huit bandes de Kikuchi qui permettent de déduire la nature et l'orientation de chaque phase minérale dans la roche. Les résultats sont enregistrés sur une caméra digitale CCD. Ils sont ensuite traités avec le logiciel *CHANNEL 5* qui permet d'améliorer le taux d'indexation des analyses. Chaque pixel non indexé, mais présentant au moins 7 pixels voisins avec une orientation commune, est rattaché à cette orientation. Les données traitées sont enregistrées en un point par grains de façon à limiter le « sur-échantillonnage » des gros grains par rapport aux plus petits. L'orientation de chaque cristal est quantifiée en termes d'angles d'Euler. Ces derniers sont ensuite convertis en densités de points sur des fonctions de distribution. Puis, la fonction *Kernel De La Vallée-Poussin* est utilisée pour lisser l'ensemble des données. Les résultats sont répertoriés sur des stéréogrammes. La précision et la justesse des analyses statistiques sont certifiées par un nombre élevés de points de mesure pour chaque phase minérale ($n > 100$).

Microsonde EPMA (Electron Probe Micro-Analyser)

La composition chimique quantitative de chaque phase minérale a été déterminé sur une microsonde EPMA *Cameca SX 100* (Géosciences Montpellier). Cet outil est équipé de cinq spectromètres à rayons X avec une longueur d'onde dispersive. Les analyses sont faites avec un potentiel d'accélération de 20 kV, un courant de faisceau de 10 nA et après métallisation au carbone de la surface de l'échantillon. Les résultats sont résumés dans les tableaux Annexes A2 (San Carlos) et A7 (Hawaii).

4.2.3. Analyses sur lames minces

Certains outils analytiques sont conçus uniquement pour des analyses sur lame mince. C'est le cas notamment du microscope à platine universelle (pour mesurer l'orientation de plans de fractures dans un échantillon) ou de la microscopie électronique à transmission (qui permet de réaliser des observations à la nano-échelle) détaillés ci-après.

Microscope à platine universelle

Les orientations des plans de fractures des grains dans les échantillons ont été mesuré sur une platine universelle *Ernst Leitz Wetzlar* installée sur un microscope optique ordinaire (Géosciences Montpellier). Cette platine permet de tourner les lames minces selon des axes verticaux ou horizontaux pour mesurer la direction ainsi que le pendage des plans de fractures à l'aide d'échelles graduées en degrés. L'utilisation de deux demi-sphères positionnées au-dessus et en dessous de la lame mince permet d'améliorer la netteté de l'image. Avec l'utilisation de glycérine entre les verres, les rayons lumineux sont déviés de la même manière quelle que soit la position de la platine. Les résultats ont ensuite été reportés sur un stéréogramme de la même manière que pour les analyses EBSD.

Microscope électronique à transmission (MET)

La caractérisation des interactions fluides-roches à l'échelle nanométrique a été réalisée sur un microscope électronique à transmission *TopCon EM-002B* (Laboratoire de Géologie de Lyon). Les analyses sont réalisées avec un potentiel d'accélération de 200 kV et une résolution de 0.18 nm sur des petites grilles de cuivre, ce qui nécessite une préparation spécifique de la lame mince avec une résine thermale CrystalBond®. Les grilles de cuivres sont collées à l'Araldite® sur les zones d'études de la lame mince. Elles sont ensuite

décollées par chauffage progressif de la lame au fer à souder, car la résine thermale CrystalBond® se décolle à une température plus faible que l’Araldite®. Une fois décollées, les grilles de cuivre sont progressivement amincies sous un faisceau d’ions au *Gatan 690 Precision Ion Polishing System* avant d’être métallisées au carbone pour les analyses MET.

EBSD-FIB (Electron Backscattered Diffraction – Focused Ion Beam)

Des analyses EBSD ont également été réalisé à une échelle micrométrique sur des sections MET de 150 nm d’épaisseur et préparée par la méthode de faisceaux d’ions focalisés (FIB) sur un *ZEISS NVision 40* (Laboratoire de Géologie de Lyon). Cette méthode permet d’assurer un polissage optimal de la surface de l’échantillon pour caractériser les orientations cristallographiques des minéraux à leurs interfaces. Les échantillons sont tout d’abord recouverts par une couche de carbone (de 20 nm d’épaisseur). Puis une couche de 1 à 2 µm de carbone est déposée sur la zone d’étude choisie pour découper la lame MET afin de la préserver pendant les observations. Les sections sont découpées sous un faisceau de Gallium à 30 kV avant d’être fixées sur un porte échantillon lorsque leur épaisseur atteint 1 à 2 µm (voir figure 2.10). Puis l’épaisseur de la lame MET est réduit jusqu’à 150 nm pour les analyses EBSD qui sont ici réalisées en transmission (Keller and Geiss, 2012) avec un *ZEISS Supra 55 VP* (Laboratoire de Géologie de Lyon).

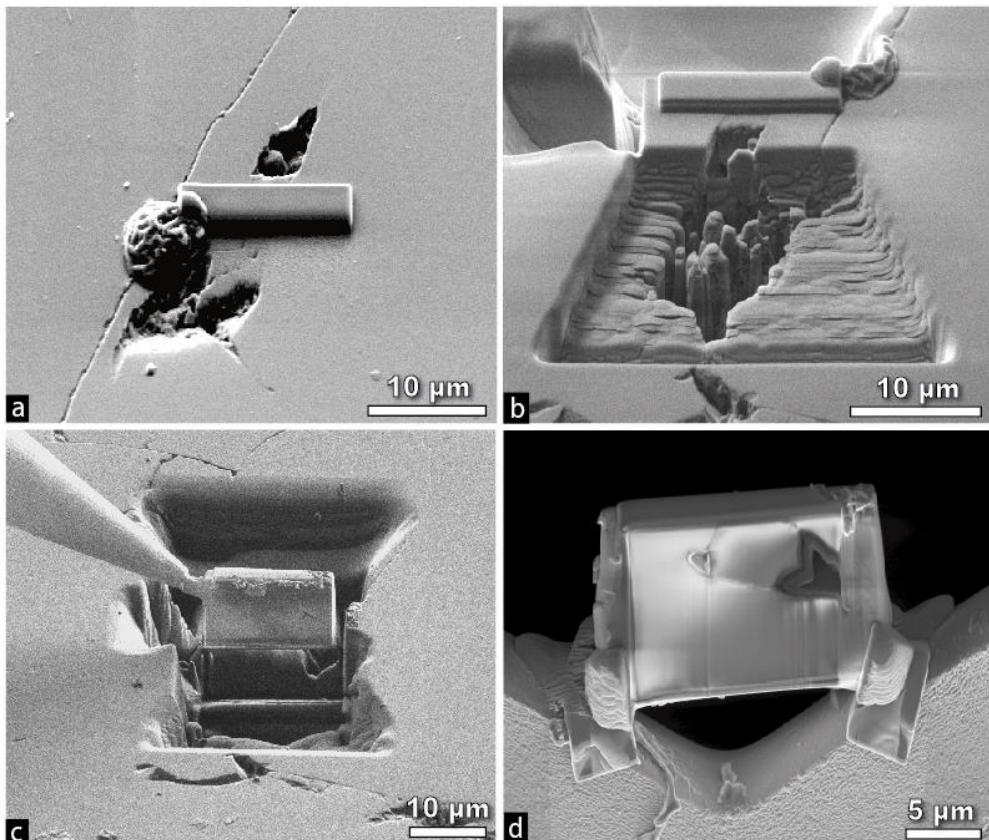


Figure 2.10. Etapes de préparation d'une section FIB (« Focused Ion Beam »). (a) Une couche de carbone (de 1-2 µm d'épaisseur) est tout d'abord déposée sur la zone d'étude (b) avant de commencer à ablater le matériel sous un faisceau de Gallium. (c) La section découpée d'une épaisseur de 1-2 µm est ensuite retirée avec un manipulateur (d) avant de la fixer sur un porte échantillon pour un polissage finale à 150 nm pour les analyses EBSD.

5. Modélisations numériques

Plusieurs études ont été réalisées dans la littérature afin de simuler l'injection de fluides enrichis en CO₂ dans des aquifères basiques et ultrabasiques (e.g. Aradóttir et al., 2012; Bacon et al., 2014; Gysi and Stefánsson, 2011; Paukert et al., 2012; Pham et al., 2011; Schaeff et al., 2010; Schaeff and McGrail, 2009). Elles ont permis de mettre en évidence que les roches basiques et ultrabasiques ont un fort potentiel pour réagir avec le CO₂ et le piéger efficacement sur le long terme (e.g., Aradóttir et al., 2012; Paukert et al., 2012). D'après les modèles numériques, les minéraux silicatés basiques (comme l'olivine) deviennent rapidement instables en présence de CO₂ dissous dans l'eau : ils sont alors fortement dissous dans le réservoir ce qui libère une grande quantité de cations divalents dans le fluide (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺). Ces cations sont ensuite utilisés pour précipiter des carbonates au bout d'une dizaine d'années d'injection du fluide dans l'aquifère (voir par exemple Pham et al., 2011).

Les carbonates sont généralement accompagnés de la formation d'autres phases secondaires dans le système comme des phyllosilicates hydratés (de type serpentine ou argile), des oxydes ou même de la pyrite si le fluide injecté contient aussi du sulfure d'hydrogène (voir par exemple Bacon et al., 2014; Oelkers et al., 2008; Schaeaf et al., 2010; Schaeaf and McGrail, 2009).

Les modèles numériques traditionnellement cités dans la littérature sont réalisés selon deux systèmes. Le premier considère une enceinte fermée et statique: c'est par exemple le cas des codes de géochimie de type PhreeqC (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013) ou Chess (Van Der Lee and De Windt, 2001). Le deuxième considère un milieu ouvert et dynamique : c'est le cas des codes de transport-réactif comme Toughreact (Xu et al., 2011). Les réactions et conditions d'équilibres chimiques varient fortement selon ces deux systèmes (Aradóttir et al., 2012; Paukert et al., 2012). L'équilibre chimique est rapidement atteint dans un système ouvert (quelques décennies) mais nécessitera plusieurs milliers d'années dans un système fermé (~6 500 ans pour des ophiolites d'Oman par exemple voir Paukert et al., 2012). Si, à première vue, l'utilisation d'un code de transport-réactif (comme Toughreact) paraît attractive pour caractériser les processus réactionnels dans nos expériences de percolation réactive, les résultats obtenus dans ces travaux de thèse ont montré que les réactions chimiques dépendent de microenvironnements locaux qui varient à l'échelle d'un pore. Il n'est donc pas possible de modéliser les processus observés ici avec un code de transport-réactif qui raisonne à une échelle globale. C'est pourquoi les modèles numériques présentés dans ces travaux de thèse ont été réalisés avec le code géochimique PhreeqC qui permet de considérer un système simple, dans un réacteur fermé.

Ce programme permet de simuler et de déterminer la distribution des différentes phases (aqueuse, solide ou gazeuse) présentes dans un système à l'aide de calculs de spéciation chimique et d'indice de saturation (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013). Ces calculs de distribution sont basés sur les lois d'actions de masse des réactions et des lois cinétiques si besoin. Il permet notamment de suivre des réactions de dissolution-précipitation des espèces minérales, d'état de saturation des fluides, d'équilibres chimiques avec les phases gazeuses et d'état d'oxydo-réduction de la solution. Pour les calculs de réactions en réacteur fermé, PhreeqC satisfait les relations d'équilibre du système pluri-phasic et non celui de la phase aqueuse seule. Ce code de calcul est toutefois limité par certaines hypothèses simplificatrices formulées lors de son élaboration. Les principales limites sont que (*i*) les

expressions utilisées dans les solutions aqueuses sont uniquement valides pour les milieux à faible force ionique et (*ii*) qu'il n'est pas capable de détecter certaines incohérences physiques ou chimique dans le système modélisé bien qu'il tente d'identifier les erreurs de saisie.

Les calculs ont été effectués avec la dernière version du code (PhreeqC v.3.1.2 ; <http://www.hydrochemistry.eu/ph3/index.html>) qui permet de prendre en compte les effets de la pression (et notamment celle du CO₂) sur les constantes d'équilibres des réactions (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013). Les calculs ont été réalisés avec la base de données LLNL (*Lawrence Livermore National Laboratory*), qui contient toutes les informations thermodynamiques sur les phases minérales initialement présentes dans nos échantillons (e.g. olivine, pyroxènes, feldspaths) et celles néoformées dans chaque expérience (e.g. carbonates, serpentine, argiles), pour une gamme de température de 0-300°C correspondant à nos conditions expérimentales. Les informations présentes dans cette base de données ont été acquises par Jim Jonhson avec des constantes d'équilibres et des variations d'enthalpie de réactions issues de la base de données « thermo.com.V8.R6.230 » (Mars 2000; <http://www.phreeplot.org/ppihtml/llnl.dat.html>).

Cette base de données a été actualisée avec des lois cinétiques déduites des travaux expérimentaux d'Hänchen et al. (2006) pour la forstérite, de Daval et al. (2010b) pour la fayalite, de Saldi et al. (2012) pour la magnésite et d'Arvidson et MacKenzie(2000) pour la dolomite.

CHAPITRE III

CONTROLE DE LA PCO₂ SUR LES
PROCESSUS D'ALTERATION DES
OLIVINES DE SAN CARLOS

1. Introduction

De nombreuses études ont montré que la carbonatation des roches ultrabasiques dépend d'une série de paramètres physico-chimiques comme la température, la composition du fluide et la surface réactive des minéraux silicatés (Daval et al., 2010a; Kelemen et al., 2011; O'Connor et al., 2004; Sissmann et al., 2013) ; comme le montre notamment la figure 1.17. Mais un paramètre reste encore peu étudié jusqu'alors: il s'agit du transport du fluide au sein de la roche hôte (voir Chap. I). Ce dernier aura pourtant un rôle majeur sur la carbonatation *in-situ* du CO₂ dans les réservoirs basiques et ultrabasiques naturels en contrôlant notamment l'apport de réactifs à l'interface fluide-roche ou les conditions d'équilibres chimiques dans le système. Cela pose donc pose un certain nombre de questions face aux processus de minéralisation *in-situ* du CO₂ dans les aquifères naturels.

Tout d'abord, sur le transport des espèces réactives dans le fluide par rapport aux cinétiques de réactions dans la roche. Les réactions de dissolution/précipitation sont-elles suffisamment rapides par rapport au temps de résidence des réactifs à l'interface fluide-roche pour garantir une carbonatation efficace et pérenne du CO₂ dans ces systèmes ?

Deuxièmement, en ce qui concerne les conditions d'équilibres chimiques fluide-roche dans le réservoir. En effet, les expériences traditionnellement décrites dans la littérature sont conduites dans des réacteurs fermés et avec un fort rapport fluide/roche garantissant un système dominé par le fluide (Kelemen et al., 2011). Mais les aquifères naturels sont des systèmes dynamiques, ouverts et dominés par la roche (faible rapport fluide/roche) du fait d'une faible porosité (~1 % pour les ophiolites d'Oman d'après Kelemen et al. (2011)) et d'une faible perméabilité de matrice de la roche hôte (~10 mD pour ces mêmes périclases d'après Dewandel et al. (2003)). Ce sont donc des systèmes dominés par la roche et avec un faible rapport fluide/roche. Que devient donc le taux de carbonatation des roches ultrabasiques dans ces conditions ? De plus, l'injection de CO₂ peut induire de profondes modifications chimiques dans le réservoir en fonction des propriétés hydrodynamiques du milieu et/ou des différentes réactions d'interactions fluide-roche dans le système (Jun et al., 2013a). Comment évoluent donc les réactions d'altération (carbonatation et hydratation) des roches basiques et ultrabasiques au cours de la percolation d'un fluide riche en CO₂ dans le milieu ?

Enfin, d'autres questions demeurent sur la précipitation de minéraux secondaires (carbonates, minéraux hydratés, etc.) dans la roche hôte, avec de possibles effets en retour sur ses propriétés réservoirs (porosité, perméabilité) à moyen ou long terme. Certains modèles stoechiométriques prévoient une augmentation du volume total des roches ultrabasiques de 33% (serpentinisation) à 44 % (carbonatation), ce qui peut compromettre leurs capacités de stockage du CO₂ sur le long terme (Kelemen et al., 2011). Quel est donc l'impact de la précipitation de phases secondaires sur la porosité et la perméabilité des roches ultrabasiques ? La séquestration minérale du CO₂ dans les aquifères ultrabasiques naturels est une solution viable et pérenne ?

Afin d'apporter quelques éléments de réponses à ces questions, une première série de 3 expériences a été réalisée sur des agrégats d'olivines de San Carlos (Fo₉₀) en utilisant le banc de percolation ICARE 3 spécialement configuré pour cette étude (voir Chapitre II section 3.4.). Cette 1^{ère} série d'expériences vise à caractériser les mécanismes couplés de transport-réactifs lors de l'injection de fluides riches en CO₂ dans des aquifères ultrabasiques. Elle a également pour objectif d'étudier l'effet de la pCO₂ sur le taux de carbonatation des roches ultrabasiques dans des conditions *in situ*. En effet, la pression partielle de CO₂ s'avère accélérer la cinétique de dissolution des olivines et celle de précipitation des carbonates (Hänen et al., 2008; Hänen et al., 2006); mais aucune expérience n'a encore pu caractériser directement son effet sur les mécanismes couplés de dissolution-précipitation dans un seul et même système (voir Chap. I).

Les échantillons utilisés dans le cadre de cette étude sont uniquement constitués d'olivines de San Carlos Fo₉₀ (Arizona, Etats-Unis). Les 3 expériences ont été réalisées dans les conditions de pression-confinement *in-situ* ($P_{\text{tot}} = 20\text{-}25 \text{ MPa}$, $P_{\text{confinement}} = 22.4\text{-}28 \text{ MPa}$) et à la température optimale de carbonatation (*i.e.* 185°C d'après O'Connor et al. (2004)) pour différentes pCO₂: 0.1 MPa (exp. 1), 1 MPa (exp. 2) et 10 MPa (exp. 3).

Dans cette première série d'expérience, nous avons fait le choix d'utiliser un fluide à l'équilibre avec les systèmes basiques et ultrabasiques et, par conséquent, caractéristique de l'eau naturellement présente dans ces aquifères. C'est pourquoi nous avons utilisé une eau minérale Volvic® (avec un pH de 7 à 25°C) considérée comme étant à l'équilibre avec l'olivine (et les systèmes ultrabasiques en général) et dont la composition chimique est proche des fluides naturellement présents dans ces réservoirs (voir par exemple, Cipolli et al., 2004 et

tableau Annexe A5). Les modélisations numériques réalisées sous PhreeqC v3.1 (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013) montrent que son pH initial de 7 peut diminuer jusqu'à 4.48, 3.85 et 3.37 (à T= 185°C) pour les différentes pCO₂ choisies dans les expériences soit respectivement 0.1 MPa (exp. 1), 1 MPa (exp. 2) et 10 MPa (exp. 3)

D'autres simulations numériques de l'indice de saturation de l'olivine ainsi que les minéraux secondaires formés aux cours des expériences (silice amorphe, protoserpentine de type chrysotile, calcite, magnésite et sidérite) ont été réalisés sous PhreeqC v3.1 (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013). J'ai simulé trois scénarios (correspondant aux différentes pCO₂ utilisées dans les expériences) pour deux modèles : l'un comprenant uniquement de l'eau Volvic® ; l'autre comprenant de l'eau Volvic® à l'équilibre avec la forstérite (Figure 3.1).

Dans le premier modèle (eau Volvic® non équilibrée avec la forstérite) et à la température de 185°C (correspondant à nos conditions expérimentales), le système montre un indice de saturation négatif pour l'ensemble des phases secondaires néoformées dans les échantillons aussi bien avec une pCO₂ de 0.1, 1 ou 10 MPa. Cela signifie que le système « eau Volvic®-CO₂ » n'est pas capable « à lui seul » de précipiter ces phases secondaires (quel que soit la pCO₂ injectée dans la roche). Il aura nécessairement besoin de dissoudre l'olivine (si celle-ci est présente dans le système) pour libérer des cations métalliques dans le fluide (Mg, Fe et Si) et favoriser ainsi la précipitation de carbonates dans le système. Les résultats obtenus avec ce premier modèle nous indiquent que ces réactions de dissolution-précipitation devraient normalement se produire avec une pCO₂ de 0.1-10 MPa ; puisque l'indice de saturation de la forstérite est négatif à la température de 185°C dans les trois scénarios. Cette supposition se confirme dans le modèle de l'eau Volvic® à l'équilibre avec la forstérite, puisque l'indice de saturation de l'ensemble des phases secondaires néoformées dans l'échantillon (sauf la sidérite) est positif à la température de 185°C.

Ces observations faites pour les deux modèles à la température expérimentale de 185°C sont aussi observés à des températures inférieures (jusqu'à 50°C), plus proches des conditions attendues lors d'un stockage industriel du CO₂ ; comme à Hellisheiði en Islande (Alfredsson et al., 2013). Les résultats du modèle de l'eau Volvic® à l'équilibre avec l'olivine nous montrent même que l'indice de saturation de certaines phases comme la protoserpentine, la magnésite, la calcite et la silice amorphe augmente lorsque la température diminue jusqu'à

50°C. Donc, même si les expériences sont réalisées à la température de 185°C (pour favoriser une carbonatation optimale du CO₂ dans le système, d'après Gerdemann et al. (2007)), les résultats obtenus ici seront extrapolables et applicables aux sites pilotes d'injection de CO₂ dans des aquifères (ultra-)basiques. Les résultats de l'étude sont décrits dans le papier présenté ci-après en cours de préparation pour *International Journal of Greenhouse Gas Control*.

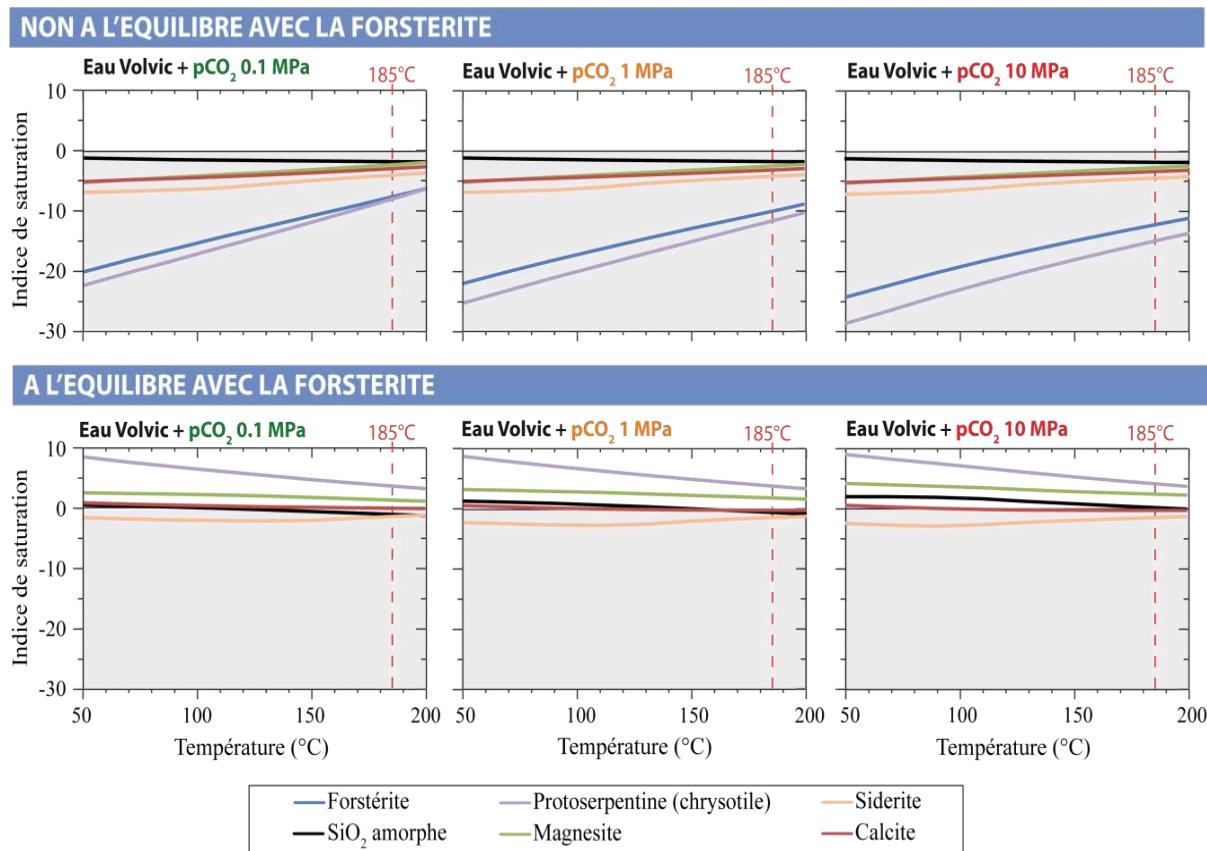


Figure 3.1. Simulation numérique de l'indice de saturation des minéraux primaires et secondaires observés dans nos échantillons (forstérite, silice amorphe, protoserpentine de type chrysotile, magnésite, sidérite et calcite) entre 50°C et 200°C en considérant deux modèles : le premier contenant uniquement de l'eau Volvic® et le second contenant de l'eau Volvic® à l'équilibre avec la forstérite. Les calculs ont été réalisés sous PhreeqC (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013) en considérant les différentes pCO₂ utilisées dans les expériences : 0.1 MPa (exp. 1), 1 MPa (exp. 2) et 10 MPa (exp. 3). Un indice de saturation positif indique la précipitation d'un minéral (zone blanche). Un indice de saturation négatif, sa dissolution (zone grisée).

2. “Control of pCO₂ on reaction paths in percolated ultramafic systems: an experimental study”

Steve Peuble^{1,*}, Marguerite Godard¹, Philippe Gouze¹, Richard Leprovost¹, Chantal Douchet¹

¹*Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, CNRS, Place Eugène Bataillon cc060, F-34095 Montpellier Cedex 5, France*

**Corresponding author.*

Steve Peuble

Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2, cc060

Place Eugène Bataillon

34 095 Montpellier

FRANCE

Tel office: + 33 (0)467 14 39 44

Email: steve.peuble@gm.univ-montp2.fr

In preparation for International Journal of Greenhouse Gas Control.

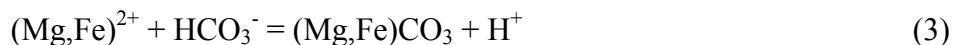
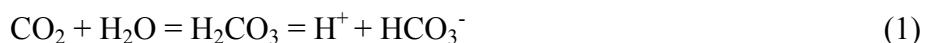
Abstract

The mineral sequestration of CO₂ in ultramafic aquifers is a promising way for stemming the increase in atmospheric CO₂ concentrations. In nature, it occurs from a complex series of fluid-rock interactions that may in turn change the flow paths and the storage capacity of the reservoir. To better characterize the coupling reactive-transport processes during the mineralization of CO₂, a series of three percolation experiments was performed on cylindrical aggregates of olivine under *in situ* P-T conditions (P_{tot} = 20-25 MPa; T = 185°C). The impact of CO₂ concentration on olivine alteration processes was also experimented using three different partial pressure of CO₂ (pCO₂) for the three experiments: pCO₂ = 0.1 MPa in experiment 1, pCO₂ = 1 MPa in experiment 2 and pCO₂ = 10 MPa in experiment 3. Results have shown different chemical reactions in the system depending on the pCO₂ injected into the rock. The low pCO₂ experiments (pCO₂ = 0.1-1 MPa) observed the precipitation of a poorly crystallized Fe-rich serpentine associated with Ca-Fe rich carbonates (*e.g.* calcite, siderite). However, the high pCO₂ experiment (pCO₂ = 10 MPa) revealed an intense dissolution of olivine, marked by the development of abundant etch-pits and Si-rich filaments. Here, no Ca-Fe carbonates precipitated but a well-developed matrix of magnesite around the olivine grains. The three percolation experiments resulted in a sharp decrease in rock permeability (more than two orders of magnitude) that is not induced by the precipitation of carbonates but other secondary phases in the aggregates: the protoserpentine in the experiments 1 and 2; and the Si-filaments in experiment 3. This study also revealed the carbon formation from the reduction of CO₂ in the inlet zone of the three percolated samples. This suggests an additional potential for CO₂ sequestration but also a possible production of hydrogen and/or hydrocarbons economically valuable for the mineral sequestration of CO₂ in ultramafic aquifers.

1. Introduction

Recently, the geological sequestration of carbon dioxide (CO_2) is raising an increasing interest for mitigating CO_2 emissions to the atmosphere and its consequent adverse effects of climate change (IPCC, 2007). Various options have been considered for the storage of CO_2 in geological reservoirs of the Earth such as deep saline aquifers and oil or gas depleted reservoirs (IPCC, 2005). But the use of such conventional reservoirs raises the issue of the long-term sustainability and safety of the storage, with potential CO_2 leakage along the caprock and/or drilling structures (IPCC, 2007; Kharaka et al., 2000; Kharaka et al., 2009). An alternative approach has been therefore proposed since the early 1990s and consisting of fixing CO_2 in mineral form (*e.g.* carbonates) within mafic and ultramafic rocks (*e.g.* basalts and peridotites) through geochemical processes of carbonation (or mineralization) (Bachu et al., 1994; Seifritz, 1990). Two pilot sites of CO_2 mineralization are currently operating in basaltic aquifers: Hellisheiði in Iceland (Gislason et al., 2010) and the Columbia River in the USA (McGrail et al., 2006).

In nature, the mineralization of CO_2 has been widely described in ultramafic rocks, especially (*i*) within the present-day oceanic crust on the subseafloor (*e.g.* Ludwig et al., 2006), or (*ii*) within past oceanic crust when exposed on land (Matter and Kelemen, 2009). It results in a series of geochemical processes with possible feedbacks effects on the flow paths and the hydrodynamic properties of the host rock (Alt and Teagle, 1999; Bach et al., 2004; Jun et al., 2013; Oelkers et al., 2008). First, the CO_2 needs to dissociate in water to produce H^+ protons and bicarbonates ions (HCO_3^-) under neutral pH conditions (see equation 1). Then, H^+ ions dissolve basic silicate minerals such as olivine ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$; see equation 2) while HCO_3^- ones form carbonates (*e.g.* $(\text{Mg},\text{Fe})\text{CO}_3$) with the divalent cations provided by silicates (*e.g.* Mg^{2+} , Fe^{2+} ; see equation 3).



For fifteen years, a great research work has been undertaken to improve the understanding of all the geochemical processes involved in the mineralization of CO_2 (see the review of Kelemen et al. (2011)). The most experimented mineral is olivine because of its high reactivity, its geological relevance and its relatively simple composition (Awad et al., 2000; Chen and Brantley, 2000; Daval et al., 2011; Giammar et al., 2005; Hänchen et al., 2006;

Lasaga, 1984; Liu et al., 2006; Oelkers, 2001; Rosso and Rimstidt, 2000; Wogelius and Walther, 1990). The carbonation of olivine has been demonstrated as being controlled by several physico-chemical parameters such as temperature (Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2001; O'Connor et al., 2004), cationic fluids composition (*e.g.* Andreani et al., 2013) and reactive surface areas (Bearat et al., 2006; Chizmeshya et al., 2007; Daval et al., 2011; Giammar et al., 2005; King et al., 2010; Pokrovsky and Schott, 2000; Tisserand and Hellman, 2008). But one of the key parameter in the carbonation of olivine was found to be the partial pressure of CO₂ (pCO₂) controlling both the dissolution of olivine (Hänchen et al., 2006) and the precipitation of carbonates (Hänchen et al., 2008). At 120°C and pH < 5, the dissolution rate of olivine is two times higher with a pCO₂ of 10 MPa than without CO₂ for the same pH conditions (Hänchen et al., 2006). Similarly, Hänchen et al. (2008) demonstrated that the crystallization of magnesium carbonates (*e.g.* magnesite), which are most likely to occur in the presence of olivine, is inhibited by a low pCO₂ (*e.g.* 0.3 MPa). Indeed, magnesite is only formed after the dehydration of hydrated Mg-carbonates (*e.g.* nesquehonite, hydromagnesite) within 5-15 hours of experiments at 120°C and a pCO₂ of 0.3 MPa, while it directly precipitates at a pCO₂ of 10 MPa under the same temperature conditions (Hänchen et al., 2008).

But if the pCO₂ seems to increase both the rates of olivine dissolution and carbonates precipitation, its impact on the overall carbonation processes of olivine remains little known, partly because the experiments mentioned above are conducted in closed vessel systems and with chemical equilibrium conditions determined by high fluid/rock ratios. Yet the *in situ* mineralization of CO₂ in natural ultramafic aquifers occurs in open systems and with low fluid/rock ratios due to low rock porosities (~1 % of porosity for Oman fractured peridotite; (Kelemen et al., 2011)). The differences between closed vessel systems and natural ultramafic aquifers result in large variations in olivine carbonation processes. Reaction path models predicted that different chemical reactions may occur in peridotite based on an open or a closed system (Paukert et al., 2012). These authors observed an abundant precipitation of carbonates, chrysotile and magnetite in an open system but rather the formation of hydrated phases (*e.g.* chrysotile, brucite) and magnetite in a closed system.

Furthermore, the injection of CO₂-rich fluid in porous aquifers involves fluid transport mechanisms that cannot be experimented in closed vessel systems. Yet the transport of fluid may govern the overall rate of olivine carbonation by controlling the rate of reactants supplied to the reactive sites. This implies a local competition between chemical reactions and fluid

transport so that CO₂ mineralization processes must be fast relative to the flow to be achieved effectively. Fluid transport also controls fluid renewal and local chemical equilibrium conditions involving high variations in the nature and rate of fluid-rock interactions within the ultramafic system (Jun et al., 2013). Andreani et al. (2009) observed a strong dissolution of olivine along the main flow paths of dunite aggregates, facilitating high disequilibrium conditions while carbonates preferentially precipitated in dead-end zones, where cationic supersaturation conditions are favored. This suggests strong local and temporal variations in the rate and efficiency of *in situ* mineralization of CO₂ based on local hydrodynamic properties, pores geometry (*e.g.* size, shape and connectivity of the pores) and/or the distance of fluid-rock interactions from the injection well. Finally, thermodynamic calculations indicated possible negative feedbacks effects of olivine alteration reactions on the storage capacity and the permeability of the reservoir due to a significant increase in the solid rock volume of 33 % (serpentinization) to 44 % (carbonation) (Kelemen et al., 2011). This could cause reactive cracking that would open new fractures and could help maintaining constant permeability and porosity in the host rock (Kelemen and Hirth, 2012; Rudge et al., 2010). But other studies have also revealed that olivine alteration processes may result in a strong decrease of rock permeability preventing the further injection of CO₂ (Peuble et al., submitted).

To better characterize the coupled transport-reactive processes and their feedback effects on flow paths and reservoirs rock properties, three reactive percolation experiments were conducted on cylindrical aggregates of olivine using the ICARE Lab flow through system (Geosciences Montpellier). The impact of CO₂ concentration on olivine alteration processes was also investigated by means of three different pCO₂ for the three experiments: 0.1 MPa (exp.1), 1 MPa (exp.2) and 10 MPa (exp.3). Experiments were performed on a flow-through system well constrained to a geochemical and a hydrodynamic point view. A large range of geochemical and spectroscopic methods have been used to characterize the fluid-rock interactions.

2. Methodology

2.1. Sample preparation

The experiments were conducted on cylindrical cores (6.35 mm diameter x 16 mm length) of sintered San Carlos olivine (Arizona, USA). The a millimeter to plurimillimeter grains of

olivine were first sorted under binocular microscope before being crushed and sieved to recover the 100-150 µm sized fraction. This fraction was then cleaned ultrasonically for 10 min in diluted hydrochloric acid (~2 % HCl) and rinsed in MilliQ water for 15 min. Cleaning procedure was repeated three times to make sure that the starting material was free of carbonates. The cleaned powder was then dried 12 hours at 110°C. Next, the olivine powder was pressed at 5 MPa and ambient temperature in stainless steel capsules for sintering the olivine grains at 1180°C and a confining pressure of 150 MPa using a gas medium high-pressure and high-temperature vessel (Geosciences Montpellier; (Paterson, 1990)). This yielded three olivine aggregates of controlled porosity ranging between 10.57 and 11.30 % based on porosity measurements made with the triple weight method (see table 1; (Dullien, 1979)). The composition of the olivine powder is listed in table 2 and corresponds to that of forsterite Fo₉₀ (Mg_{1.80}Fe_{0.19}Ni_{0.01}SiO₄) as expected for San Carlos olivine (Frey and Prinz, 1978).

2.2. Experimental setup

The percolation experiments were performed on the ICARE Lab CO₂ sequestration evaluation flow system ICARE-3 that allows injection of fluids (liquid, supercritical or biphasic) through permeable rocks sample over the range of temperature and pressure conditions expected in geological reservoirs targeted for CO₂ geological storage and in shallow hydrothermal systems ($T = 50^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ and $P = 0.5 - 40 \text{ MPa}$). ICARE-3 allows exploring mass transfer processes from kinetic-controlled to transport-controlled conditions for rock displaying permeability values ranging from 10^{-20} to 10^{-13} m^2 .

ICARE-3 rig (Figure 1) includes (i) a fluid injection system comprising three computer controlled motorized dual-piston pumps programmed to achieve both the mixing of the water and the CO₂ and the pumping of the mixture through the sample at constant flow rate, (ii) a heated sample-holder maintaining the rock sample at given confinement pressure using a motorized piston pump, (iii) a back pressure controller equipment composed by a motorized piston pump coupled with a large volume pneumatic dumper and (iv) an automatic sampling system allowing to sample up to 3 mL of fluid directly from the sample outlet. The motorized piston pumps parts in contact with the fluid are made in Hastelloy C22 and equipped with displacement encoders allowing an accurate control of the flow injection rate; fluctuations are less than 0.1 % of the flow injection rate. Continuous flow rate ranging from 3.4×10^{-3} to 10^2

mL.h^{-1} ($9.5 \times 10^{-13} - 2.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) can be operated. The functioning of the pumps and the circuit valves are regulated using a LabView® program. Both axial and radial confining pressures are applied to the rock sample installed in a Teflon sleeve. The confinement pressure was forced at a value of 112 % of the inlet pressure at all stages of the experiment (*i.e.* from the loading to the unloading of the circuit pressure) in order to minimize deviatoric stresses. The inlet water is withdrawn by the pumps from the ICARE Lab Fluid Preconditioner that allows using degased water in order to reproduce anoxic conditions. This device consists in a 5 L reservoir equipped with a free piston allowing first the degassing of the water and then the pre-pressurization of the water (at 0.7 MPa).

The difference of fluid pressure upstream and downstream of the sample, ΔP (in Pa), is monitored during the experiments using a differential pressure sensor (Rosemount 3051 with an accuracy of 0.003 MPa) coupled with two high resolution pressure sensors (Keller PA-33x with an accuracy of 0.035 MPa). Assuming laminar flow conditions, the permeability of the sample k (in m^2) was calculated using Darcy's law:

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{S \cdot \Delta P} \quad (4)$$

where Q denotes the flow rate ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), L and S is the length (m) and section area (m^2) of the sample respectively and μ is the dynamic fluid viscosity, *i.e.* $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$ for pure water at 185°C (Mao and Duan, 2009).

Three percolation experiments were conducted at different partial pressures of CO_2 ($p\text{CO}_2$): $p\text{CO}_2 = 0.1 \text{ MPa}$ in experiment 1; $p\text{CO}_2 = 1 \text{ MPa}$ in experiment 2 and $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$ in experiment 3 (see table 1). Experiments were carried out under *in situ* pressures conditions and at the optimal temperature for olivine carbonation (*i.e.* 185°C after Gerdemann et al., 2007). The inlet fluid is a Volvic® mineral water ($\text{pH} \sim 7$ à 25°C) injected through the core samples at a constant flow rate of 0.5 mL.h^{-1} . Under the experimental P-T conditions, the pH of the inlet fluid mixed with CO_2 is 4.48 (exp. 1), 3.85 (exp. 2) and 3.37 (exp. 3) according to the numerical simulations made with the PhreeqC geochemical code (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013).

2.3. Fluid chemistry

The fluid composition in major elements (Si, Mg, Fe and Ca in ppm) was measured on an Agilent 7700x Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) installed at Geosciences Montpellier (France). Results are reported in Table A1 in the Supplementary

Materials. All elements have a measured reproducibility better than 5 %. Analyses were done after a dilution of 2 in acidified MilliQ water (2% HNO₃). The SLRS-5 standard certifies the precision and accuracy of measurements showing good agreement with the expected values (Yeghicheyan et al., 2013). Indium (1 ppb) was also used as an internal standard during analyses.

2.4. Characterization of initial and newly formed phases

The chemical composition and mineralogy of the fresh and reacted samples were characterized using various spectroscopic and geochemical methods.

The composition of the fresh olivine powder was analyzed by X-ray fluorescence at Geolabs (Canada; Table 2).

The magnetic susceptibility of the fresh and reacted core samples was measured on a Bartington MS2 meter susceptibility system operating at 0.565 kHz for values ranging between 1×10^{-8} and $9999 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ (Geosciences Montpellier).

After magnetic susceptibility measurements, reacted core samples were cut in their lengthwise (*i.e.* parallel to the main direction of fluid percolation) and separated into two semi-cylindrical sections.

The first semi-cylindrical section was crushed for Mössbauer and total carbon analyses.

Mössbauer analyses were recorded on ~200 mg of finely ground powder in the constant acceleration mode and at room temperature. ⁵⁷Fe Mössbauer spectra were obtained with a source of ⁵⁷Co in rhodium metal. The spectrometer was operated with a triangular velocity waveform. NaI scintillation detector was used for the detection of the gamma rays. Spectra were fitted with appropriate combination of Lorentzian lines using home-made software. In this way, spectral parameters such as the isomer shift (IS), the electric quadrupole splitting (QS), the full linewidth at half maximum (LW) and the relative resonance areas (A) of the different components of the absorption patterns were determined. Note that the magnetic hyperfine field H is absent in the case of these samples confirming the paramagnetic character of the involved phases.

Total carbon analyses were achieved using the step-heating experiments (Javoy and Pineau, 1991; Pineau and Javoy, 1994) at the IPGP Laboratory (Paris, France). First, the ~100 mg powdered sample was loaded in a quartz tube connected to a vacuum line. The powder was

then degassed one night at room temperature. Then, a vertical cylindrical furnace (with temperature stability of $\pm 1\text{--}2^\circ\text{C}$) was used to heat progressively the sample during 1 hour at 100°C to eliminate surface contaminants (*e.g.* water and other adsorbed compounds). Fourth, the powder was heated 1 hour at 700°C and 1 hour at 1100°C to extract the carbon trapped in the respective form of carbonates and of reduced carbon. Heating is made under oxygen atmosphere raised up to 400 Pa after 30 minutes of reaction. Finally, liquid nitrogen was used to cryogenically separate and collect gaseous CO_2 and H_2O . The amount of CO_2 was quantified using a Toepler pressure gauge with a precision better than 5%. The mean blank values are 0.05 %.

The second semi-cylindrical sections of each percolated core samples were polished for microscopic and spectroscopic analyses. Backscattered (BSE) and secondary electron (SE) images were collected using a FEI Quanta FEG 200 Scanning Electron Microscope operating with an acceleration voltage of 15 kV and an ambient pressure of 0.67 torr (University Montpellier 2, France).

The newly formed minerals were identified on a LabRAM ARAMIS IR2 confocal micro-Raman spectrometer equipped with a CCD detector (Charles Gerhardt Institute, Montpellier, France). Analyses were performed with a 473 nm radiation from a diode laser generating less than 20 mW. Spectra resolution was $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

The composition of the initial and newly formed minerals was measured using a CAMECA SX 100 Electron Probe Microanalyser (Geosciences Montpellier) equipped with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers (WDS). Samples were C-coated before analyses. Measurements were done with 20 kV accelerating potential and 10 nA beam current. Results are summarized in Table 2.

3. Experimental results

3.1. Permeability

The three percolation experiments resulted in a strong decrease of rock permeability down to $6.7(\pm 0.5) \times 10^{-17} \text{ m}^2$ (exp.1), $2.0(\pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ m}^2$ (exp.2) and $5.4(\pm 0.4) \times 10^{-18} \text{ m}^2$ (exp.3) after 3.8, 6.5 and 13.9 days of injection, respectively (see Figure 2). Initially, cores sample have similar permeability ranging between $1.5(\pm 0.1) \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (sample SC8; exp.2) and $4.5(\pm 0.4) \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (sample SC4; exp. 3; see Table 2). Yet the rate of permeability decrease varies greatly between the experiments.

In the first experiment, the decreasing permeability rate was low for the first \sim 1.5 days of injection ($dk/dt \sim 3.37 \times 10^{-16} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$). It greatly increased until $t \sim 1.8$ days ($dk/dt \sim 3.15 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$), declined again for one day ($dk/dt \sim 9.21 \times 10^{-17} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$) and finally stabilized at $dk/dt \sim 6.63 \times 10^{-18} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$ until the end of injection.

In the second experiment, the rate at which permeability reduced was also low in the beginning of injection ($dk/dt \sim 6.47 \times 10^{-16} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$) before increasing to $t \sim 1.2$ days ($dk/dt \sim 1.67 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$) and declining again until $t \sim 2.3$ days ($dk/dt \sim 7.15 \times 10^{-17} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$). Then, it increased sharply to $t \sim 2.5$ days ($dk/dt \sim 4.78 \times 10^{-16} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$) and ultimately diminished with an almost linear slope of $\sim 7.27 \times 10^{-18} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$.

The third experiment is characterized by an almost constant decrease in permeability until $t \sim 5.5$ days ($dk/dt \sim 3.62 \times 10^{-16} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$). After a short dropping period of two days ($dk/dt \sim 1.05 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$), the permeability then decreased linearly back to the end of the experiment at $\sim 3.39 \times 10^{-17} \text{ m}^2.\text{day}^{-1}$.

3.2. Fluid chemistry

The three experiments are marked by significant changes in the composition of the outlet fluids from that of the inlet fluid reflecting strong fluid-rock interactions within the ultramafic system (fig. 3). First, all the outlet fluids display high enrichments in the three major components of olivine: silicium (Si), magnesium (Mg) and iron (Fe), thus revealing a strong dissolution of olivine during the experiments. In parallel, the outlet fluids are (or become all) calcium-depleted indicating some Ca-trapping in the three percolated aggregates through the precipitation of Ca-bearing mineral(s). However, the amount of divalent cations released or trapped by the ultramafic system varies between the experiments revealing a possible control of pCO_2 on the nature and/or the rate of chemical reactions involving these elements.

The 1st experiment shows a nearly constant release of silicium (ranging between ~ 43.70 and ~ 62.04 ppm) and magnesium (between ~ 13.47 and ~ 14.78 ppm) all long the injection. It is also characterized by a slightly ascending release of iron from ~ 0.17 to ~ 0.70 ppm. But the amount of Mg-Fe released in the outlet fluids remains low compared to the Si outlet concentrations ($\text{Mg/Si} \sim 0.32$; $\text{Fe/Si} \sim 0.004$ on average in the outlet fluids) and to the olivine stoichiometry ($\text{Mg/Si} \sim 1.80$; $\text{Fe/Si} \sim 0.19$). This indicates that part of magnesium and iron released during olivine dissolution remains sequestered in sample SC10 during the

experiment. The same applies to the calcium showing depleted outlet concentrations from the second day of injection (*e.g.* between ~10.20 and ~12.64 ppm).

The 2nd experiment is marked by higher Si outlet concentrations (*e.g.* between ~106.59 and ~260.69 ppm) as in the 1st one, thus reflecting greater dissolution of olivine in sample SC8 (exp. 2) than in sample SC10 (exp. 1). In experiment 2, silicium is also characterized by four peaks of concentrations at t ~0.53, ~3.47, ~5.60 and ~6.14 days of injection, corresponding to ~153.6, ~194.3, ~211.6 and ~260.7 ppm, respectively. The four Si peaks have been observed at the same time as permeability changed during this experiment suggesting a possible correlation between the olivine dissolution and the hydrodynamic rock properties. Variations in the outlet fluids concentrations of silicium are not correlated with those of magnesium and iron. The Mg concentrations stabilized at ~24.45 ppm after a linear growing period of two days. The Fe concentrations reached two plateaus: a first one at ~0.27 ppm and a second one at ~0.48 ppm from the 5th day of injection. The differences between Si and Mg-Fe concentrations show that Mg and Fe were affected by other chemical reactions than only the dissolution of olivine during the experiments. The Mg-Fe outlet concentrations are relatively low compared to the Si ones and the olivine composition, which demonstrates some trapping of Mg-Fe in sample SC8 as in sample SC10. The Mg-Fe trapping is more efficient in this experiment than in the first one due to the lower Mg/Si and Fe/Si ratios observed in the outlet fluids of experiment 2 (Mg/Si ~0.16; Fe/Si ~0.001). Sample SC8 is also marked by a more efficient sequestration of calcium than sample SC10 from the lower Ca outlet concentrations ranging between ~9.10 and ~12.16 ppm in experiment 2.

In the 3rd experiment, the Si outlet concentrations are higher than in experiment 1 but lower than in experiment 2. Experiment 3 is therefore marked by a greater dissolution of olivine as experiment 1 but a lower dissolution of olivine and/or a precipitation of Si-bearing mineral(s) as experiment 2. Changes in the silicium outlet concentrations of experiment 3 are also different to those of the first two experiments. Si concentrations display two linear increasing periods followed by two plateaus at ~80.96 ppm (until the 6th day of injection) and ~94.28 ppm (to the end of injection). Plateaus switching is when the permeability varied during the experiment, attesting to possible relationships between the chemical reactions involving silicium (*e.g.* dissolution of olivine and/or precipitation of Si-rich phases) and the host rock hydrodynamic properties, as in the 2nd experiment. As in experiments 1 and 2, the low Mg/Si (~0.63) and Fe/Si (~0.0002) ratios measured in the outlet fluids of experiment 3 point out

some Mg and Fe trapping within the rock through Mg-Fe rich phase(s) precipitation. The Mg-Fe trapping is associated with an efficient sequestration of Ca based on the lowest Ca outlet concentrations of experiment 3 (*e.g.* between ~3.71 ppm and ~10.46 ppm). After reaching one or more peaks in the first five days of injection, the outlet concentrations of Mg, Fe and Ca became stable like those of Si. This indicates that the system involving the dissolution of olivine and the precipitation of Mg-Fe-Ca bearing mineral(s) tended toward a steady state from the second part of experiment 3 which has already been observed for Mg in the first two experiments, but not for the other cations.

3.3. Characterization of the reacted samples

Optical and SEM observations showed that the three rock samples remain mainly composed of olivine after the percolation experiments. But the initial translucent-green crystals of olivine have a red-brown color in the percolated aggregates. The red-brown color is particularly pronounced in the 3rd experiment: it represents an area of few mm² in experiment 1, of three-quarters of the sample surface in experiment 2, and of the total sample surface in experiment 3 (see Figure 4). The red-brown crystals of olivine might suggest an oxidation of iron during fluids injection, but no iron oxide was found in the reacted samples from SEM observations. Furthermore, samples magnetic susceptibility did not change before and after the percolation experiments, which means that there was no significant precipitation of magnetite in the ultramafic rock during fluids injection (see Table 1). Finally, and most importantly, Mössbauer analyses did not identify any Fe³⁺ impurities in the bulk reacted powders (in the limit of 1-2%; see Figure 5 and Table A2). Indeed, all Mössbauer spectra have been fitted using 2 doublets (component 1 for M1 site and component 2 for M2 site), both having the parameters of high spin Fe²⁺ occupying octahedral sites in the olivine crystals. The isomer shifts and the quadrupole splitting are similar to the reported values for olivine (Dyar et al., 2006). The only differences between these samples are the line widths and the relative fractions of component 1 and 2 that should be due to treatment. Thus, all these observations and analyses suggest that the red-brown color is related to the alteration of olivine to iddingsite associated with the formation of red-brown iron hydroxides (*e.g.* goethite-type mineral); as previously observed in natural systems under low temperature conditions (Baker and Haggerty, 1967; Decker and Gilbert, 1978).

In addition to the red interaction front, SEM analyses observed the presence of black microparticles forming aggregates of several tens of microns, and specifically located in the inlet zone of the percolated rocks (*i.e.* at the samples extremity where the fluid entered the rock; fig. 4 and 6). These black microparticles have been identified as carbon from the D and G bands measured on Raman spectra, at respective values of 1310 and 1560 cm⁻¹ (*e.g.* Galvez et al. (2013)). These carbon grains have a turbostratic structure according to the symmetry of their G band on Raman spectra (Beyssac et al., 2003).

Along the percolated samples (> 5 mm), carbon deposits are then gradually replaced by various mineral(s) depending on the experiments (Figure 7 and Table 2). In the low pCO₂ experiments (*e.g.* pCO₂ of 0.1 to 1 MPa), most of the pores contain a poorly crystallized phase locally forming sheets perpendicular to the olivine surface (Fig. 7a-c). It is highly hydrated after its rapid destabilization under the electron beam and has a composition close to a Fe-rich serpentinite ($Mg_{2.74}Fe_{0.33}Ni_{0.01}Si_{1.92}O_5(OH)_4$) with a characteristic Mg/Si ratio of ~1.5. It was therefore identified as a Fe-rich protoserpentine formed after the hydration of olivine. The Fe-rich protoserpentine is associated with few micrograins of silica (Fig. 7c). Samples SC10 and SC8 also contain micrograins of carbonates identified as calcite ($Ca_{0.95}Mg_{0.03}Fe_{0.02}CO_3$) and siderite ($Fe_{0.95}Mg_{0.04}Ca_{0.01}CO_3$; Table 2 and Fig. 7d).

The Fe-rich protoserpentine and the Ca-Fe carbonates were not observed in the 3rd experiment performed with a pCO₂ of 10 MPa. Instead, we recognized magnesite type carbonate ($Mg_{0.91}Ca_{0.07}Fe_{0.02}CO_3$) forming a well-developed matrix of several tens of microns around the olivine grains (Figures 7e-f and Table 2). Large alteration features were also observed in sample SC4. They cover a portion of the olivine surfaces with different sizes and shapes depending on the pores geometry (Fig. 7g-h). The first alteration figures form conical-shaped etch-pits with elongation axes perpendicular to the olivine surface and maximum length of 1 μm . They are located on the olivine grains or in the olivine microcracks as they are symmetrically disposed on either side of the crack (Fig. 7h). The crack center is filled with a micrometric and straight filament of amorphous silica spaced a few microns from the etch-pits termination. The other alteration features are Si-curled filaments of tens μm in length and specifically developed perpendicular to the olivine surface in the larger pores of sample SC4 (pore size of 10-50 μm ; Fig. 7g).

Total carbon analyses indicate that the trapping of CO₂ is 1.8 to 5 times greater in the high pCO₂ experiment than in the lower ones (see Table 3). In detail, the percentage of CO₂ trapped as carbonates is 4.1 to 13.1 times higher in the 3rd experiment than in the first two. Conversely, the amount of CO₂ sequestered as reduced carbon is on average 0.2 times lower in experiment 3 than in the first two experiments. Thus, if only 40 % of CO₂ is stored in the form of carbonates in the low pCO₂ experiments, more than 97 % of carbon dioxide is sequestered as carbonates in the high pCO₂ one (see Table 3). These results suggest significant variations in the mechanisms of CO₂ sequestration depending on the CO₂ partial pressure injected into the rock.

4. Discussion

4.1. Mass balance calculations

Geochemical and spectroscopic analyses revealed the high reactivity of olivine percolated by CO₂-rich fluids. All the outlet fluids sampled during the percolation experiments are enriched in silicium but depleted in calcium compared to the inlet solution (Fig. 3). They are also depleted in magnesium and iron relative to the release of silicium in the outlet fluids and to the olivine stoichiometry. Changes in Si-Ca-Mg-Fe concentrations between the inlet and the outlet fluids indicate that several chemical reactions occurred within the ultramafic aggregates during CO₂-rich fluids injection. Some of these reactions involved the dissolution of olivine (leading to a Si loss by the rock samples); others involved the precipitation of Ca-Mg-Fe bearing phase(s) in the system. But SEM observations showed that the nature and efficiency of these chemical reactions depend on the partial pressure of CO₂ injected in the samples (see Figures 3, 4 and 7). The low pCO₂ experiments (pCO₂ = 0.1 – 1 MPa) are characterized by the precipitation of Fe-rich protoserpentine, Fe-Ca carbonates (*e.g.* siderite and calcite) and Si micrograins while the high pCO₂ one (pCO₂ = 10 MPa) showed the formation of a large matrix of magnesite associated with various Si-rich filaments.

Knowing the chemical composition of the inlet and outlet fluids but also that of the initial and product minerals, the progress of chemical reactions was determined by mass balance. The mass of the dissolved and precipitated minerals were calculated using the Si, Ca, Mg and Fe breakthrough curves. The total mass of dissolved olivine $m_{diss. olivine}$ (in g) was estimated from the Si inlet ([Si]_{in} in mol.L⁻¹) and Si outlet ([Si]_{out} in mol.L⁻¹) concentrations:

$$m_{diss. olivine} = \frac{\int_0^t ([Si]_{out}(t) - [Si]_{in}) \cdot Q(t) \cdot dt}{xSi_{ol}} \cdot M_{ol} \quad (6)$$

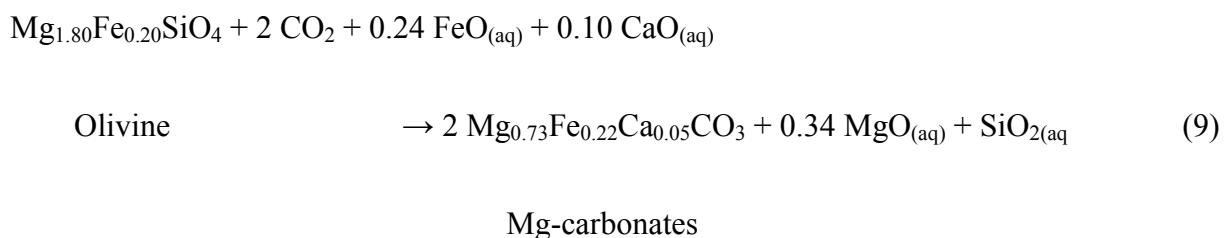
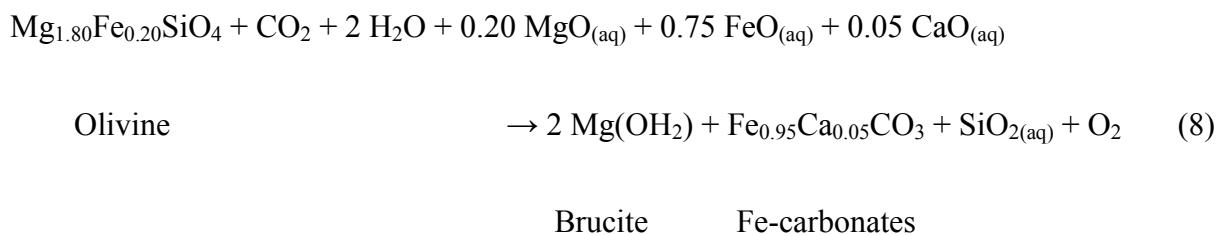
xSi_{ol} corresponds to the proportion of silicium in olivine and M_{ol} the mass number of olivine (in g.mol⁻¹). The total mass of dissolved olivine integrated over the whole experiment was: 11.33 mg (exp.1), 60.67 mg (exp. 2) and 60.45 mg (exp. 3). It corresponds to a dissolved olivine percentage of 0.66, 3.54 and 4.55 % for the experiments 1, 2 and 3, respectively (Fig. 8 and Table 4). The total mass of precipitated carbonates was calculated assuming two-end member compositions for the secondary products according to SEM observations. First, the mass of carbonates was calculated assuming that only the Ca and Fe contributed to the precipitation of carbonates in the system (*e.g.* calcite, siderite): the Mg is incorporated in the hydrated secondary phases such as brucite, a precursor mineral of serpentine (*e.g.* Ulmer and Trommsdorff, 1999). This is the low carbonation scenario that is more consistent with the low pCO₂ experiments (see Figures 7a-d). A second estimate of the carbonates mass was calculated assuming that all the Mg, Ca, and Fe contributed to the precipitation of carbonates in the rock: this is the high carbonation scenario, which is more concordant with the high pCO₂ experiment (see Figures 7e-h). Calcium was supposed to derive only from the inlet fluid while Fe and Mg were assumed to derive both from the inlet fluid and the olivine dissolution. The mass of precipitated carbonates m_{carb} (in g) was assessed by subtracting the concentration of divalent cations (*e.g.* Ca, Fe, Mg) released in the system during the olivine dissolution to that measured in the outlet fluids (see equation 7).

$$m_{carb.} = \frac{\int_0^t |xM_{ol} \cdot ([Si]_{out}(t) - [Si]_{in}) - ([M]_{out}(t) - [M]_{in})| \cdot Q(t) \cdot dt}{xM_{carb.}} \cdot M_{carb.} \quad (7)$$

$[M]_{in}$ and $[M]_{out}$ are the concentrations (in mol.L⁻¹) of divalent metallic cations (M = Ca, Fe, Mg) measured in the inlet fluid and the outlet fluids, respectively. xM_{ol} and $xM_{carb.}$ are the respective proportions of each divalent cation in olivine and carbonates. Note that $xM_{ol} = 0$ for the calculation of calcite mass. $M_{carb.}$ is the mass number of each carbonates: $M_{calcite} = 100.09$ g.mol⁻¹, $M_{siderite} = 115.86$ g.mol⁻¹ and $M_{magnesite} = 84.31$ g.mol⁻¹. The total mass of carbonates ranges between 1.90 mg (low carb. scenario) and 12.97 mg (high carb. scenario) in experiment 1; 9.98 mg (low carb. scenario) and 71.70 mg (high carb. scenario) in experiment 2; 12.23 mg (low carb. scenario) and 55.47 mg (high carb. scenario) in experiment 3. This corresponds to a carbonates percentage of 0.11 - 0.75 % (exp. 1), 0.58 -

4.18 % (exp. 2) and 0.84 - 3.80 % (exp.3) according to the respective low and high carbonation scenarios.

Consequently, the calculated amount of CO₂ trapped as carbonates into the reacted samples was 0.04-0.38 % (exp.1), 0.22-2.09 % (exp.2) and 0.33-1.86 % (exp.3; Table 4). For the 2nd and 3rd experiments, these values are consistent with bulk rock CO₂ analyses (considering the low and high carbonation scenarios, respectively; see Tables 3-4); although slightly lower. Trapping of silicon by precipitation of Si-rich phases (*e.g.* silica grains, protoserpentine and/or Si-filaments) was neglected in the calculations, resulting in an underestimate of the amount of divalent cations released by olivine dissolution and, thus, of CO₂ trapped in the samples. In the 1st experiment, the measured amount of trapped CO₂ is significantly higher compared to measured values (0.32 %; see Table 3); even considering the low carbonation scenario. In sample SC10, carbonates are scarce and heterogeneously distributed within the aggregate: we speculate that they may have been preferentially accumulated during the preparation of the powder, so only the estimates of trapped CO₂ based on mass balance calculations are used hereafter. On this basis, the equations of fluid-rock interactions in the samples can be written by considering two systems: one dominated by hydration (eq. 8; exp. 1-2) and the other dominated by carbonation (eq. 9; exp. 3):



with (aq) referring to species transported by fluids. The carbonation efficiency varies between the two systems, and thus, with the pCO₂ injected into the rock. In the low pCO₂ system (pCO₂ < 1 MPa; exp. 1-2), one mole of carbonates precipitated together with two moles of

brucite for each mole of dissolved olivine. But in the high pCO₂ system (pCO₂ = 10 MPa; exp. 3), two moles of carbonates precipitated per mole of dissolved olivine.

Changes in rock porosity φ_t induced by the dissolution of olivine and the precipitation of carbonates are related by the equation (10).

$$\varphi_t = \varphi_0 + \left(\frac{\int_0^t \Delta V_t \cdot dt}{V_{tot}} \right) \quad (10)$$

φ_0 is the initial samples porosity (in %, Table 1). V_{tot} corresponds to the core samples volume (in mm³). ΔV_t is the variation of rock volume during the experiments and calculated from the both mass balance methods (see equation 11):

$$\Delta V_t = V_{diss. olivine} - V_{carb.} = \frac{m_{diss. olivine}}{\rho_{ol}} - \frac{m_{carb.}}{\rho_{carb.}} \quad (11)$$

ρ_{ol} and $\rho_{carb.}$ are the respective density of olivine and carbonates: $\rho_{ol} = 3.30 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{calcite} = 2.71 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{siderite} = 3.87 \text{ g.cm}^{-3}$ and $\rho_{magnesite} = 2.98 \text{ g.cm}^{-3}$. The calculations indicates that samples porosity varied from 10.96 % to 10.79-10.90 % for experiment 1, from 11.30 % to 10.24-10.86 % for experiment 2 and from 10.57 % to 10.53-11.13 % for experiment 3 (see Table 4). When normalized to the initial samples porosity, this corresponds to a variation of samples porosity of 1 to 0.98-0.99 for experiment 1, of 1 to 0.91-0.96 for experiment 2 and of 1 to 1.00-1.05 for experiment 3 (Fig. 8). These variations are almost insignificant compared to the major drop in permeability measured during the injection (more than 2 orders of magnitude for each experiment; Fig. 2). This suggests that the strong decrease in rock permeability was not induced by the precipitation of carbonates in the system but rather other secondary minerals like the protoserpentine (exp. 1 and 2) and the Si-filaments (exp. 3). Permeability in reacting media is controlled by two main parameters characterizing the rock structure that are the tortuosity and the effective hydraulic radius (Gouze and Luquot, 2011). The protoserpentine and the Si-filaments have sheet-like structure that probably reduced samples permeability by clogging the main flow paths of the rock (Fig. 2 and 7); as previously discussed in the literature (Godard et al., 2013).

The rates of olivine carbonation calculated from the mass balance results are relatively efficient in the three percolation experiments, ranging between $2.04 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ and $6.39 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ for olivine dissolution, $0.34 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ and $7.56 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ for carbonates precipitation (see

Table 4). They are still about 1.5 orders of magnitude lower than the carbonation rates obtained in closed vessels under the same P-T-x conditions (see the review of Kelemen (2011)). These differences suggest an inhibiting effect of fluid transport on the rate and efficiency of *in situ* mineralization of CO₂ that will be discussed in the following section.

4.2. Control of fluid transport and pCO₂ on olivine alteration processes

4.2.1 Dissolution of olivine

All experiments showed a significant dissolution of olivine associated with the precipitation of Si-materials in the pores rock. But the amount, the shape and the localization of Si-rich phases depend on the CO₂ partial pressure injected in the rock. Some studies have previously demonstrated the CO₂ partial pressure effect (through the fluid pH) on the formation of silica deposits during the dissolution of olivine (Daval et al., 2011; Hänchen et al., 2006; Pokrovsky and Schott, 2000; Sissmann et al., 2013). They show the preferential polymerization of a silica layer under low pH conditions as resulting from the exchange of two protons with one Mg atom during olivine dissolution (Pokrovsky and Schott, 2000). The formation of silica coating on the olivine surface under low pH conditions is highly discussed in the literature because it may play a major role on the carbonation of olivine by limiting fluid-rock interactions and consequently the dissolution rate of olivine (Bearat et al., 2006; Casey et al., 1993; Daval et al., 2011; Golubev et al., 2005; Hellmann et al., 2012; King et al., 2010; Pokrovsky and Schott, 2000).

The results of this study are consistent with the mechanisms of olivine dissolution traditionally reported in the literature since they show the preferential polymerization of Si-materials in the experiment performed with the highest pCO₂ (*e.g.* 10 MPa) and therefore the lowest inlet fluid pH (*e.g.* 3.37). However, our results indicate that precipitation of silica is not only controlled by the CO₂ partial pressure (and thus the fluid pH) because different Si-rich phases precipitated in the same sample (SC4) according to their location in the porous media. Indeed, straight Si-microfilaments have been identified in the olivine cracks (Fig. 7h) but large and well-developed Si-curled filaments formed in the larger pores of the sample (Fig. 7g). This means that the development of Si-rich phases is also governed by the hydrodynamic rock properties locally determined by the size, the geometry and the connectivity of the pores. Large and well-developed Si-curled filaments are preferentially

distributed in the larger pores of sample SC4 forming preferential flow paths in the aggregate and moreover characterized by high fluid-rock chemical disequilibrium conditions. In contrast, the Si-microfilaments are typically located in the olivine microcracks, where fluid transport is dominated by diffusion and laminar flow conditions from the low Reynolds number value ($Re \sim 0.3$) calculated with a characteristic crack aperture of $1 \mu\text{m}$ and a fluid viscosity of $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$ (for pure water at $T = 185^\circ\text{C}$ (Mao and Duan, 2009)). These Si-filaments represent the old surface of olivine before its dissolution. Their formation is probably related to the restricted fluid flow conditions along the microcracks and to the presence of conical-shaped etch-pits on the olivine surface, disrupting the local hydrodynamic properties. Hammer et al. (2008) have demonstrated possible disruptions of diffusive transport due to the presence of local heterogeneities along minerals surface, causing a significant steepening of diffusion gradients around protrusions under laminar and open flow conditions. This phenomenon, so-called point effect of diffusion, results from an isoconcentrates bunching above the jagged edges (Mullins and Sekerka, 1963; Mullins and Sekerka, 1964). It could facilitate the transport, the supersaturation and therefore the precipitation of olivine dissolution products (like Si) a few microns ahead the etch-pits. This suggests that the formation of Si-filaments in the microcracks follows a dissolution-precipitation process. However, the progressive amorphization of the Si-curled filaments perpendicular to the olivine surfaces indicates a leaching of olivine during its dissolution, which is concordant with several studies (Casey et al., 1993; Hellmann et al., 2012; Putnis, 2009).

Variations in the amount, shape and localization of Si-materials based on the local hydrodynamic rock properties have major consequences for the carbonation of olivine. Indeed, the few Si-microfilaments formed in the olivine microcracks did not affect (or very little) neither the dissolution of olivine (as they precipitated a few microns away from the olivine surface) nor the fluid flow (because they were only present in the olivine microcracks). In contrast, the long and well-developed Si-curled filaments have probably inhibited the dissolution of olivine in progressively overlaying its reactive surfaces, which has already been observed in previous olivine dissolution experiments (Bearat et al., 2006; Chizmeshya et al., 2007; Daval et al., 2011; Jarvis et al., 2009; Sissmann et al., 2013; Tisserand and Hellman, 2008). Besides restricting the dissolution rate of olivine, the well-developed Si-curled filaments may also limit the further injection of CO_2 by progressively

clogging the preferential flows paths of the rock leading to a strong decrease in rock permeability (*e.g.* more than two orders of magnitude after 14 days of injection in experiment 3; Figure 2).

4.2.2 Precipitation of carbonates

The carbonation rate but also the composition, the size and the shape of carbonates also vary significantly between each experiment (see Tables 3-4 and Figures 7-8). The precipitation of Fe-Ca rich carbonates instead of Mg-rich ones in the low pCO₂ experiments (pCO₂ = 0.1 – 1 MPa) is not consistent with the initial ultramafic system consisting of olivine Fo₉₀. In particular, because (*i*) the olivine is dissolved during these experiments, releasing a large amount of magnesium in the fluid (see Table A1 and figure 3) and also because (*ii*) fluid speciation calculations show the inlet fluid to be at supersaturation with respect to magnesite (SI_{magnesite} > 0; (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013)). Instead, magnesite was abundantly formed in the high pCO₂ experiment and moreover with a carbonation rate 9.32 and 3.02 times the experiments 1 and 2, respectively (Table 4). Thus, the mechanisms and kinetics of carbonates precipitation are controlled by different chemical conditions depending on the pCO₂ injected in the ultramafic rock.

The formation of magnesite was probably inhibited by the CO₂ partial pressure in the first two experiments (pCO₂ ≤ 1 MPa) because the concentration of CO₂ dissociating into HCO₃⁻ ions in presence of water (eq. 1) was too low to crystallize magnesite but sufficient to form calcite or siderite. This is consistent with other studies revealing the need to have cationic supersaturation conditions to crystallize magnesite (Giammar et al., 2005; Saldi et al., 2012; Saldi et al., 2009). Variations in the mechanisms of precipitation between Mg and Ca-Fe carbonates have been previously described by Pokrovsky et al. (2002); due to different chemical affinities of Mg²⁺, Ca²⁺ and Fe²⁺ ions with water. Mg²⁺ ions have a highly hydrated character compared to Ca²⁺ and Fe²⁺ ions (Deelman, 2001; Sayles and Fyfe, 1973). Consequently, the rate of water exchange from the solvent into the hydration sphere (and thus the precipitation rate of carbonates) is different between Mg-carbonates and Ca-Fe carbonates (Pokrovsky and Schott, 2002; Schott et al., 2009). The highly hydrated character of Mg²⁺ ions also explains that magnesite is generally formed after the dehydration of hydrated Mg-carbonates (*e.g.* hydromagnesite, nesquehonite) that preferentially precipitate under low pCO₂ conditions (*e.g.* pCO₂ = 0.3 MPa; (Hänchen et al., 2008)). This could slow down the

precipitation of magnesite relative to Ca-Fe carbonates in the low pCO₂ experiments. At 100°C, Saldi et al. (2012; 2009) indicated that the precipitation rate of magnesite is about 6 orders of magnitude lower than that of calcite for the same mechanisms of crystallization (*e.g.* spiral growth). Thus, the carbonation of olivine under a low partial pressure of CO₂ depends on the Ca-Fe concentration in the fluid to precipitate calcite and siderite while Mg is preferentially used by the system to form a poorly crystallized serpentine-type mineral.

In contrast, magnesium precipitates as a large matrix of magnesite at a pCO₂ of 10 MPa. Here, the precipitation of carbonates is no longer limited by the CO₂ partial pressure but it is still controlled by other geochemical processes such as the dissolution of olivine providing the divalent cations (*e.g.* Mg²⁺, Fe²⁺) required for the crystallization of such carbonate. This is highlighted by the strong correlations observed in figure 8 between the cumulated mass of dissolved olivine and that of precipitated carbonates for the high carbonation scenario (exp. 3). The precipitation of magnesite in the 3rd experiment is moreover controlled by the hydrodynamic rock properties from the similar changes in chemical fluids compositions and carbonation rate at t ~5.5 days *i.e.* when the permeability began to decrease sharply (fig. 2, 3 and 8). We propose that the formation of Si-curled filaments have progressively decreased the rock permeability (by reducing the tortuosity and/or the hydraulic radius of main flow paths in the sample), but also forced the fluid onto secondary paths (*e.g.* grains boundaries, fractures) where high cationic supersaturation conditions are facilitated. This promoted an increase in the precipitation rate of magnesite from t ~5.5 days until the end of injection. This illustrates the impact of secondary mineral(s) precipitation (*e.g.* Si-filaments) on the rock permeability with positive feedback effects on the carbonation rate of olivine. These results are consistent with previous studies characterizing the role of fluid flow and rock heterogeneities on the in situ alteration processes of olivine during reactive percolation experiments (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013).

4.3. Potential and application for CO₂ geological storage

Extrapolating the results of this study to geological storage sites requires knowledge of whether the sampled outlet fluids are still able to dissolve olivine and precipitate carbonates or if they are already equilibrated with the forsterite. We therefore simulated the saturation indices of olivine and of secondary minerals formed during the percolation experiments (calcite, magnesite, siderite, serpentine and Si-rich phases). Calculations were made under the

P-T conditions of each experiment ($T = 185^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{tot}} = 20 \text{ MPa}$, $p\text{CO}_2 = 0.1 \text{ MPa}$ in exp. 1, $p\text{CO}_2 = 1 \text{ MPa}$ in exp. 2 and $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$ in exp. 3) from the outlet fluids composition using the PhreeqC geochemical code (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013). Two scenarios have been considered for numerical simulations: one involving only the outlet fluids (see Figures 9a, 9b and 9c); the second involving the outlet fluids in equilibrium with 10 moles of forsterite (see Figures 9d, 9e and 9f).

With regard to the 1st scenario (Fig. 9a-9c), the three experiments show negative saturation indices for all the secondary minerals formed in the percolated samples (*e.g.* calcite, magnesite, siderite, serpentine and Si-rich phases). This means that the sampled fluids are not able to re-precipitate these secondary phases alone (*i.e.* without dissolving the ultramafic rock). They are probably not sufficiently rich in silica or divalent cations to form serpentine, Si-filaments and/or carbonates. However, they can still dissolve olivine in the three experiments ($\text{SI}_{\text{forsterite}} < 0$) implying that they are not in equilibrium with the ultramafic system when they are collected at samples output. Thus, chemical reactions may still occur if the outlet fluids continued to percolate an ultramafic rock that is if we now consider a system in equilibrium with olivine (2nd scenario; Fig. 9d-9f). In this case, results show high changes of minerals saturation indices depending on the $p\text{CO}_2$ injected in the system. Looking at these saturation indices, it is possible to estimate the carbonation potential of CO_2 applied to a geological storage site for the three experiments.

Regarding carbonates in the low $p\text{CO}_2$ experiments, results show positive saturation indices only for magnesite: that of siderite and calcite being negative (or near zero). But magnesite was not observed in samples SC10 and SC8. At $p\text{CO}_2 < 1 \text{ MPa}$, the system prefers to form a protoserpentine (instead of magnesite) from the Mg released in the fluid by the dissolved olivine (see Fig. 7a-c). This seems to keep at samples output because the outlet fluids are supersaturated with respect to chrysotile ($\text{SI}_{\text{chrysotile}} \sim 4$; Fig. 9d-e). So the carbonation potential of the low $p\text{CO}_2$ experiments is low because it is based on the precipitation of calcite and siderite and that such minerals are not able to form at samples output: the fluids being devoid of calcium (not supplied by the olivine) and iron (preferentially used in the protoserpentine precipitation).

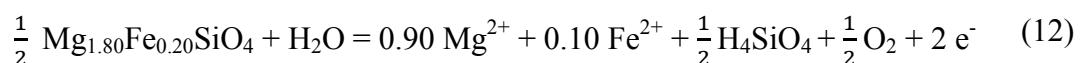
In contrast, the carbonation potential of the high $p\text{CO}_2$ experiment remains high since it is based on the precipitation of magnesite (see Figure 7f) and that the saturation index of this

mineral is positive at the sample output ($\text{SI}_{\text{magnesite}} \sim 2.5$). But the high carbonation potential may be limited by Si-materials that are not restricted to the sample scale because the outlet fluids are still supersaturated with respect to SiO_2 ($\text{SI}_{\text{SiO}_2\text{am}} \sim 0.3$ in exp. 3). Such Si-rich phases could affect the sustainability of CO_2 storage over long time periods under high pCO_2 conditions (e.g. $\text{pCO}_2 = 10 \text{ MPa}$) as they have reduced the olivine reactive surface areas and sample permeability after 14th days of injection (see Fig. 2 and 7g-h).

4.4. Formation of reduced carbon

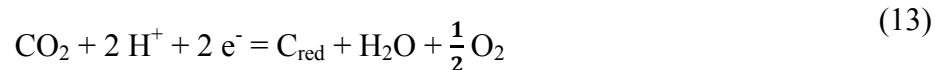
SEM observations coupled with Raman analyses have identified the precipitation of reduced carbon in all percolated samples. But the formation of reduced carbon during the interaction of CO_2 -rich fluids with ultramafic rock is not commonly described in the literature whether on natural (Matter and Kelemen, 2009) or experimented samples (Gerdemann et al., 2007; Kelemen et al., 2011 and references therein), which both rather show the crystallization of carbonates. Only a few studies reported the formation of reduced carbon (e.g. graphite) in natural ultramafic rock as resulting from the reduction of calcite during subduction (Galvez et al., 2013). However, no reduction of carbonates into carbon has been evinced in this study. These two phases are typically localized in distinct pores of the samples and in any case, the reduced carbon was generally found upstream of carbonates (Figures 4-6).

Ca-Fe-Mg- CO_2 - H_2O phase relations diagrams have been therefore achieved in the conditions of each experiment to better understand the circumstances of reduced carbon formation in the percolated samples (Figure 10). Results show that the inlet fluid pH is favorable to the precipitation of reduced carbon in the three experiments provided that the fluid electric potential is negative ($\text{pe} < -2.5$ for exp.1; $\text{pe} < -1.25$ for exp.2 and $\text{pe} < -0.75$ for exp.3). This implies a preliminary chemical reaction in the system to release electrons and thereby make the negative electric potential. We therefore propose that the formation of reduced carbon is preceded by the dissolution of olivine in presence of water (see equation 12).



This model is consistent with previous studies (see for example Qafoku et al., 2012) and complementary of olivine dissolution reactions traditionally described in the literature (for which dissolution requires H^+ protons; see equation 2). The equation (12) involves the release of divalent cations (e.g. Mg^{2+} and Fe^{2+}), silicic acid (H_4SiO_4), oxygen and electrons. Such

electrons may then reduce CO_2 into C_{red} consuming the H^+ protons released during the dissociation of CO_2 into water (eq. 1):

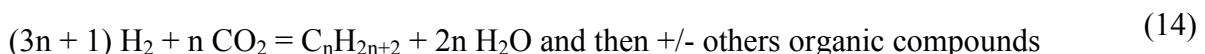


The produced carbon may then form a C-supersaturated fluid precipitating as carbon microparticles with a turbostratic structure due to the low temperature conditions (Beyssac et al., 2003). However, geochemical analyses of reduced carbon suggest that the reduction of CO_2 into carbon is controlled by the pCO_2 injected into the rock. Indeed, the amount of reduced carbon formed in the percolated samples decreases with increasing pCO_2 (Table 3). An elevated partial pressure of CO_2 promotes the dissolution of olivine with H^+ protons (eq. 2) instead of water (eq. 12). Accordingly, few electrons are released in the system and little CO_2 is reduced to carbon.

Reactions (12) and (13) are relatively fast as carbon micrograins are mainly localized in the first few micrometers at the samples output. But their formation is also limited to the first few millimeters of percolated rocks, because the pores are then filled with other secondary products (*e.g.* protoserpentine in exp. 1-2; magnesite in exp. 3). This suggests significant variations in the chemical composition of the fluid during its percolation along the rock such as fluid pH that is likely to increase in order to promote the precipitation of carbonates instead of reduced carbon (see Figure 10).

Note that iron, released in the fluid during the olivine dissolution (see equations 2 and 12), remained then in the Fe(II) state, since no iron oxide was reported in the percolated samples from SEM observations, magnetic susceptibility measurements and/or Mössbauer analyses (see Table 1 and Figure 5). This means that the inlet water degassing before the percolation experiments probably promoted a reducing environment in the ultramafic rock samples. This environment has not only facilitated the formation of reduced carbon in the aggregates, but also prevented iron from being oxidized during the percolation experiments. Thus, the iron (provided by the inlet fluid and/or the olivine dissolution) has been directly incorporated as Fe^{2+} in the secondary mineral phases of the percolated samples: the siderite (exp. 1-2), the protoserpentine (exp. 1-2), the magnesite (exp. 3) and the red-brown iron hydroxides (exp. 1-3; see Figures 4-7).

Besides trapping CO₂ as an additional solid phase, the equation (13) has other interesting implications for the geological storage of CO₂. Indeed, it shows a possible reduction of CO₂ under *in situ* conditions of geological storage (*e.g.* T = 185°C, pCO₂ = 0.1-10 MPa and P_{tot} = 20-25 MPa) while this reaction is generally observed under irrelevant conditions for geological systems: high P-T conditions (35-50 MPa – 300°C); with exotic catalysts as unique solid phases or unlikely gas mixtures (Berndt et al., 1996; McCollom and Seewald, 2001; Seyfried Jr. and Foustaoukos, 2007). The strong reduction of CO₂ suggests a significant production of economically valuable elements (such as abiotic hydrocarbons) in presence of hydrogen through Fisher-Tropsch Type processes (eq. 14).



This opens new opportunities for the study of CO₂ mineralization in ultramafic aquifers although more work is needed to better quantify the production of hydrocarbons under these conditions and assess the risks for CO₂ storage over long time periods.

5. Conclusion

The CO₂ partial pressure has been demonstrated to play a key role on the *in situ* alteration processes of olivine.

Low pCO₂ (< 1 MPa) facilitate hydration processes with the development of a Fe-rich protoserpentine clogging most of the samples pores and decreasing the rock permeability of two orders of magnitude in a few days. Despite the initial Mg-rich ultramafic system (Fo₉₀), olivine hydration is associated with the precipitation of calcite and siderite instead of magnesite which conditions of crystallization are more restrictive and slower than Ca-Fe carbonates. But the carbonation of olivine is quickly limited by the low pCO₂ and the supply of Ca²⁺-Fe²⁺ ions which give a potential of carbonation close to zero at the scale of a geological reservoir based on numerical simulations.

In contrast, an elevated pCO₂ (*e.g.* 10 MPa) causes an abundant precipitation of magnesite forming a large and well developed matrix around the olivine grains. Carbonation is accompanied by an intense dissolution of olivine marked by symmetrical etch-pits and various Si-filaments depending on the local hydrodynamic properties of the porous media.

Carbonation is here limited by the kinetics of olivine dissolution (providing the magnesium to magnesite) and the Si-products that may progressively reduce the reactive surface areas and the hydraulic radius of main flow paths in the rock. At the scale of a geological reservoir, Si-materials may compromise the rate of olivine dissolution, the storage properties of the host rock, and hence the long-term carbonation potential of ultramafic aquifers.

This study also shows the carbon formation from the reduction of CO₂, especially in the low pCO₂ experiments. Interestingly, it suggests an additional possibility for trapping CO₂ in a safe and permanent form, but also a possible production of abiotic hydrocarbons under conditions of *in situ* storage. Further investigations need however to be performed to better constrain such processes during the injection of CO₂ in ultramafic systems.

Table captions

Table 1: Experimental setup and sample characteristics for the three experiments.

Table 2: Composition of the fresh bulk powder, of olivine and of secondary minerals such as protoserpentine (exp. 1 and 2), calcite (exp. 1 and 2), siderite (exp. 1 and 2) and magnesite (exp. 3). The total Fe composition of the starting material was analyzed as Fe₂O₃ and recalculated as FeO. The composition of the bulk powder was determined by XRF while that of olivine and secondary minerals was deduced from EPMA analyses. The CO₂ and H₂O content of the starting material was determined by step-heating experiments at IPGP (analytical blank subtracted). The H₂O composition of the protoserpentine and the CO₂ composition of calcite, siderite and magnesite were calculated assuming that total mass was 100 wt. % and that olivine contained no volatile elements. Abbreviations: n.a.: not analyzed; n.d.: not determined.

Table 3: Analyses of total carbon (in the reduced form and that trapped as carbonates) and water content in the initial powder and the percolated samples SC10 (exp. 1), SC8 (exp. 2) and SC4 (exp. 3). Measurements were acquired after step-heating experiments at IPGP (analytical blank subtracted)

Table 4: Calculated mass and composition of dissolved olivine and precipitated carbonates during experiments 1, 2 and 3, and resulting mass changes (ΔM) and final porosity for

samples SC10, SC8 and SC4. Calculations were made using the method detailed in the text. The low carbonation scenario corresponds to the precipitation of carbonates from Ca and Fe only (more consistent with the low pCO₂ experiments 1 and 2). The high carbonation scenario corresponds to the carbonates precipitation from Ca, Fe and Mg (more consistent with the high pCO₂ experiment 3).

Figure captions

Figure 1: Schematic diagram of the experimental percolation bench. See text for more details.

Figure 2: Evolution of the samples permeability (in m²) with respect to time (days). Symbols in inset.

Figure 3: (a) Si, (b) Mg, (c) Fe and (d) Ca composition of the outlet fluids (in ppm) as a function of the time of sampling (days). The dotted line represents the injected fluid composition. Symbols in inset.

Figure 4: Binocular microscope photography of the reacted samples after (a) experiment 1 (sample SC10), (b) experiment 2 (sample SC8) and (c) experiment 3 (sample SC4). (d) SEM view of the percolated sample SC8 (exp. 2) showing the olivine grains (in light gray) and pores samples (in black) distribution in the rock. The average porosity calculated with the 2D-binary segmentation method is 10.7 %. Black squares show the location of figure 6.

Figure 5: Room temperature Mössbauer spectra performed on (a) the initial bulk powder and the reacted powders of (b) sample SC10 (exp. 1; pCO₂ = 0.1 MPa), (c) sample SC8 (exp. 2; pCO₂ = 1 MPa) and (d) sample SC4 (exp. 3; pCO₂ = 10 MPa). The experimental data are represented with circles, the fitted component with dotted light and dark grey lines. Legend in inset.

Figure 6: (a, b) SEM images showing the presence of C-rich micrograins filling the entire pore space of the inlet samples zones when they are present. The image was taken on Sample SC8 (exp. 2). (c) Raman spectra run on the corresponding area revealing the precipitation of carbon after the D and G bands observed at 1310 and 1560 cm⁻¹, respectively (Galvez et al., 2013).

Figure 7: SEM imaging of the percolated samples after the low pCO₂ (a,b,c,d, Sample SC10) and the high pCO₂ (e, f, g, h, Sample SC4) experiments. (a,b,c) Most of the pores of Samples SC10 and SC8 are filled with a poorly crystallized protoserpentine (srp.) associated with few micrograins of silica. (c, d) Small pores (< 50 µm) close to the inlet zone contain micrograins of Ca-Fe carbonates: calcite (cal.) and siderite. The micrograins of siderite form aggregates of several tens µm. (e, f, g, h) As for Samples SC10 and SC8, the matrix of Sample SC4 is dominated by olivine. (e, f) But pores of the inlet zone are largely filled with magnesite (mgn.), forming a well-developed matrix around the olivine grains. (g) In the inlet zone, large pores are full of Si-rich filaments forming a dense network perpendicular to the olivine surfaces. (h) In olivine grains, etch-pits are symmetrically located on either side of the microcracks. Each microcrack of olivine is characterized by the precipitation of a straight filament of silica located a few micrometers away from the etch-pits termination.

Figure 8: Mass balance calculations using the first method described in the text. Mass of (a) dissolved olivine and (b) precipitated carbonates normalized to the initial samples mass. (c) Porosity evolution, induced by the carbonation of olivine, and related to the initial samples porosity. 1 and 2 correspond to the low and high carbonation scenarios, respectively. See text for more details Symbols in inset.

Figure 9: Numerical modelling of the saturation indices (SI) as a function of time (days) first considering only the sampled outlet fluids of the experiment (a) 1 (pCO₂ = 0.1 MPa), (b) 2 (pCO₂ = 1 MPa) and (c) 3 (pCO₂ = 10 MPa) and then considering the sampled outlet fluids in equilibrium with 10 moles of forsterite in the experiment (d) 1 (pCO₂ = 0.1 MPa), (e) 2 (pCO₂ = 1 MPa) and (f) 3 (pCO₂ = 10 MPa). Simulations were performed from the PhreeqC geochemical code (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013) using the outlet fluids concentrations under the experimental P-T conditions: T = 185°C, P_{tot} = 20 MPa, pCO₂ = 0.1 MPa (in exp. 1), pCO₂ = 1 MPa (in exp. 2) and pCO₂ = 10 MPa (in exp. 3). Calculations were run with the LLNL database and the equilibrium constants and enthalpy variations of reactions were deduced from “thermo.com.V8.R6.230” (March 2000 – <http://www.phreeplot.org/ppihtml/llnl.dat.html>) at temperature ranging from 0°C to 300°C. White and light grey areas show the precipitation (SI > 0) and dissolution (SI < 0) of minerals, respectively. Symbols in inset.

Figure 10: Ca-Fe-Mg-CO₂-H₂O phase relations diagrams for the (a) experiment 1, (b) experiment 2 and (c) experiment 3. Calculations were realized under the pressure and temperature of each experiment, using the geochemical code Jchess (Van Der Lee and De Windt, 2001).

Appendix 1

Concentrations of major elements (Si, Mg, Fe, Ca, in ppm) measured in the inlet and outlet fluids by ICP-MS method (Geosciences Montpellier, France). n.d.: not determined.

Appendix 2

Fitted Mössbauer parameters corresponding to the spectra given in figure 5. “IS” is the isomer, “QS” is the quadrupole splitting, “LW” is the linewidth and “A” is the relative area. “IS” values are given relative to α -Fe standard at 294 K.

References

- Alt, J.C., Teagle, D.A.H., 1999. The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1527-1535.
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist* 98, 1738-1744.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoise, E., Gibert, B., 2009. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environmental Science & Technology* 43, 1226-1231.
- Awad, A., Koster Van Groos, A.F., Guggenheim, S., 2000. Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 1765-1772.
- Bach, W., Garrido, C.J., Harvey, J., Paulick, H., Rosner, M., 2004. Variable seawater–peridotite interactions —first insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5, Q09F26.

Bachu, S., Gunter, W.D., Perkins, E.H., 1994. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion Management* 35, 269-279.

Baker, I., Haggerty, S.E., 1967. The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 16, 258-273.

Bearat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Gormley, D., Nunuez, R., Carpenter, R.W., Squires, K., Wolf, G.H., 2006. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environmental Science & Technology* 40, 4802-4808.

Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried Jr., W.E., 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology* 24, 351-354.

Beyssac, O., Goffe, B., Petitet, J.-P., Froigneux, E., Moreau, M., Rouzaud, J.-N., 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 59, 2267-2276.

Casey, W.H., Westrich, H.R., Banfield, J.F., Feruzzi, G., Arnold, G.W., 1993. Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature* 366, 253-256.

Chen, Y., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2 < pH < 5. *Chemical Geology* 165, 267-281.

Chizmeshya, A.V.G., McKelvy, M.J., Squires, K., Carpenter, R.W., Bearat, H., 2007. A novel approach to mineral carbonation: enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost, U.S. Dep. Energy Final Rep. 924162. Arizona State University, Arizona.

Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology* 284, 193-209.

Decker, J.E., Gilbert, W.G., 1978. The Mount Galen Volcanics, a New Middle Tertiary Volcanic Formation in the Central Alaska Range. Division of Geological & Geophysical Surveys.

Deelman, J.C., 2001. Breaking Ostwald's rule. *Chemie Der Erde-Geochemistry* 61, 224-235.

Dullien, F.A.L., 1979. Porous media: fluid transport and pore structure. Academic press, New-York.

Dyar, M.D., Agresti, D.G., Schaefer, M.W., Grant, C.A., Sklute, E.C., 2006. Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 34, 83-125.

Frey, F.A., Prinz, M., 1978. Ultramafic inclusions from San Carlos, Arizona: petrologic and geochemical data bearing on their petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 38, 129-176.

Galvez, M.E., Beyssac, O., Martinez, I., Benzerara, K., Chaduteau, C., Malvoisin, B., Malavieille, J., 2013. Graphite formation by carbonate reduction during subduction. *Nature Geoscience* 6, 473-477.

Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H., 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology* 41, 2587-2593.

Giammar, D.E., Bruant, J.R.G., Peters, C.A., 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217, 257-276.

Gislason, S.R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W., Matter, J., Stute, M., Axelsson, G., Fridriksson, T., 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 4, 537–545.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: a reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 371, 92-102.

Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2005. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. *Chemical Geology* 217, 227-238.

Gouze, P., Luquot, L., 2011. X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution. *Journal of Contaminant Hydrology* 120, 45-55.

Hammer, Ø., Dysthe, D.K., Lelu, B., Lund, H., Meakin, P., Jamtveit, B., 2008. Calcite precipitation instability under laminar, open-channel flow. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5009-5021.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Baciocchi, R., Mazzotti, M., 2008. Precipitation in the Mg-carbonate system: effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science* 63, 1012-1028.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazzotti, M., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4403-4416.

Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., Hervig, R.L., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology* 294–295, 203-216.

IPCC, 2005. Underground geological storage, in: S. Benson, P.C., J. Anderson, S. Bachu, H.B. Nimir, B. Basu, J. Bradshaw, G. Deguchi, J. Gale, G. von Goerne (Ed.), IPCC Special Report on carbon dioxide capture and storage, pp. 195-276.

IPCC, 2007. Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: B. Metz, O.R.D., P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.

Jarvis, K., Carpenter, R.W., Windman, T., Kim, Y., Nunez, R., Alawneh, F., 2009. Reaction Mechanisms for Enhancing Mineral Sequestration of CO₂. Environmental Science & Technology 43, 6314-6319.

Javoy, M., Pineau, F., 1991. The volatiles record of a popping rock from the Mid-Atlantic ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. Earth and Planetary Science Letters 107, 598-611.

Jun, Y.-S., Giammar, D.E., Werth, C.J., 2013. Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration. Environmental Science & Technology 47, 3-8.

Kelemen, P.B., Hirth, G., 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. Earth and Planetary Science Letters 345, 81-89.

Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 39, 546-576.

Kharaka, Y.K., Sorey, M.L., Thordsen, J.J., 2000. Large-scale hydrothermal fluid discharges in the Norris-Mammoth corridor, Yellowstone National Park, USA. Journal of Geochemical Exploration 69-70, 201-205.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Hovorka, S.D., Nance, H.S., Cole, D.R., Phelps, T.J., Knauss, K.G., 2009. Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. Applied Geochemistry 24, 1106-1112.

King, H.E., Plumper, O., Putnis, A., 2010. Effect of secondary phase formation on the carbonation of olivine. Environmental Science & Technology 44, 6503-6509.

Lasaga, A.C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. Journal of Geophysical Research 89B, 4009-4025.

Liu, Y., Olsen, A.A., Rimstidt, J.D., 2006. Mechanism for the dissolution of olivine series minerals in acidic solutions. *American Mineralogist* 91, 455-458.

Ludwig, K.A., Kelley, D.S., Butterfield, D.A., Nelson, B.K., Früh-Green, G.L., 2006. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3625-3645.

Mao, S., Duan, Z., 2009. The viscosity of aqueous alkali-chloride solutions up to 623 K, 1000 bar and high ionic strength. *International Journal of Thermophysics* 30, 1510-1523.

Matter, J.M., Kelemen, P.B., 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience* 2, 837-841.

McCollom, T., Seewald, J.S., 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 3769-3778.

McGrail, P.B., Schaeaf, H.T., Ho, A.M., Chien, Y.-J., Dooley, J.J., Davidson, C.L., 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research* 111: B12201.

Mullins, W.W., Sekerka, R.F., 1963. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *Journal of applied physics* 34, 323-329.

Mullins, W.W., Sekerka, R.F., 1964. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *Journal of applied physics* 35, 444-451.

O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C., 2001. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status, Presented at First National Conference on Carbon Sequestration, Washington.

O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gerdemann, S.J., Nilsen, D.N., 2004. Aqueous mineral carbonation, DOE/ARC-TR-04-002. U.S. Department Energy Albany Reasearch Center.

Oelkers, E.H., 2001. An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology* 175, 485-494.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements* 4, 333-337.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99: 310.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3--a Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: Ch. A43. U.S. Geological Survey Techniques and Methods book 6. USGS.

Paterson, M.S., 1990. Rock deformation experimentation. *Geophysical monograph series* 56, 187-194.

Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., Havig, J.R., 2012. Reaction path modeling of enhanced in situ CO₂ mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman. *Chemical Geology*.

Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., Gouze, P., submitted. CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New Insights from flow-through experiments. *Applied Geochemistry*.

Pineau, F., Javoy, M., 1994. Strong degassing at ridge crests: the behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, Mid-Atlantic ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 123, 179-184.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3313–3325.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science & Technology* 36, 426-432.

Putnis, A., 2009. Mineral replacement reactions. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 70, 87-124.

Qafoku, O., Kovarik, L., Kukkadapu, R.K., Ilton, S.I., Arey, B.W., Tucek, J., Felmy, A.R., 2012. Fayalite dissolution and siderite formation in water-saturated supercritical CO₂. *Chemical Geology* 332-333, 124-125.

Rosso, J.J., Rimstidt, J.D., 2000. A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 797-811.

Rudge, J.F., Kelemen, P.B., Spiegelman, M., 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* 291, 215-227.

Saldi, G., Schott, J., Pokrobsky, O., Gautier, Q., Oelkers, E., 2012. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 93-109.

Saldi, G.D., Jordan, G., Schott, J., Oelkers, E.H., 2009. Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 5646-5657.

Sayles, F.L., Fyfe, W.S., 1973. The crystallization of magnesite from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 87-99.

Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 70, 207-258.

Seifritz, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486.

Seyfried Jr., W.E., Foustaoukos, D.I., 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: an experimental and theoretical study at 200°C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3872–3886.

Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaguet, A., Pinquier, Y., Findling, N., Martinez, I., 2013. The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology* 357, 186-202.

Tisserand, D., Hellman, R., 2008. Bridging the 'gap' between laboratory dissolution and natural chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72.

Ulmer, P., Trommsdorff, V., 1999. Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km. *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation*, 259-281.

Van Der Lee, J., De Windt, L., 2001. Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 47, 265-282.

Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1990. Olivine dissolution at 25°C: effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 943-954.

Yeghicheyan, D., Bossy, C., Coz, M.B., Douchet, C., Granier, G., Heimbürger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T., Seidel, J.-L., 2013. A compilation of Silicon, Rare Earth Element and twenty-one other Trace Element concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*.

Table 1

Experimental conditions (inlet fluid = Volvic® water ($\text{pH} = 7$ at 25°C) ; $T = 185^\circ\text{C}$)			
Exp.	1	2	3
Sample name	SC10	SC8	SC4
CO_2 partial pressure (MPa)	0.1	1	10
Total pressure (MPa)	25	25	20
Containment pressure (MPa)	28	28	22.4
Fluid pH	4.48	3.85	3.37
Duration of experiments (days)	3.87	6.52	13.89
Initial porosity (%)	10.96	11.30	10.57
Initial sample mass (g)	1.72	1.71	1.46
Final sample mass (g)	1.74	1.73	1.48
Initial magnetic susceptibility ($10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)	16.9	17.6	19.2
Final magnetic susceptibility ($10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)	16.9	17.4	21.8
Initial permeability (10^{-15} m^2)	1.9	1.5	4.5
Final permeability (10^{-17} m^2)	7.5	1.9	0.5

Table 2

Elements	Initial composition	Olivine		Protoserpentine (samples SC10, SC8)		Calcite (samples SC10, SC8)		Siderite (samples SC10, SC8)		Magnesite (sample SC4)	
		N	5	2	3	3	14				
SiO ₂ (wt. %)	40.69 ± 0.01	40.93 ± 0.7		42.79 ± 1.25	4.56 ± 1.71	2.02 ± 0.06		0.25 ± 0.11			
TiO ₂	0.01 ± 0.01	< 0.05		< 0.05	< 0.05	< 0.05		< 0.04			
Al ₂ O ₃	0.03 ± 0.01	< 0.08		0.10 ± 0.03	0.15 ± 0.11	0.21 ± 0.03		< 0.09			
FeO _(T)	9.27 ± 0.01	9.35 ± 0.8		7.26 ± 1.68	0.91 ± 0.48	68.53 ± 2.32		1.74 ± 1.62			
MnO	0.13 ± 0.01	n.a.		n.a.	0.06 ± 0.01	0.27 ± 0.00		0.29 ± 0.38			
MgO	48.82 ± 0.01	49.13 ± 0.6		36.18 ± 1.46	1.02 ± 0.44	1.44 ± 0.49		42.61 ± 1.82			
CaO	0.10 ± 0.01	0.06 ± 0.0		< 0.01	46.08 ± 3.12	0.27 ± 0.02		4.60 ± 1.52			
Na ₂ O	< 0.01	< 0.08		< 0.07	0.11 ± 0.07	< 0.12		< 0.06			
K ₂ O	< 0.01	n.a.		n.a.	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01		< 0.03			
P ₂ O ₅	< 0.01	n.a.		n.a.	n.a.	n.a.		n.a.			
NiO	0.34 ± 0.00	0.31 ± 0.0		0.27 ± 0.07	0.06 ± 0.04	0.08 ± 0.05		0.10 ± 0.05			
Cr ₂ O ₃	0.05 ± 0.00	< 0.11		< 0.10	< 0.11	< 0.09		< 0.10			
Total	99.44	99.77		86.60	53.01	72.88		49.60			
LOI	-0.75	n.a.		n.a.	n.a.	n.a.		n.a.			
CO ₂ (wt. %)	< 0.05	n.a.		n.a.	46.99*	27.12*		48.07*			
H ₂ O	0.04	n.a.		13.40*	n.a.	n.a.		n.a.			

Note: FeO_(T): All Fe as FeO; LOI: Loss on Ignition; n.a.: not analyzed* CO₂ and H₂O calculated assuming total is 100 wt. %

Table 3

Bulk analyses		Initial powder	Sample SC10 (exp. 1)	Sample SC8 (exp. 2)	Sample SC4 (exp. 3)
CO ₂ (wt. %)	carbonates	-	0.32	0.10	1.31
	carbon	-	0.44	0.17	0.04
	total	< 0.05	0.76	0.27	1.35
H ₂ O		0.04	0.12	0.08	n.a.

Table 4

Mass balance		Sample SC10 (exp. 1)	Sample SC8 (exp. 2)	Sample SC4 (exp. 3)
SiO ₂ (wt. %)		0.27	1.45	1.87
FeO _T		0.06	0.33	0.43
MgO		0.32	1.74	2.24
CaO		-	-	-
Total		0.65	3.52	4.54
Dissolved olivine		0.66	3.54	4.55
Dissolution rate (10^{-8} s^{-1})		2.04	6.39	3.79
Mass changes relative to initial sample mass	Carbonates (wt. %)	low scenario (Ca-Fe)*	0.11	0.58
		high scenario (Ca-Fe-Mg) [□]	0.75	4.18
Carbonates precipitation rate (10^{-8} s^{-1})	low scenario (Ca-Fe)*	0.34	1.05	0.69
		high scenario (Ca-Fe-Mg) [□]	2.34	7.56
ΔM (wt. %)	low scenario (Ca-Fe)*	0.55	2.96	3.71
		high scenario (Ca-Fe-Mg) [□]	-0.09	-0.64
Final porosity (%)	low scenario (Ca-Fe)*	10.90	10.86	11.13
		high scenario (Ca-Fe-Mg) [□]	10.79	10.24
CO ₂	low scenario (Ca-Fe)*	0.04	0.22	0.33
		high scenario (Ca-Fe-Mg) [□]	0.38	2.09

Note: * Scenario more consistent with the low pCO₂ experiments (exp. 1 and 2); □ Scenario more consistent with the high pCO₂ experiment (exp. 3)

Figure 1

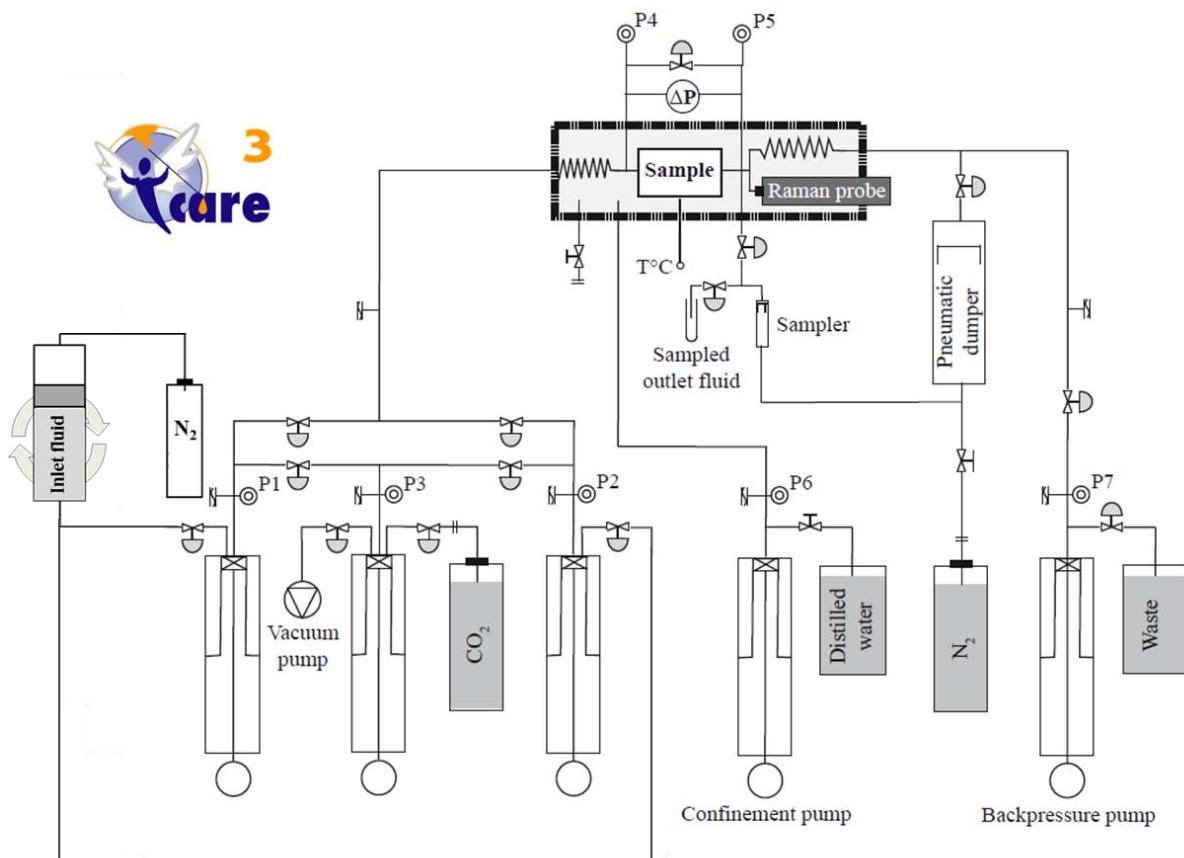


Figure 2

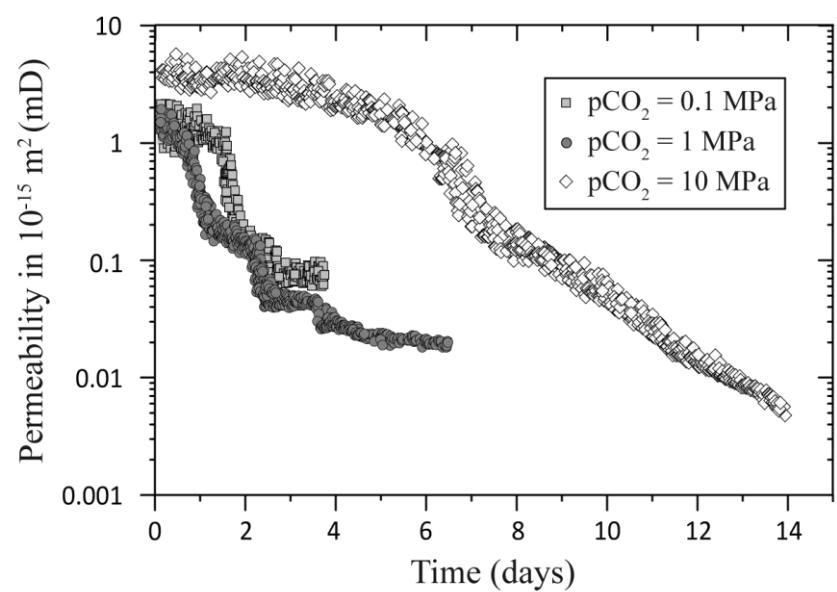


Figure 3

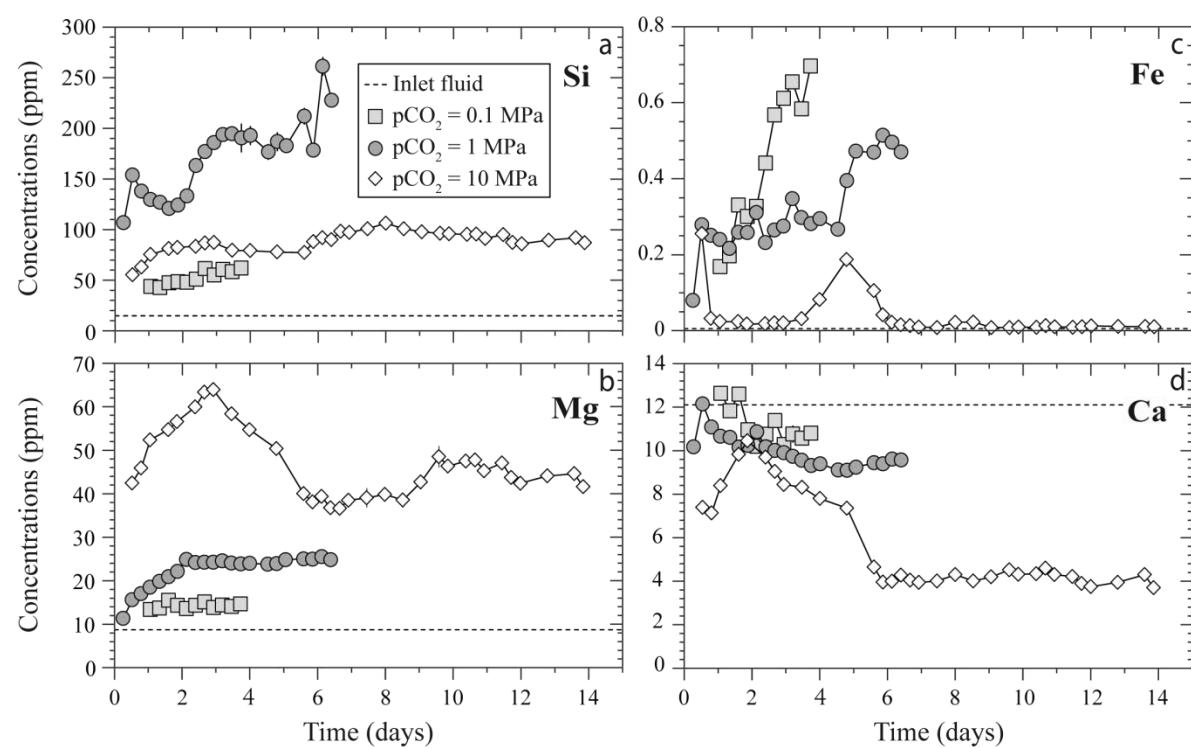


Figure 4

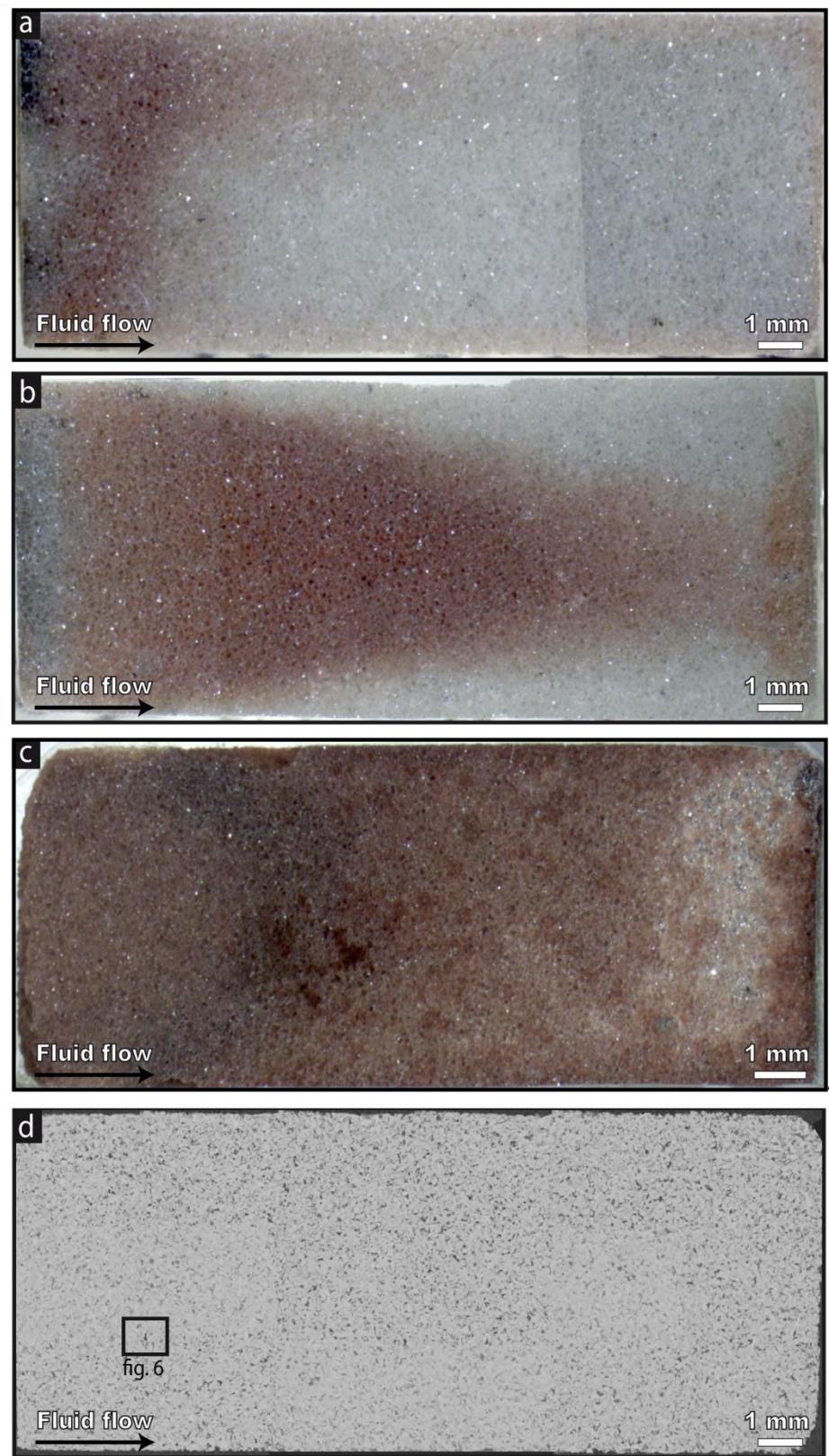


Figure 5

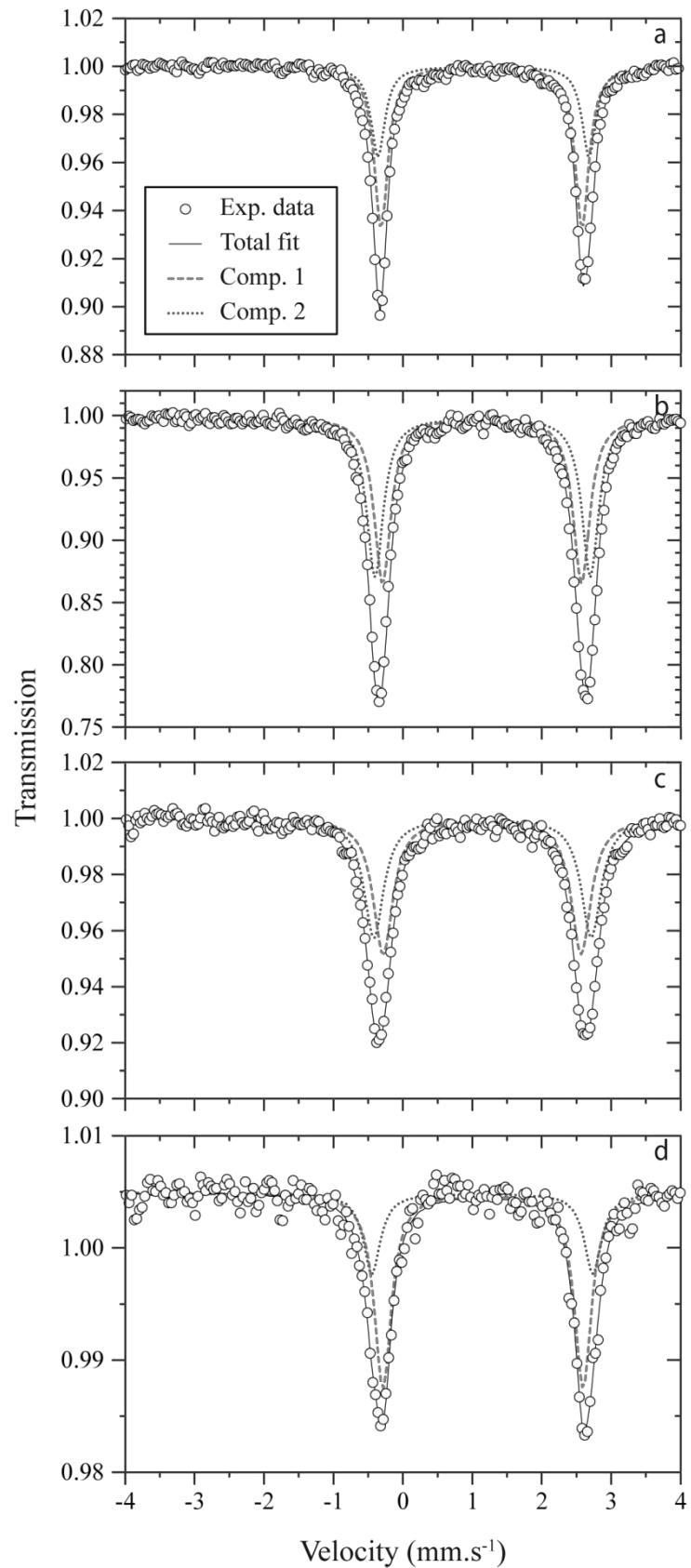


Figure 6

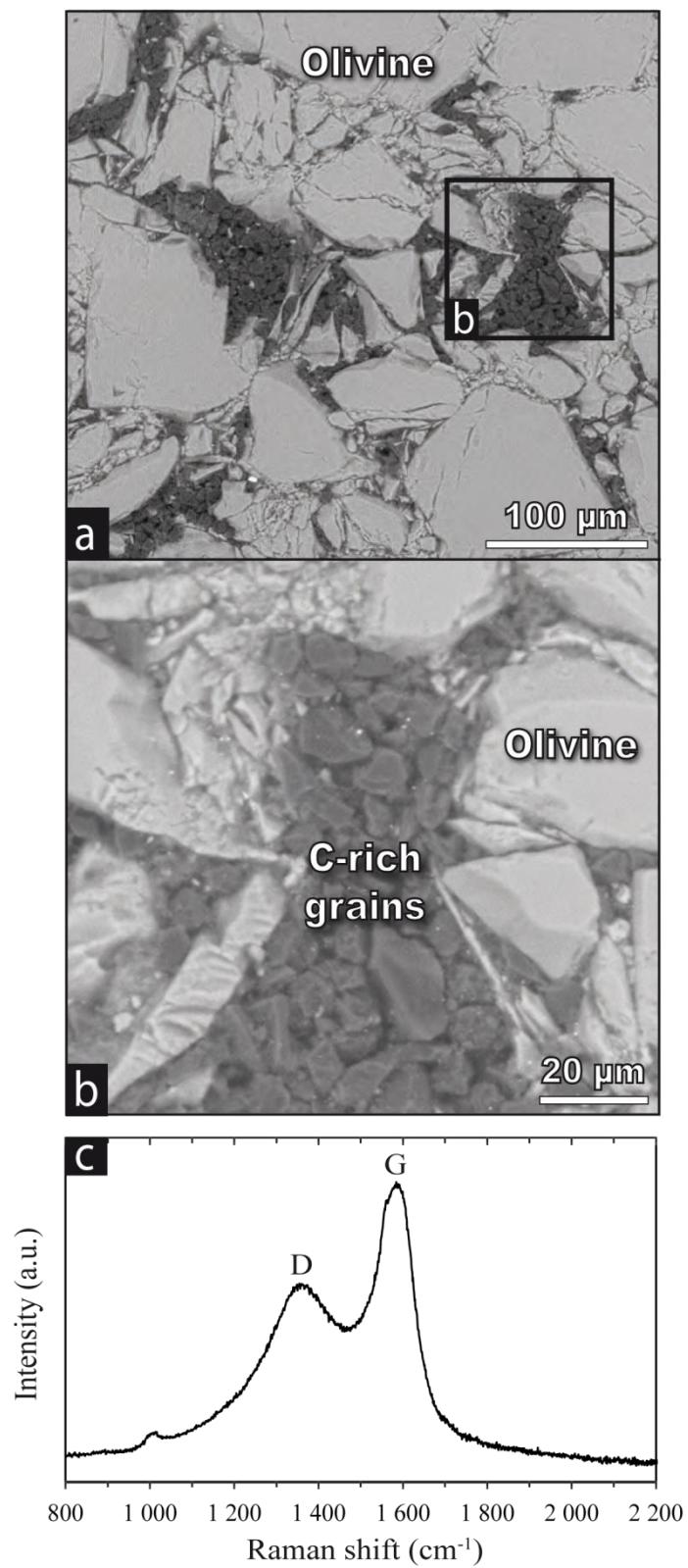


Figure 7

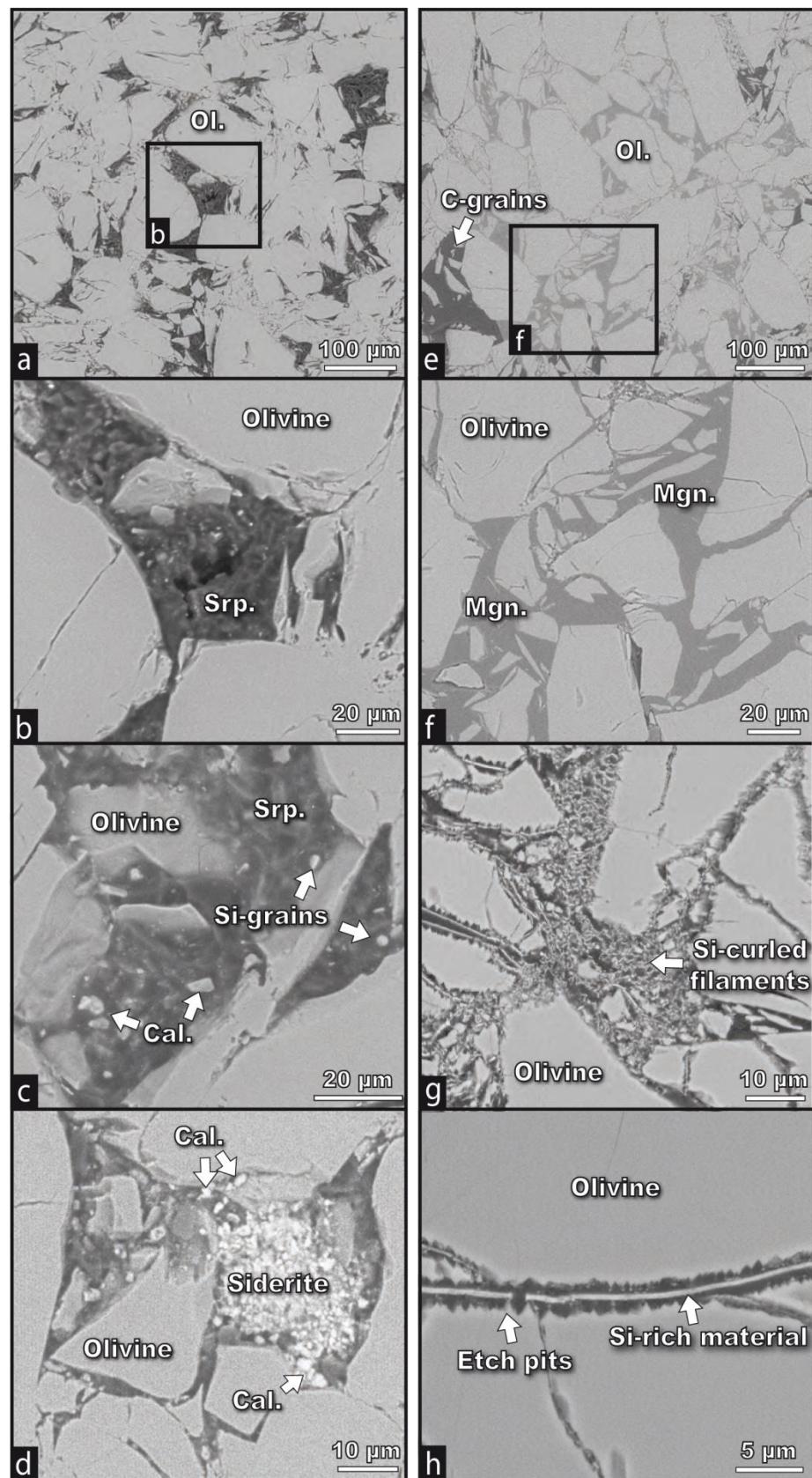


Figure 8

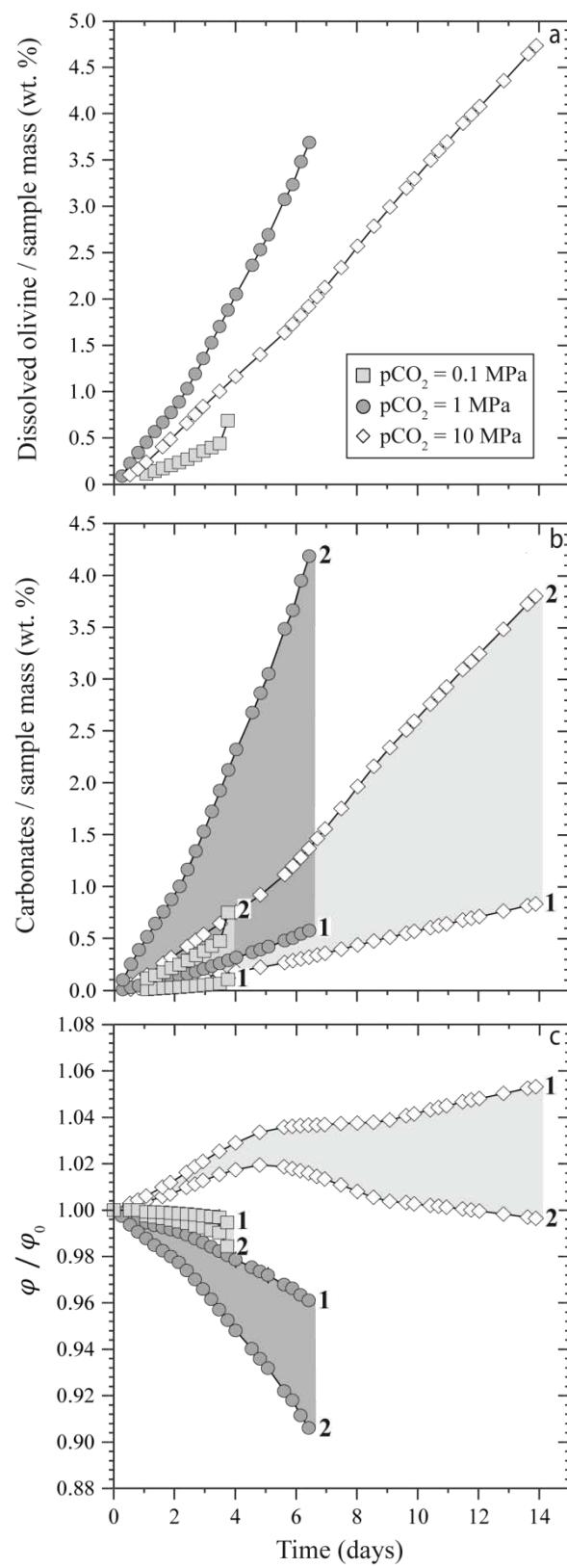


Figure 9

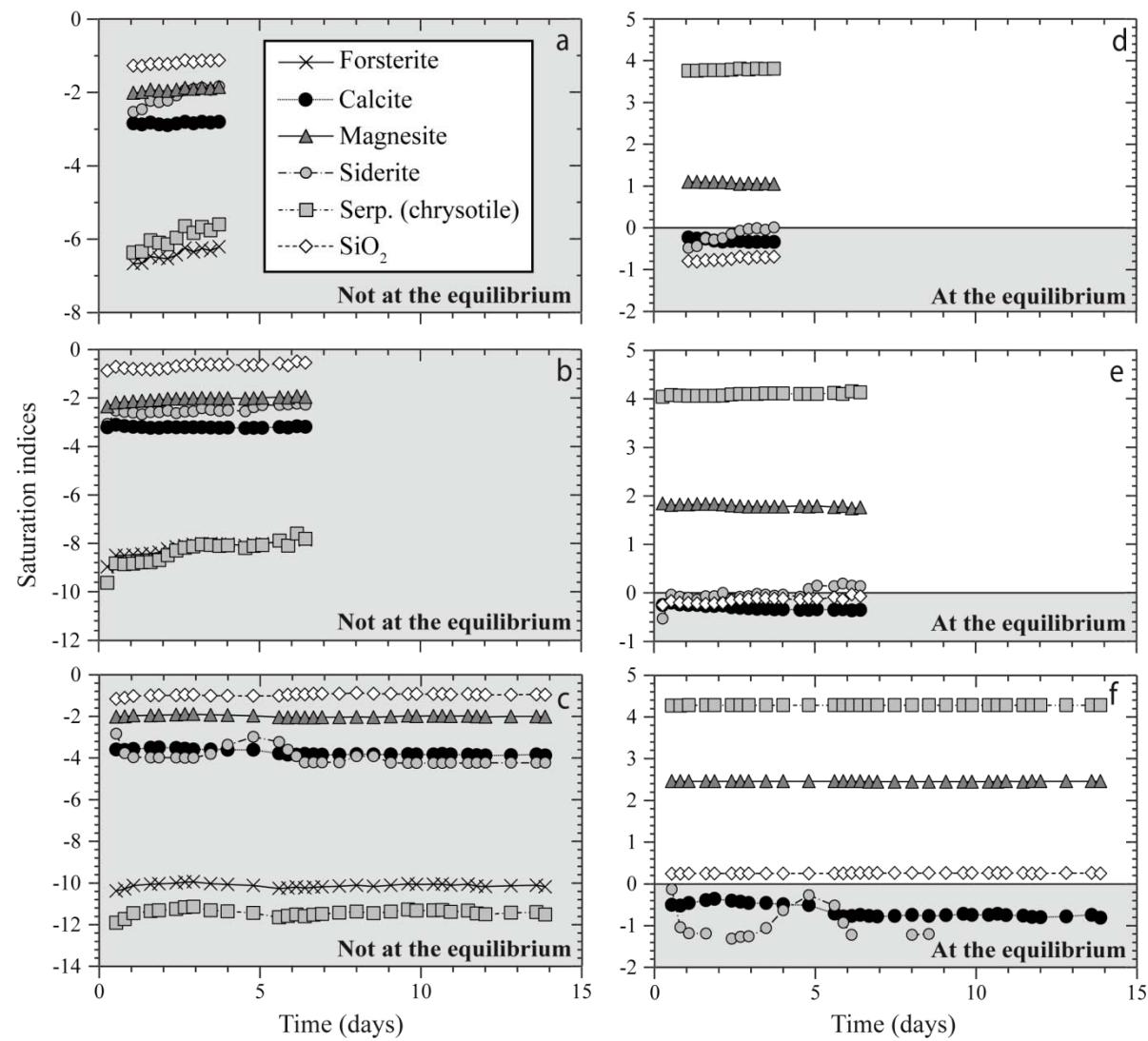
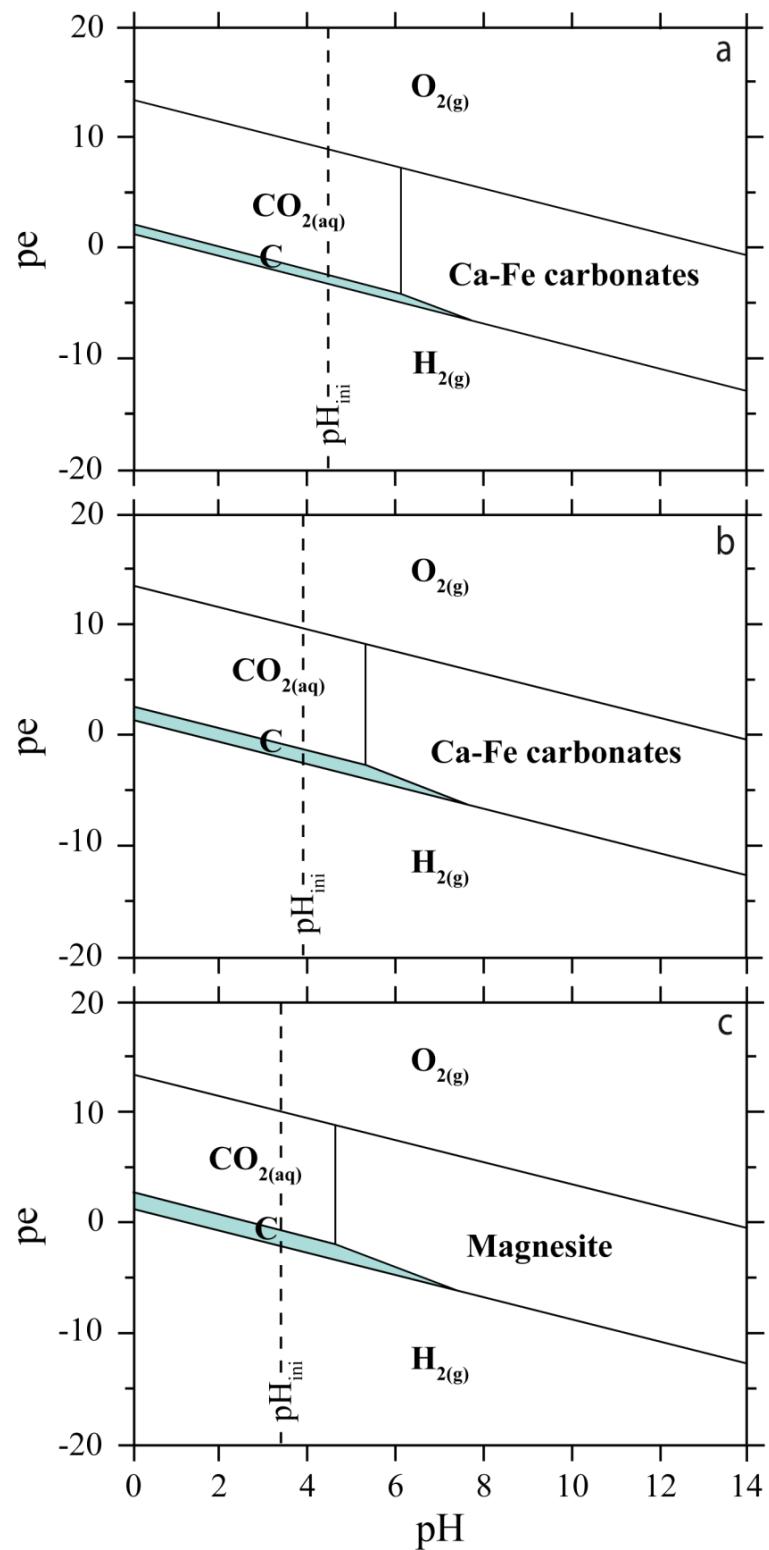


Figure 10



Appendix 1

ICP-MS data	Sampling time (days)	Sampled fluid vol. (mL)	Si (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)
	Det. Limit	-	0.815	0.001	0.005	0.012
	SLRS-5 exp. 1	-	1.98	2.35	0.09	10.34
	SLRS-5 exp. 2	-	1.95	2.64	0.10	9.75
	SLRS-5 exp. 3	-	1.94	2.80	0.11	10.59
	SLRS-5 std	-	1.92	2.52	0.09	10.32
Experiment	Volvic® water (inj. fluid)	-	14.95	8.73	0.01	12.10
1	1.07	3.2	43.70	13.47	0.17	12.64
	1.34	3.2	42.69	13.83	0.20	11.83
	1.61	3.2	47.29	15.61	0.33	12.60
	1.87	3.2	48.34	14.44	0.30	10.96
	2.14	3.2	48.04	13.70	0.33	10.20
	2.41	3.2	50.88	14.47	0.44	10.76
	2.68	3.2	61.39	15.19	0.57	11.39
	2.94	3.2	54.93	13.96	0.61	10.28
	3.20	3.1	60.42	14.54	0.65	10.77
	3.47	3.2	58.32	14.20	0.58	10.57
	3.74	3.2	62.04	14.78	0.70	10.81
2	0.27	3.2	106.6	11.44	0.08	10.18
	0.53	3.2	153.6	15.71	0.28	12.16
	0.80	3.2	137.7	17.15	0.25	11.10
	1.06	3.2	129.5	18.60	0.24	10.67
	1.34	3.3	126.8	19.98	0.21	10.62
	1.61	3.2	120.6	21.07	0.26	10.17
	1.87	3.2	124.0	22.29	0.26	10.25
	2.14	3.2	133.1	25.03	0.31	10.87
	2.40	3.2	163.1	24.28	0.23	10.19
	2.67	3.2	176.7	24.35	0.26	10.01
	2.93	3.2	185.5	24.40	0.27	9.92
	3.20	3.2	193.4	24.71	0.35	9.74
	3.47	3.2	194.3	24.21	0.30	9.56
	3.74	3.3	190.1	23.97	0.28	9.32
	4.01	3.2	192.5	24.12	0.29	9.40
	4.54	6.4	176.4	23.94	0.27	9.12
	4.80	3.2	186.5	24.05	0.39	9.10
	5.07	3.2	182.5	24.95	0.47	9.25
	5.60	6.4	211.6	25.17	0.47	9.44
	5.87	3.2	178.1	25.10	0.51	9.40

Exp (suite)	Sampling time (days)	Sampled fluid vol. (mL)	Si (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)
2 (suite)	6.14	3.3	260.7	25.67	0.49	9.62
	6.41	3.2	227.3	24.98	0.47	9.58
3	0.53	6.4	55.41	42.66	0.25	7.40
	0.80	3.2	62.93	46.10	0.03	7.14
	1.06	3.2	75.36	52.58	0.02	8.40
	1.60	6.4	81.12	54.96	0.02	9.84
	1.86	3.1	82.29	56.83	0.02	10.46
	2.39	6.4	83.37	60.19	0.02	9.70
	2.67	3.3	86.59	63.58	0.02	9.05
	2.93	3.1	87.07	64.14	0.02	8.46
	3.47	6.5	79.47	58.61	0.03	8.33
	4.00	6.3	79.14	54.96	0.08	7.81
	4.80	9.6	77.74	50.57	0.19	7.37
	5.60	9.6	77.28	40.23	0.10	4.66
	5.87	3.2	87.92	38.25	0.04	3.96
	6.13	3.1	91.98	39.54	0.02	4.00
	6.40	3.2	89.98	36.91	0.01	4.28
	6.67	3.2	98.15	36.81	0.01	4.06
	6.93	3.1	97.19	38.69	0.01	3.95
	7.47	6.4	100.7	39.23	0.01	4.02
	8.01	6.5	106.1	40.04	0.02	4.31
	8.54	6.4	100.5	38.70	0.02	4.02
	9.07	6.4	97.61	42.87	0.01	4.20
	9.60	6.4	96.14	48.72	0.01	4.53
	9.87	3.2	95.76	46.54	0.01	4.33
	10.40	6.4	95.07	47.73	0.01	4.35
	10.67	3.2	95.37	47.98	0.01	4.61
	10.94	3.2	91.13	45.48	0.01	4.31
	11.47	6.4	94.88	47.26	0.01	4.23
	11.74	3.3	87.09	43.91	0.01	3.91
	12.01	3.2	85.81	42.59	0.01	3.75
	12.81	9.5	89.40	44.30	0.01	3.95
	13.60	9.5	91.73	44.82	0.01	4.31
	13.87	3.2	86.77	41.80	0.01	3.71

n.d.: not determined

Appendix 2

Samples	Initial powder		SC10		SC8		SC4	
Components	Comp 1	Comp 2	Comp 1	Comp 2	Comp 1	Comp 2	Comp 1	Comp 2
IS (mm.s ⁻¹)	1.13 ± 0.01	1.16 ± 0.01	1.14 ± 0.01	1.15 ± 0.01	1.14 ± 0.01	1.15 ± 0.01	1.15 ± 0.01	1.14 ± 0.04
QS (mm.s ⁻¹)	2.9 ± 0.01	3.04 ± 0.01	2.87 ± 0.01	3.1 ± 0.01	2.85 ± 0.04	3.13 ± 0.03	2.88 ± 0.08	3.18 ± 0.15
LW (mm.s ⁻¹)	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.35 ± 0.02	0.35 ± 0.02	0.3 ± 0.06	0.3 ± 0.06
A (%)	64 ± 4	36 ± 4	51 ± 4	49 ± 4	53 ± 6	47 ± 6	71 ± 10	29 ± 10

3. Expériences réalisées

Une 4^{ème} expérience a également été réalisée au cours de ce chapitre pour caractériser les réactions d’interactions fluide-roche à une pCO₂ intermédiaire entre 1 et 10 MPa, c'est-à-dire à 5 MPa. Mis à part cette variation de pCO₂, cette expérience a été réalisée dans les mêmes conditions que les trois expériences de l'étude à savoir avec une eau Volvic® injectée à travers un fritté poreux d’olivine de San Carlos ($\phi \sim 10.36\%$) à T = 185°C, P_{tot} = 20 MPa et P_{confinement} = 22.4 MPa. Mais cette 4^{ème} expérience est présentée séparément des trois autres expériences de l'étude, car elle a rencontré un problème technique lors de sa mise en place sur le banc de percolation ICARE 3. En effet, il y a eu un problème de fuite sur une des électrovannes de la pompe 3 du banc, qui nous a contraint à n'utiliser que les deux pompes restantes du circuit pour réaliser « manuellement » le mélange « eau Volvic®-CO₂ » et l'injecter ensuite dans l'échantillon (contrairement au protocole mis en place pour les trois expériences précédentes ; voir Chap. II section 3.4.).

4. Principaux résultats

4.1. Expériences de l'étude (pCO₂ = 0.1, 1 et 10 MPa)

Cette étude a montré les effets du transport du fluide et de la pression partielle de CO₂ sur la nature et le taux des réactions d’altération des olivines de San Carlos.

Dans le cas de l'injection d'une faible pCO₂ (0.1-1 MPa), les interactions fluide-roche sont dominées par des réactions d'hydratation entraînant la formation d'une protoserpentine associée à quelques grains de silice. Cette protoserpentine est mal cristallisée mais très abondante dans les pores de la roche, ce qui provoque une diminution de la perméabilité des échantillons de plus de deux ordres de grandeurs au bout de 4 à 7 jours d'injection. Quelques carbonates riches en fer et en calcium se sont aussi formés dans ces conditions de faibles pressions partielles de CO₂ (< 1 MPa). Ils sont à l'origine d'un piégeage de 0.10 à 0.32 % du CO₂ injecté dans la roche d'après les mesures de carbone total réalisées sur les échantillons percolés. Mais la précipitation de carbonates est ici rapidement limitée par une faible pCO₂ et une faible concentration de calcium et de fer dans le système. Ainsi, l'essentiel du CO₂ piégé

dans les échantillons est fixé sous forme de carbone réduit (entre 0.17 et 0.44 % du CO₂ injecté dans la roche). Ce carbone réduit se forme principalement en entrée d'échantillons via des processus d'oxydo-réduction probablement engendrés par une dissolution de l'olivine en présence d'eau.

Dans le cas de l'injection d'une forte pCO₂ (10 MPa), les réactions d'altération sont dominées par la précipitation de magnésite formant une matrice bien développée dans les pores de la roche. Celle-ci permet un piégeage de 1.31 % du CO₂ initialement injecté dans l'échantillon. Dans ces conditions de forte pCO₂, la carbonatation est dépendante de la cinétique de dissolution de l'olivine fournissant le magnésium nécessaire à la réaction. Elle s'accompagne d'une précipitation abondante de phases riches en silice dans l'échantillon qui ont deux effets négatifs sur la minéralisation du CO₂. Premièrement, elles diminuent progressivement la surface réactive des olivines et donc leur taux de dissolution au cours du temps. Deuxièmement, elles réduisent le rayon hydraulique des principaux chemins d'écoulement du fluide dans la roche, ce qui entraîne une diminution de la perméabilité de l'échantillon de plus de trois ordres de grandeur au bout de deux semaines d'injection. Comme précédemment, une partie du CO₂ injecté est fixée sous forme de carbone réduit mais dans une moindre mesure que pour les expériences à faible pCO₂ (0.04 % du CO₂ injecté dans la roche).

4.2. Expérience avec pCO₂ = 5 MPa

Dans cette expérience, les résultats des analyses ICP-MS montrent des pics de concentrations en silicium, magnésium et calcium avec un cycle d'environ 3 jours (voir Figure 3.2 et Tableau Annexe A5). Ces pics marquent des épisodes de forte dissolution de l'olivine (pics de Si et de Mg) associés à une forte précipitation de carbonates dans le système (forte déplétion en Ca). Ils sont corrélés au volume de fluide présent dans la pompe d'injection du banc (Fig. 3.2). Ils correspondent au moment où la pompe commence à injecter le fluide dans l'échantillon (une fois le mélange « eau Volvic®-CO₂ » terminé ; voir Fig. 3.2). Nous pensons qu'il y a eu ici un problème de mélange homogène entre l'eau Volvic et le CO₂ dans la pompe d'injection du banc : la partie supérieure de cette pompe devait être plus concentrée en CO₂ (moins dense que l'eau). Par conséquent, à chaque épisode d'ouverture de la pompe sur le circuit (une fois le mélange « eau Volvic®-CO₂ » réalisé; voir flèches rouges sur la figure 3.2), le fluide

injecté était plus riche en CO₂ dans les premières heures d'injection de la pompe dans l'échantillon. Cela a entraîné des brefs épisodes de forte dissolution de l'olivine associés à une forte précipitation de carbonates. Puis, au fur et à mesure que la pompe d'injection se vidait dans l'échantillon, le fluide injecté était de moins en moins riche en CO₂. Cela a pu entraîner des taux des réactions (de dissolution et précipitation) moins efficaces dans le système. Ce cycle est répété à chaque d'ouverture de la pompe sur le circuit (une fois le mélange « eau Volvic®-CO₂ » terminé ; c'est-à-dire tous les trois jours).

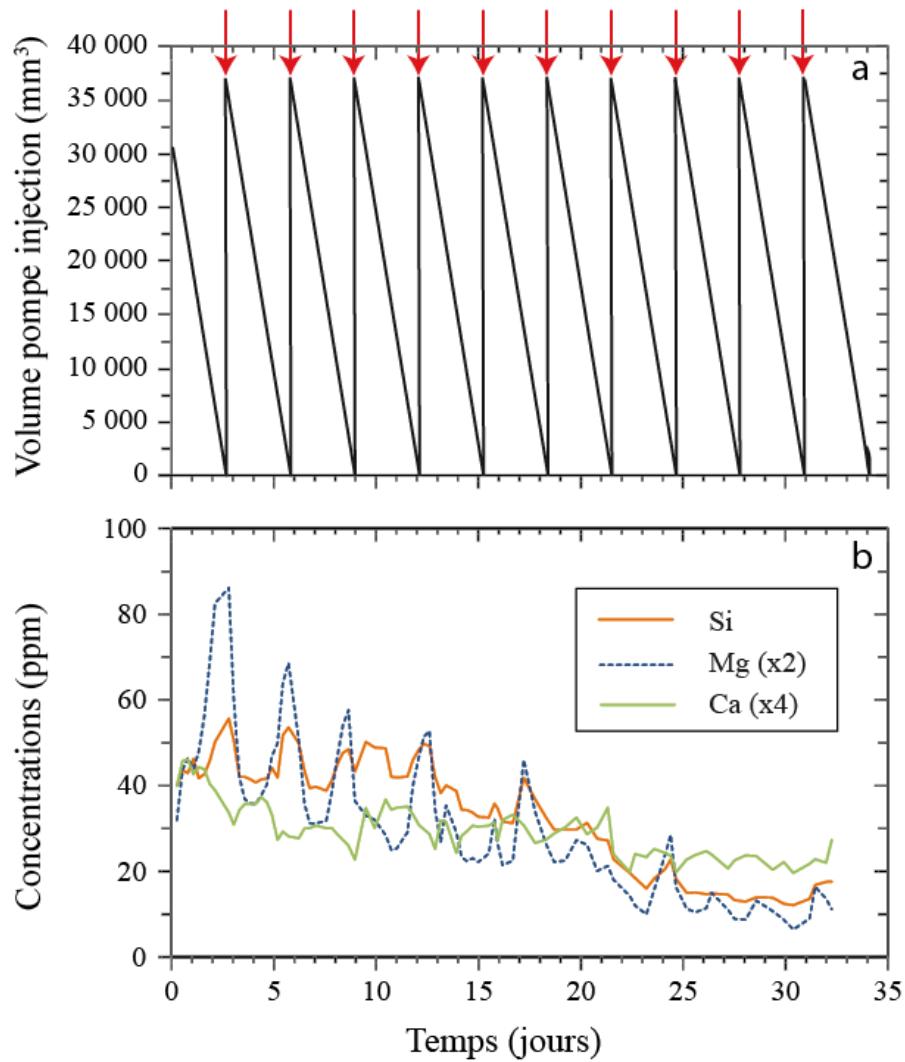


Figure 3.2. Graphiques de l'expérience 4 ($p\text{CO}_2 = 5 \text{ MPa}$) montrant (a) le volume de fluide (eau Volvic®-CO₂) dans la pompe d'injection du banc (en mm³) et (b) la concentration de Si, Mg et Ca dans les fluides prélevés en sortie d'échantillon (en ppm) au cours du temps. Les flèches rouges de la figure (a) correspondent au moment où la pompe commence à injecter l'eau Volvic® mélangée au CO₂ dans l'échantillon.

Suite à ce problème de mélange homogène de l'eau-Volvic® avec le CO₂, cette 4^{ème} expérience n'a pas été intégrée dans l'étude. Elle révèle néanmoins des résultats intéressants par comparaison avec ceux obtenus dans les 3^{ères} expériences de l'étude. En effet, les analyses MEB réalisées sur le 4^{ème} échantillon ont révélé une précipitation abondante de grains de carbone amorphe (localisés en entrée d'échantillon ; comme pour les trois expériences précédentes) associée à une matrice de magnésite bien développée autour des grains d'olivine (comme pour l'expérience 3 ; voir Figure 3.3).

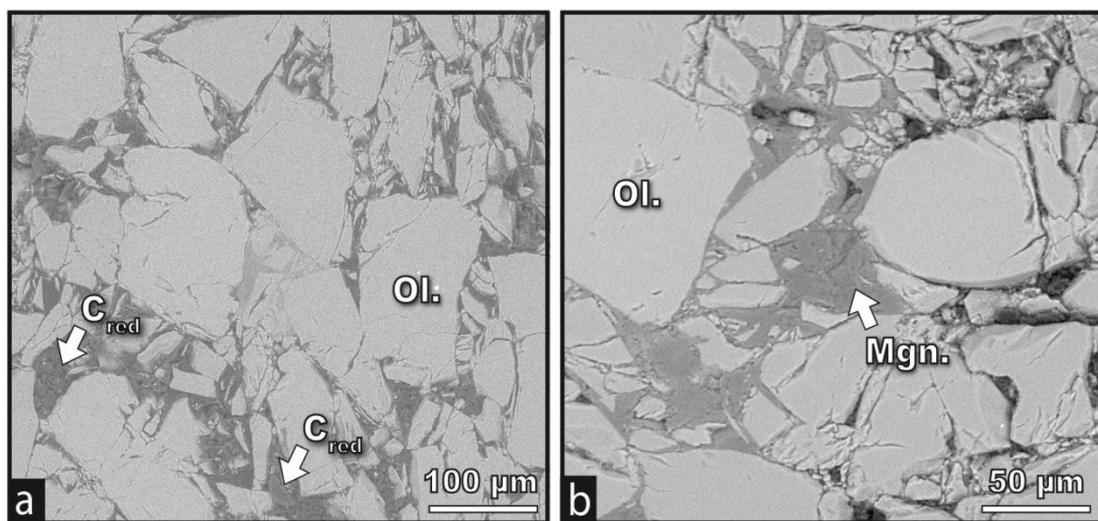
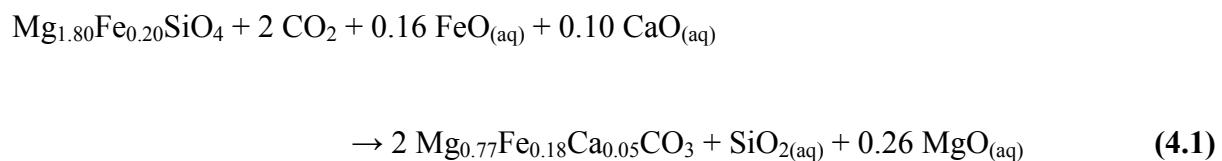


Figure 3.3 Photos MEB réalisés sur l'échantillon de l'expérience 4 ($pCO_2 = 5 \text{ MPa}$) montrant la précipitation (a) de grains de carbone réduit (C_{red}) et (b) d'une matrice de magnésite (mgn.) dans les pores de la roche.

Le bilan de masse, réalisé avec la même méthode de calcul que celle décrite dans l'étude (voir section 2 de ce Chapitre), montre une forte réactivité du fluide injecté avec l'agrégat ultrabasique (voir Figure 3.4). Une masse importante d'olivine a été dissoute au cours de l'expérience (~2.26 % par rapport à la masse initiale de l'échantillon). Elle est associée à une forte précipitation de carbonates dans le système, comprise entre 0.58 % (pour le scénario de faible carbonatation ; piégeage uniquement de Ca-Fe dans les carbonates) et 2.23 % (pour le scénario de forte carbonatation ; piégeage du Ca-Fe-Mg dans les carbonates). Cela représente un piégeage efficace du CO₂ de 0.52 à 2.70 % pour les scénarios de faible et de forte carbonatation, respectivement. Quand ces valeurs sont rapportées à la durée totale de l'expérience (774.05 heures soit 32.25 jours), on obtient un taux de dissolution de l'olivine de

$0.80 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ et un taux de carbonatation de $0.20 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ (faible carbonatation) à $0.97 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ (forte carbonatation). Même si le « carbone total » n'a pas été mesuré sur cet échantillon, on peut supposer que les valeurs obtenues avec le scénario de forte carbonatation sont plus proches de la réalité. En effet, cette 4^{ème} expérience n'a pas montré une quelconque précipitation de protoserpentine, de calcite ou de sidérite (comme dans les expériences 1-2, dites « à faible carbonatation ») mais elle a mis en évidence une formation abondante de magnésite (comme dans l'expérience 3, dite « à forte carbonatation »). Cela suggère que les processus d'interactions fluide-roche dans le 4^{ème} échantillon sont plus proches de ceux observés dans l'expérience 3 ($\text{pCO}_2 = 10 \text{ MPa}$) que dans les expériences 1-2 ($\text{pCO}_2 < 1 \text{ MPa}$). En présence d'une pCO_2 de 5 MPa, les réactions seront donc plutôt dominées par la carbonatation que par l'hydratation avec le piégeage de l'ensemble des cations divalents (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) dans des carbonates magnésiens ($\text{Mg}_{0.77}\text{Fe}_{0.18}\text{Ca}_{0.05}\text{CO}_3$):



Comme dans l'expérience 3, cette réaction montre que la carbonatation de l'olivine est efficace en présence d'une forte pCO_2 (ici 5 MPa), car deux moles de carbonates peuvent précipiter à partir de la dissolution d'une seule mole de forstérite d'après les calculs du bilan de masse.

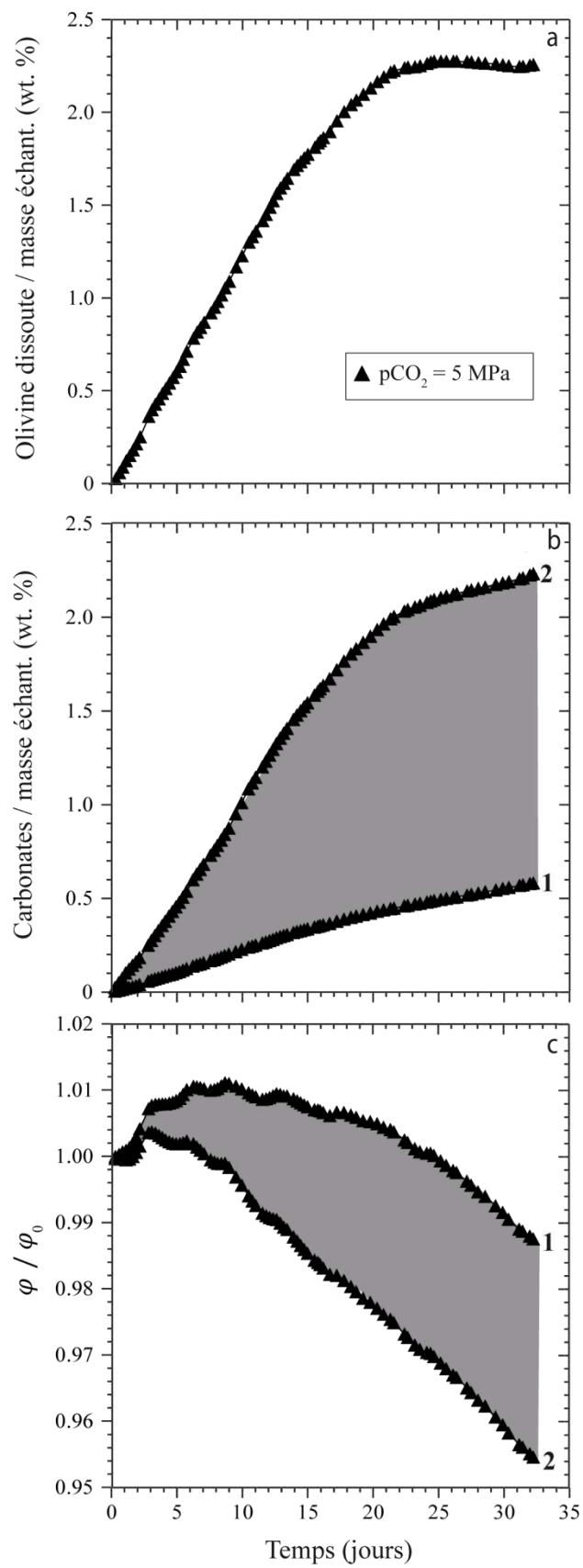


Figure 3.4. Calculs du bilan de masse pour l'expérience 4 ($pCO_2 = 5 \text{ MPa}$). Masse (a) d'olivine dissoute et (b) de carbonates précipités normalisée à la masse initiale des échantillons. (c) Evolution de la porosité de l'échantillon par rapport à sa porosité initiale. Les calculs ont été réalisés selon la même méthode que celle décrite dans les trois expériences de l'étude. (1) et (2) correspondent respectivement aux scénarios de faible carbonatation (piégeage du Ca-Fe sous forme de carbonates et du Mg sous forme de brucite) et de forte carbonatation (piégeage du Ca-Fe-Mg sous forme de carbonates) comme cela a été décrit dans l'étude.

Les résultats du bilan de masse montrent aussi une faible variation de la porosité de l'échantillon de 10.36 % à 10.22 % (pour le scénario de faible carbonatation) et de 10.36 % à 9.86 % (pour le scénario de forte carbonatation). Par rapport à la porosité initiale de l'échantillon, cela correspond à une diminution de ~1 % (dans le scénario de faible carbonatation) et de moins de 5 % (dans le scénario de forte carbonatation ; voir Figure 3.4). Ces valeurs sont cohérentes avec la faible diminution de perméabilité mesurée pendant l'expérience 4, passant de $3.3 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ à $1.1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (Figure 3.5). Notons que pour cette 4^{ème} expérience, aucun minéral secondaire avec une structure en feutre et/ou filament n'a été retrouvé dans l'échantillon ; contrairement aux expériences précédentes qui ont révélées la formation de protoserpentine (exp. 1-2) et de filaments de silice (exp. 3). Ces résultats semblent donc confirmer les hypothèses faites dans l'étude à savoir que la diminution de perméabilité de la roche est liée à la précipitation de phases secondaires riches en silice (qui réduisent le rayon hydraulique et la tortuosité des pores) et non pas à celle des carbonates. Or, la pérennité des processus de carbonatation *in situ* dans les aquifères ultrabasiques naturels repose sur le maintien d'une porosité et d'une perméabilité élevée dans le système (pour continuer à injecter et stocker le CO₂ sur plusieurs décennies).

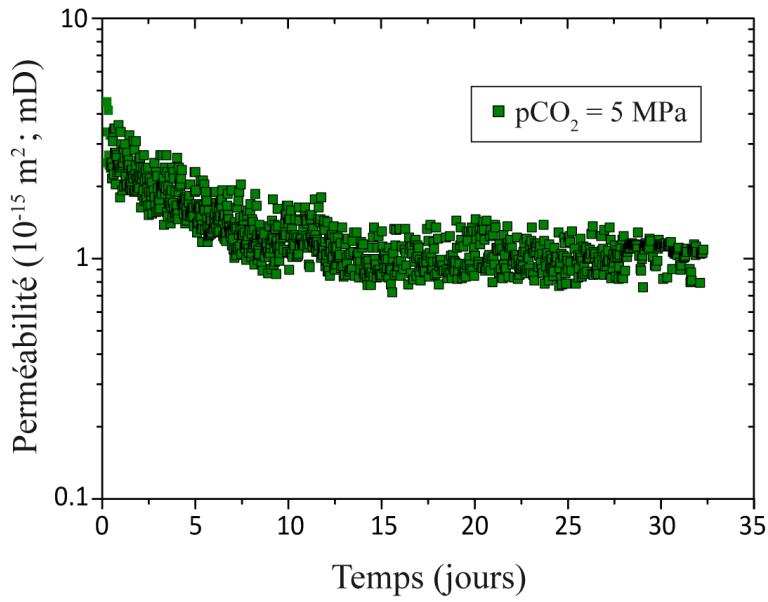


Figure 3.5. Evolution de la perméabilité (en mD) de l'expérience 4 ($pCO_2 = 5 \text{ MPa}$) au cours du temps (en jours).

Cela pose donc une question essentielle pour la séquestration géologique du CO₂ dans les réservoirs géologiques: est-ce qu'il est possible d'inhiber la précipitation de phases riches en silice, de type filament ou protoserpentine (néfastes à l'efficacité des interactions fluide-roche dans le système mais aussi au maintien des propriétés réservoirs de la roche hôte), via l'utilisation d'une pCO₂ de 5 MPa (c'est-à-dire une pCO₂ ni trop faible ($> 1 \text{ MPa}$) pour empêcher la précipitation de protoserpentine, ni trop élevée ($< 10 \text{ MPa}$) pour éviter celle des filaments siliceux) ? Ou bien, est ce que les phases riches en silice n'ont pas pu se former dans cette 4^{ème} expérience suite au problème de mélange homogène du CO₂ avec l'eau Volvic ? Car ce problème de mélange homogène est la seule condition expérimentale qui varie entre cette 4^{ème} expérience et les 3^{ères} expériences décrites dans l'étude.

Pour répondre à cette question, il faudrait reproduire cette 4^{ème} expérience dans des conditions techniques (*i.e.* de mélange de pompes) similaires aux 3 autres. Cette expérience pourrait aussi être couplée à d'autres expériences avec une pCO₂ intermédiaire entre 1 et 5 MPa afin de préciser davantage les processus d'interactions fluide-roche en fonction de la pCO₂. Cela permettrait notamment de savoir à quelle pCO₂ limite n'observe-t-on plus de précipitation de protoserpentine dans la roche et si cela correspond au moment où les magnésites commencent à se former dans le système.

5. Conclusions et perspectives

En conclusion, les 3 expériences présentées dans l'étude montre différentes réactions d'interactions fluide-roche en fonction de la pCO₂ injectée dans le système, et donc de la distance par rapport au puits d'injection dans les aquifères ultrabasiques naturels (voir le schéma bilan de la Figure 3.6 et les modèles numériques de Bacon et al. (2014)).

Dans des conditions de fortes pCO₂ à proximité du puits d'injection (0-10 m d'après Bacon et al. (2014)), les réactions seront dominées par (*i*) une dissolution massive de l'olivine associée à la formation de phases riches en silice et (*ii*) une carbonatation efficace marquée par la précipitation abondante de magnésite. Lorsque la pCO₂ du fluide diminue plus loin du puits d'injection (entre 10 et 50 m d'après Bacon et al. (2014)), les processus d'hydratation deviendront dominants avec la formation d'une protoserpentine mal cristallisée dans les pores de la roche. Une partie du CO₂ pourra être minéralisée sous forme de carbonates (riches en calcium et en fer) mais l'essentiel sera fixé en tant que carbone réduit. Ces résultats suggèrent que le réservoir ultrabasique choisi pour l'injection et le stockage minéral du CO₂ doit avoir une grande porosité et une grande perméabilité car la précipitation de minéraux secondaires (filaments de silice, protoserpentine) peut réduire fortement les propriétés pétrophysiques de la roche au bout de quelques semaines à quelques mois d'injection.

La 4^{ème} expérience réalisée en dehors de l'étude doit être reproduite et accompagnée d'autres expériences avec des pCO₂ intermédiaires entre 1 et 5 MPa. Cela permettrait non seulement (*i*) de confirmer les résultats obtenus dans l'expérience 4 (notamment sur l'évolution constante de perméabilité associée à une carbonatation efficace du CO₂ dans le système) mais aussi (*ii*) de mieux contraindre le modèle proposé dans la figure 3.5 en plaçant plus précisément la limite « carbonatation-hydratation » en fonction de la pCO₂ injectée et de la distance au puits d'injection.

Toutes les expériences présentées dans ce Chapitre ont aussi révélées une formation importante de carbone réduit en entrée d'échantillons. Cela témoigne du potentiel supplémentaire des olivines pour piéger encore plus efficacement le CO₂, mais cela suggère aussi une production possible d'hydrogène et/ou de composés carbonés via des procédés de

Fischer-Tropsch (Berndt et al., 1996). Ces résultats offrent donc de nouvelles perspectives d'études pour la séquestration *in situ* du CO₂ dans les aquifères ultrabasiques. Des expériences supplémentaires doivent être réalisées afin de mieux comprendre les conditions de formation du carbone réduit (et des gaz qui y sont potentiellement associés) lors de l'injection de CO₂ dans des échantillons ultrabasiques. Il serait notamment intéressant de mieux caractériser la structure électronique des métaux présents dans les échantillons (pour mieux comprendre les processus redox impliqués) mais aussi de réaliser de nouvelles expériences de percolation réactive avec un chromatogaz pour mesurer la production éventuelle d'hydrogène et/ou de composés carbonés lors des réactions d'interactions fluide-roche dans le système.

Puits d'injection

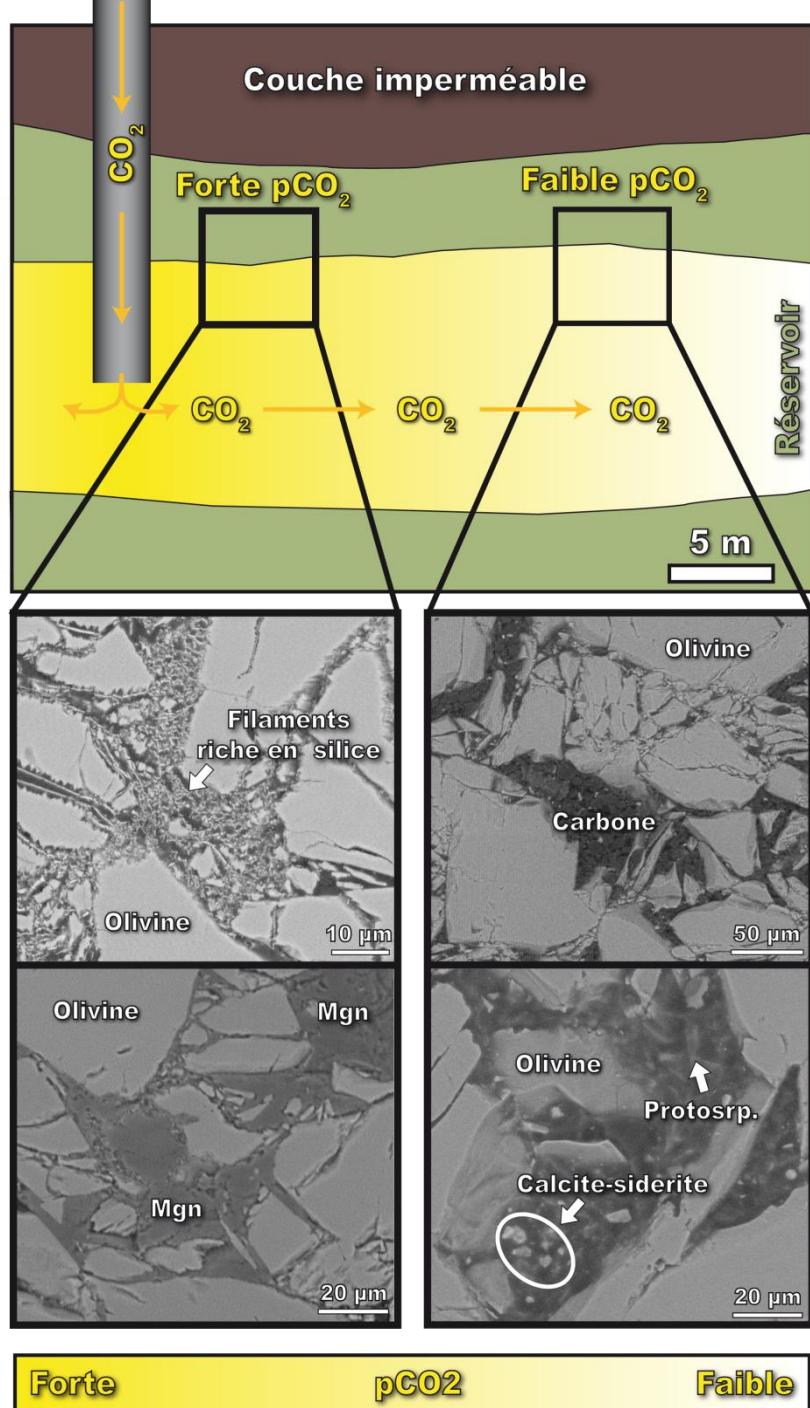


Figure 3.6 Schéma montrant l'évolution des chemins réactifs en fonction de la pCO₂ (et donc de la distance par rapport au puits d'injection) dans un aquifère ultrabasique naturel (protosrp : protoserpentine ; mgn : magnésite). L'échelle du schéma de cette figure est présente à titre indicatif pour donner un ordre d'idée de la localisation globale des processus dans le réservoir. Elle est déduite des simulations numériques de Bacon et al. (2014).

CHAPITRE IV

ROLE DU TRANSPORT SUR L'ALTERATION DES OLIVINES MAGMATIQUES

1. Introduction

La série d'expériences précédente a permis de caractériser les interactions fluides-roches dans un système uniquement constitué d'olivines de San Carlos (voir Chap. III). Elle a aussi révélé que le transport du fluide peut avoir un rôle déterminant sur les réactions de carbonatation et d'hydratation en contrôlant notamment le transfert des espèces chimiques jusqu'aux sites réactifs, leur temps de résidence à l'interface fluide-roche, les conditions d'équilibres chimiques dans le système et/ou le renouvellement du fluide dans la roche hôte.

Ce présent chapitre vise à approfondir ces processus dans un système légèrement plus complexe et analogue aux cumulats d'olivines dans les coulées de laves basaltiques. Les échantillons utilisés ici sont donc principalement constitués d'olivines magmatiques (Fo_{87}), provenant d'Hawaii (magmatisme de point chaud), avec des traces de basaltes et de chromite. L'effet du transport sur les processus de carbonatation et d'hydratation est ici étudié à travers deux paramètres: (i) le débit d'injection du fluide et (ii) les hétérogénéités locales du milieu poreux (taille, forme et connectivité des pores).

Plusieurs études ont suggéré que ces deux paramètres pourraient avoir un rôle critique sur la carbonatation et l'hydratation mais aucune étude n'a encore pu caractériser directement ces effets. Andreani et al. (2009) ont proposé qu'un meilleur contrôle du débit d'injection permettrait d'améliorer les taux de carbonatation des roches ultrabasiques mais aucune expérience n'a encore pu expérimenter directement ce paramètre. De même, plusieurs études ont suggéré un possible contrôle des hétérogénéités structurales des roches ultrabasiques sur les processus de carbonatation *in-situ* sans que cela n'ait été davantage étudié dans la littérature. Certaines études ont ainsi montré une dissolution anisotrope de l'olivine (Awad et al. 2000 ; King et al. 2010) ; d'autres une répartition géométrique des veines de carbonates au sein de massifs de périclases altérées (Kelemen and Matter, 2008) qui laissent tous deux penser à une possible organisation des processus de carbonatation (dissolution des olivines et précipitation des carbonates) au sein des aquifères ultrabasiques par rapport au flux, aux hétérogénéités locales du milieu ou à l'anisotropie de la roche hôte.

L'objet de ce Chapitre est de caractériser les effets directs (*i*) du débit d'injection et (*ii*) des hétérogénéités structurales de la roche hôte et du milieu poreux sur la carbonatation et l'hydratation des roches ultrabasiques à travers deux études.

La 1^{ère} étude vise à décrire le rôle du débit d'injection du fluide sur les réactions de carbonatation et d'hydratation via une série de 3 expériences réalisées entre 0.1 et 1 mL.h⁻¹ dans les conditions de P-T *in situ* (T = 180°C, pCO₂ = 10 MPa, P_{tot} = 15 MPa, P_{confinement} = 16.5 MPa). Les résultats de cette étude ont permis l'écriture d'un article soumis à *Applied Geochemistry* (Mars 2014 ; voir section 2).

La 2^{ème} étude abordée dans ce Chapitre a pour but de caractériser les effets des hétérogénéités structurales de la roche sur la carbonatation *in-situ* du CO₂. Pour ce faire, une série d'analyses fines et détaillées portant sur la structure de la roche et l'orientation cristallographique des minéraux (olivines et carbonates) par rapport à l'écoulement du fluide dans le système, a été réalisé depuis l'échelle micrométrique à millimétrique. Ces analyses ont été effectuées sur l'échantillon qui a révélé le plus fort potentiel de carbonatation par rapport au volume total de fluide injecté dans la roche lors de la série d'expériences précédentes (échantillon H2 ; exp. 3 ; voir section 2). Les résultats des analyses ont fait l'objet d'un article récemment accepté chez *American Mineralogist* (voir section 3).

2. “CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments”

S. Peuble^{a*}, M. Godard^a, L. Luquot^b, M. Andreani^c, I. Martinez^d, P. Gouze^a

^{+a} *Géosciences, CNRS-Université Montpellier 2, France*

^b *IDAEA, Geosciences, CSIC, Barcelona, Spain.*

^c *Laboratoire de Géologie de Lyon: Terre, Planètes, Environnement, ENS-Université Lyon 1-CNRS, UMR5276, Lyon, France.*

^d *Equipe Physico-chimie des fluides géologiques, Université Paris-Diderot and Institut de Physique du Globe de Paris, Paris, France*

**Corresponding author.*

Steve Peuble

Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2, cc060

Place Eugène Bataillon

34 095 Montpellier

FRANCE

Tel office: + 33 (0)467 14 39 44

Email: steve.peuble@gm.univ-montp2.fr

Submitted to Applied Geochemistry

Abstract

To test the impact of fluid flow on the reactivity of porous (ultra-)mafic rocks, reactive percolation experiments were realized during which CO₂-enriched water was injected at two different injection rates ($Q = 0.1$ and 1 mL.h^{-1}) through sintered analogues of olivine-accumulation zones in basaltic flows at temperature and fluid composition conditions ($T = 180^\circ\text{C}$; NaHCO₃ buffered solution) favourable for CO₂-mineralization (carbonation).

All experiments resulted in silicate dissolution, carbonate precipitation upstream and (proto)serpentine formation downstream indicating a decrease in the fluid reactivity along flow paths. The measured bulk carbonation rates ranged from 4 to 7.10^{-8} s^{-1} ; these values were significantly lower than previously published values of olivine carbonation rate obtained on powders in closed batch and flow-through reactors. Our study show complex couplings, at pore scale, between fluid flow, localization of reaction zones, and chemical reaction kinetics which in turn control hydrodynamic properties, carbonation rate and efficiency and fluid reactivity. This results in carbonation rates being higher when injection rates are high and permeability ultimately controlling carbonation reactions by limiting fluid input. During experiments, notable changes in permeability occurred for only minor changes in porosity indicating a control by the geometry of the porous network: heterogeneities in the distribution of flow paths favoured the localisation of precipitated minerals which in turn resulted in the closure of flow paths. This mechanism was particularly efficient at low injection rates. These results imply that controlling the injection rate could allow enhancing/limiting the efficiency of in situ carbonation.

Keywords

laboratory experiments, reactive open systems, porosity-permeability relationships, ultramafic reservoirs, CO₂ mineralization

1. Introduction

Geological carbon storage is one of the methods envisaged today for mitigating increasing CO₂ concentrations in the Earth's atmosphere; it consists in injecting CO₂ into geological reservoirs (see Bachu et al., 1994; Goff and Lackner, 1998; Gunter et al., 1993; Holloway, 1997; Jun et al., 2013; Matter and Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008; Rogers et al., 2006). Most of the targeted research and industrial pilot sites are deep aquifers and oil or gas depleted reservoirs within sedimentary rocks where CO₂ is expected to eventually dissolve into the pore-water (e.g., Bachu et al., 1994). This method however raises the issue of the long term safety of the storage, which stems from the possibility of CO₂ leakage that will accumulate below the caprock over periods of tens to hundreds of years before it is fully dissolved (IPCC, 2007; Kharaka et al., 2000; Kharaka et al., 2009). Also the storage capacity of sedimentary reservoirs around the world is limited (IPCC, 2007). Recently, alternative approaches focussing on injecting CO₂ into non-conventional geological reservoirs, such as ultramafic and mafic igneous rocks (peridotites and basalts), have been explored (Gislason et al., 2010; Goldberg and Slagle, 2009; Goldberg et al., 2008; Kelemen et al., 2011; Matter and Kelemen, 2009; McGrail et al., 2006; Oelkers et al., 2008). Ultramafic and mafic rocks were targeted because they are abundant at the surface of the Earth and particularly rich in divalent cations (Ca²⁺, Fe²⁺ and Mg²⁺) and, as such, have the highest potential among geologically common rock types to trap CO₂ as carbonates during fluid-rock reactions (a process hereafter referred to as CO₂ mineralization and as carbonation), thus providing a long term and safe storage for CO₂ (Garcia et al., 2010; Kelemen et al., 2011; Matter and Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008; Seifritz, 1990; Xu et al., 2004). Thick series of basaltic lava flows (e.g., flood basalts and ocean floor volcanic series) have been considered of particular interest for CO₂ injection tests because they have high porosity zones, commonly parallel to the subhorizontal lava flows, that would make them ideal for CO₂ trapping in pore space thus providing temporary geological storage previous to mineralization (e.g. Alfredsson et al., 2013; Goldberg and Slagle, 2009; Goldberg et al., 2008). Two pilot projects are presently in progress in Iceland (Gislason et al., 2010; Matter et al., 2011) and in the Columbia River area (USA (McGrail et al., 2011)).

The alteration of basalt resulting from fluid-rock interactions is commonly observed in the oceanic sub-seafloor (e.g. Alt and Teagle, 1999; Bach et al., 2004) and on continents (e.g. Dessert et al., 2003; Rogers et al., 2006) and, geochemical studies are currently underway to produce realistic estimates of its yield and impact on global carbon flux, today and over the past (Alt and Teagle, 1999; Gaillardet et al., 1999; Nakamura and Kato, 2004). In natural basaltic systems, CO₂ mineralisation occurs as a part of a complex suite of fluid-rock reactions involving silicate dissolution and precipitation of hydrous phases, carbonates and minor phases (e.g., oxides) that may in turn modify flow paths and the hydrodynamic properties of the reacted rocks. Enhanced in situ CO₂ mineralisation will require efficient fluid flow into the basaltic reservoir however, in contrast to natural systems, the injected fluids will be highly disequilibrated or supercritical (wet) CO₂ (Bénédith et al., 2009). Consequently, only laboratory experiments allow determining the reaction suite(s) in these highly reactive fluid-rock systems.

Over the last decade, extensive experimental work has provided a better understanding of the chemical processes controlling the dissolution of basaltic rocks (Gudbrandsson et al., 2008, 2011; Schaefer and McGrail, 2009) and of silicate minerals dominant in (or representative of) mafic and ultramafic systems such as olivine (Awad et al., 2000; Chen and Brantley, 2000; Daval et al., 2011; Giammar et al., 2005; Golubev et al., 2005; Grandstaff, 1978; Hänenchen et al., 2006; Kaszuba et al., 2013; Klein and Garrido, 2011; Klein and McCollom, 2013; Oelkers and Gislason, 2001; Pokrovsky and Schott, 2000; Prigobbe et al., 2009; Rosso and Rimstidt, 2000; Wogelius and Walther, 1990), wollastonite (Daval et al., 2009; Daval et al., 2009b; Weissbart and Rimstidt, 2000), plagioclase (Chou and Wollast, 1984, 1985; Palandri and Kharaka, 2004), and basaltic glasses (Daux et al., 1997; Gislason and Oelkers, 2003; Techer et al., 2001) as well as the associated precipitation of carbonates (e.g. Giammar et al., 2005; Hänenchen et al., 2008; Saldi et al., 2012) at conditions analogous to those envisioned for geological carbon storage. These studies allowed to define the critical roles of pH (e.g. Chen and Brantley, 2000; Pokrovsky and Schott, 2000; Wolff-Boenisch et al., 2004), pCO₂ (e.g. Giammar et al., 2005; Hänenchen et al., 2008; Hänenchen et al., 2006), temperature (Gerdemann et al., 2007; Klein and Garrido, 2011; Oelkers, 2001), salinity (Prigobbe et al., 2009), cationic fluid composition (Andreani et al., 2013; Daval et al., 2010) and reactive surface areas (e.g. Chizmeshya et al., 2007; Daval et al., 2009; Daval et al., 2011; King et al., 2010;

Stockmann et al., 2011) for CO₂ mineralization and to quantify their effects on reaction kinetics (e.g. Kelemen et al., 2011 and references therein). In spite of these recent progresses, numerous gaps of knowledge remain; in particular, little is known on the actual coupling of dissolution and precipitation reactions and their effect on fluid flow within percolated (ultra)mafic rocks when reactions occur far from thermodynamic equilibrium as it is expected during injection of CO₂-rich fluids (Jun et al., 2013). Geochemical computer codes linked with porous flow models (Van der Lee et al., 2003; Xu et al., 2011) can provide insights on the porosity changes due to dissolution-precipitation reactions and how they will modify fluid flow and thus carbonation rates (e.g. Aradóttir et al., 2012; Pruess et al., 2004; Xu et al., 2004). However, recent experimental studies have shown also that coupled transport-reaction processes occurring at the pore scale can result in local heterogeneities that will in turn control the composition of the fluids, the distribution of reaction products and permeability and thus the actual reactivity of percolated geological systems (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Luquot et al., 2012). The development and the role of these microenvironments remains poorly constrained (Steefel et al., 2005), yet characterizing and taking into account these coupled pore scale processes will be critical for reactive transport modelling to be used as a tool to predict the fate of injected CO₂ in pilot (and possibly future industrial) sites in ultramafic and basaltic basements.

We present the result of a series of reactive percolation experiments realized to investigate the interplay between hydrodynamic and reactive processes during CO₂-mineralization in olivine rich basaltic layers. The percolated samples were sintered cores of magmatic olivine to simulate a layer enriched in olivine pheno- or xenocrysts in picritic or olivine-phyric basalts. The experimental conditions (temperature, solid and fluid compositions) were set to induce carbonation reactions in olivine (T = 180°C; addition of NaHCO₃ in injected fluid, e.g., (Andreani et al., 2009; Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2001)). Experiments were realized at two different flow injection rates with the aim of characterizing the effect of flow on carbonation efficiency at the scale of a rock sample and thus to better understand its role at the scale of a basaltic reservoir.

2. Experimental and analytical methods

2.1. Experimental setup

The reactive percolation experiments were carried out using the CO₂ sequestration evaluation flow system ICARE Lab 2 that allows studying water-rock interactions in confined permeable cylindrical samples, at controlled pressure, temperature and inlet fluid composition, while monitoring continuously permeability changes. A pressurized computer-controlled micro-sampling tool enabled periodic sampling of the outlet fluids. The technical characteristics of the ICARE Lab 2 experimental setup are described in details in Luquot et al. (2012).

The reactive-percolation experiments presented here consisted in injecting CO₂ rich water into sintered olivine cores. Two initial injection rates were used: 1 mL.h⁻¹ ($278 \times 10^{-12} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) for experiment H1 and 0.1 mL.h⁻¹ ($27.8 \times 10^{-12} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) for experiment H2. A third experiment, H1', was realized at identical experimental conditions as H1. All reactive-percolation experiments were carried out at the same total pressure P_{tot} = 12 MPa, temperature T=180°C, and CO₂ partial pressure pCO₂=10 MPa. The confining pressure applied on the Teflon sleeve covering the sample was 110 % of the total injection pressure. The temperature and the composition of the injected fluid were chosen, based on previous experimental studies (Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2001), to be the most favourable for fast carbonation reactions. The injected water is MilliQ water enriched in pure-grade Panreac Sodium Hydrogen Carbonate (Na = 13 g.L⁻¹; NaHCO₃=0.57 mol.L⁻¹) and mixed with supercritical CO₂ following the protocol described in Appendixes A1 and A2. Because of the dissociation of CO₂ in fluids producing carbonic acid (H₂CO₃), high pCO₂ results in decreasing pH and NaHCO₃ is used to buffer pH. Before mixing with CO₂, the pH of the solution, measured at 20°C, was 8.2. At 180°C after mixing, the pH of the injected solution, calculated using the PhreeqC geochemical code with the llnl.dat database (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013), was 6.6 and the total Dissolved Inorganic Carbon of the injected water was 0.62 mol.L⁻¹ (mainly as CO₂ and HCO₃⁻).

The differential pressure between the inlet and outlet fluids ΔP (in Pa) was continuously measured during the experiments. Assuming laminar flow conditions, the permeability k of the sample (in m^2) was calculated using Darcy's law:

$$k = (Q \cdot \mu \cdot L) / (S \cdot \Delta P) \quad (1)$$

with Q the injection rate (in $m^3 \cdot s^{-1}$), μ the dynamic fluid viscosity (1.6×10^{-4} Pa.s for 0.57 M NaHCO₃-rich water at 180°C (Mao and Duan, 2009)), and L and S the sample length (in m) and cross-sectional area (in m^2) respectively.

2.2. Sample preparation

The cylindrical cores (6.35 mm diameter and 13 mm length (L)) of sintered olivine grains were prepared from coarse grained olivine-rich beach sand sampled on the southern shore of Hawaii, between Ka Lae Point and Papakolea Beach (Hawaii Island, USA). This sand was the result of the erosion of the olivine-rich lava flows emplaced on the southwest rift of the Mauna Loa volcano and comprised a mixture of olivine, basaltic material and minor carbonates. It was first crushed and sieved. The 200-315 µm fraction was ultrasonicated 10 min in diluted hydrochloric acid (~2% HCl) and rinsed in MilliQ water 3 times, dried for ~12h at 110°C then sorted on a Frantz Isodynamic magnetic separator to concentrate the olivine fraction. The recovered olivine fraction was ultrasonicated 10 min in ~2% HCl 3 times then rinsed 15 min in MilliQ water 3 times to remove remaining traces of carbonates, fine rock powders and HCl. The resulting 200-315 µm olivine fraction was dried for ~12h at 110°C, pressed at 5 MPa and 25°C in a nickel capsule before sintering in a Paterson press (Geosciences Montpellier) at 1180°C with a confining pressure of 150 MPa during 6 hours. The porosity ϕ of the three sintered olivine samples (H1, H1' and H2) was then determined by triple weight method (Dullien, 1979). Results are summarized in Table 1 and in Appendix A3.

2.2. Fluid chemistry

The injected and sampled outlet fluids were acidified (2% HNO₃) and their compositions determined by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; CIRAD, Montpellier, France) for experiments H1 and H1' and by Inductively Coupled

Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS; Geosciences Montpellier, France) for all experiments. Results are reported in Tables A1 and A2. Analytical methods, summarized below, are detailed in Appendix A2.

The Si, Al, Fe, Mg, Ca and Na composition of the fluids were analysed on a Varian Vista ICP-AES equipped with a coupled-charge detector device. The detection limit was better than 0.03 ppm for all the analysed elements. The analytical reproducibility, determined by the standard addition method using the AccuStandard Reference® solution, was within 5% at concentrations < 0.5 ppm and 3% at higher concentrations.

The composition of the fluids in Si, Al, Fe, Mg, Ca, Co, Ni, Mn, Cr, V, Zr, Y and Sr was determined on a Agilent 7700X quadrupole ICP-MS. Samples were analysed after a dilution of 50 in acidified MilliQ (2% HNO₃) and Indium (1 ppb) was used as an internal standard. The reproducibility and accuracy of measurements were assessed using SLRS-4. Reproducibility was better than 10% at concentrations < 1 ppb and better than 2% at higher concentrations. ICP-MS and ICP-AES results were consistent. For simplicity, only ICP-MS results were used for illustration and mass balance calculations.

2.4. Mineralogical and chemical characterization of the samples

The mineralogy and composition of the samples were characterized before and after experiments using spectroscopic and geochemical methods. A fraction of the largest silicate grains constituting the Hawaii beach sand (olivine, basaltic glass, augite, plagioclase and chromite) was separated optically and a grain mount was made for optical and mineral characterization. A sub-sample of the olivine fraction used to make the sintered cores was crushed for bulk analyses to preserve enough reacted material for the other bulk elemental and mineralogical characterization techniques, only this starting material was analysed for bulk rock major and trace element chemistry. Its major element composition was determined using X-ray fluorescence at Geolabs (Canada; Table 2). Complementary trace element analyses were done by ICP-MS (Agilent 7700X quadrupole ICP-MS, Geosciences Montpellier) following the procedure described in Ionov et al. (1992) and Godard et al. (2000) for V, Ni, Sr and Zr (Table 2). Analytical reproducibility was within 5 %.

After experiments, the reacted samples were longitudinally sectioned (along the fluid percolation direction) and thin sections realized for optical and electron microscopy (Scanning and Transmission Electron Microscopy – SEM and TEM) and Raman spectrometry analyses. TEM thin sections were first glued with CrystalBond® thermal resin. Araldite was used for gluing single hole copper TEM grids on selected areas. Grids were later extracted by heating the resin and thinned with ion beam milling (Gatan 690 Precision Ion Polishing System) before being carbon coated. The remaining material was crushed to provide a first order estimate of the bulk carbon and water contents.

The bulk CO₂ and H₂O concentrations of the starting material and of Samples H1 and H2 were determined using step-heating experiments (Javoy and Pineau, 1991; Pineau and Javoy, 1994) at IPGP (France) according to the following method. The ~100 mg powdered sample was loaded in a quartz tube and connected to a vacuum line. Vertical cylindrical furnace was used to heat progressively the sample with temperature stability of ±1-2°C. First, powder was degased one night at room temperature and then heated 1 hour at 100°C to eliminate surface contaminants such as water and other adsorbed compounds. Secondly, powder was heated at 1100°C for 1 hour to extract the volatiles under oxygen atmosphere raised up to 400 Pa after 30 minutes of reaction. This method certifies complete decarbonation including oxidation of all possible reduced phases (e.g. graphite-type). Thirdly, liquid nitrogen trap was used to cryogenically separate and collect gaseous CO₂ and H₂O. Water was converted to H₂ by reaction with hot uranium (800°C). The Toepler pressure gauge allows the quantification of CO₂ and H₂ with a precision better than 5%. The mean blank values are 0.05 wt.% for CO₂ and 0.02 wt.% for H₂O. The total carbon content of Sample H1' was determined using a Leco SC144 DRP carbon analyser (CIRAD, Montpellier). Results are reported in Tables 3 and A5.

The characterization of minerals and reactive surfaces was completed optically and using Electron Microscopy (SEM, Montpellier University, France, and TEM, CLYM-Lyon University, France). SEM images were acquired on a FEI Quanta FEG 200 Scanning Electron Microscope, with an acceleration voltage of 15 kV and an ambient pressure of 0.67 torr. TEM observations were realized on a TopCon EM-002B, operating at 200 kV with 0.18 nm point-to-point resolution.

Mineral identification was achieved on a LabRAM ARAMIS IR2 confocal micro-Raman spectrometer equipped with a CCD detector (IGC, Montpellier, France). The spectral resolution was ± 1 cm $^{-1}$. Raman spectra were obtained by excitation with a 473 nm radiation from a diode laser generating less than 20 mW. The samples were mounted on a XYZ motorized stage with 0.1 μm step resolution.

The starting material and the percolated olivine-rich cores were analysed with a Electron Probe Microanalyser (EPMA) using a CAMECA SX 100 (Geosciences Montpellier) equipped with five wavelength-dispersive X-ray spectrometers (WDS) to determine the major element compositions of primary minerals and of mineral reaction products. The samples were C-coated before measurements. The analyses were done with 20 kV accelerating potential and 10 nA beam current. Results are reported in Tables 2 and A4.

Finally, the magnetic susceptibility of each sample was measured before and after percolation experiments to detect the formation of magnetite. Analyses were made using a MS2 meter susceptibility system of Bartington Instruments operated at 0.565 kHz, for values ranging between 1×10^{-8} and 9999×10^{-8} m $^3\cdot\text{kg}^{-1}$, with an uncertainty of 1 % (Geosciences Montpellier; Table 1).

3. Results

Hereafter, we present and compare the results of high injection rate experiment H1 ($Q_{t=0} = 1$ mL.h $^{-1}$) and low injection rate experiment H2 ($Q_{t=0} = 0.1$ mL.h $^{-1}$). The duplicate high injection rate experiment H1' led to similar changes in permeability, mineralogy and chemistry as H1 and both were used for mass balance calculations. For clarity, the results of experiment H1' are presented in Appendix A3.

3.1. Initial characteristics of the olivine-rich cores

In situ analyses of olivine indicate that this mineral has variable and Fe-Ca rich compositions ($\text{Mg}_{1.73}\text{Fe}_{0.25}\text{Ca}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4$; Fo $_{87.5\pm2.5}$). The starting material of sintered cores overlaps in composition with olivine grains confirming the optical observations that it was predominantly made of this mineral (Table 2). However, it is characterized also by slight enrichments

relative to olivine in CaO and Al₂O₃. These elements are constitutive of the olivine host basalts, glass and associated minerals (clinopyroxene, plagioclase and chromite), but they are at very low concentration in olivine (Table A4). These slight enrichments thus suggest that the starting material contained also traces of basaltic material (<<0.5 wt.%).

Olivine cores have similar porosities ($\phi_{H1} = 6.15\%$ and $\phi_{H2} = 6.02\%$) but the initial permeability of Sample H1 is almost one order of magnitude higher than that of Sample H2 ($k_{H1} = 330.10^{-18}$ m² and $k_{H2} = 41.10^{-18}$ m²; Table 1). This difference in permeability reveals differences in the initial geometry of the porous network (e.g., tortuosity, constrictivity) from one sample to the other, that of Sample H1 being more favourable to the development of flow paths than that of Sample H2.

3.2. Permeability

All experiments resulted in a strong decrease of the permeability of the percolated samples (Figure 1). They were stopped when percolated samples became virtually impermeable, that is when the difference of pressure ΔP upstream and downstream of the sample reached ~ 2 MPa; this corresponded to a permeability of 10^{-18} m². In details, the duration of the experiments and the rate at which permeability changed varied greatly from one sample to the other.

Experiment H1 lasted 4 days. Initially, the rate at which the permeability of the core decreased was relatively fast ($dk/dt \sim 11 \times 10^{-18}$ m².h⁻¹). After one day it slowed down to $dk/dt = 5 \times 10^{-18}$ m².h⁻¹, and, after ~ 40 h, down to less than 0.5×10^{-18} m².h⁻¹. After 55.8 h, the injection rate Q was reduced progressively from 1 to 0.05 mL.h⁻¹ to reduce ΔP in the percolated sample and thus increase the duration of the experiment (Table 1). At each step of Q reduction, the rate at which permeability stabilized only momentarily, indicating that the mechanisms controlling the drop in permeability were not hindered by limiting fluid flow.

The injection rate Q was 0.1 mL.h⁻¹ during the whole duration of experiment H2. The rate of permeability decrease was on average 0.9×10^{-18} m².h⁻¹ then, after ~ 40 h, similar to high Q experiment H1; it decreased to less than 0.5×10^{-18} m².h⁻¹ until the end of the experiment.

3.3. Fluid chemistry

The compositions of the outlet fluids displayed significant variations during the experiments, with the exception of Na (Figures 2 and 3). Si, Fe, Al, Mg and Ca are constitutive elements of the silicate mineral phases present in the starting material (Tables 2 and A4) and their variations reflects the changes in the mineralogy and chemical compositions of the percolated samples with time.

The outlet fluids are characterized by systematic enrichments in Si, Fe and Al and depletions in Mg and Ca compared to the composition of the injected fluid, indicating the dissolution of silicate phases and precipitation of Mg-Ca-bearing mineral(s). The extent of these chemical changes varies from one experiment to the other. High Q experiment H1 produced fluids enriched in Si, Fe and minor Al relative to injected fluid. During the first 24h, the outlet fluids displayed high and variable compositions in these elements (Si up to 126 ppm; Al up to 0.70 ppm and Fe up to 2.1 ppm). After $t \sim 24$ h, the outlet fluid compositions stabilized and were not modified by late changes in injection rates. They were Si-rich (~ 80 ppm) and virtually depleted in Fe and Al (< 0.5 ppm). Trace elements concentrated in the basaltic material such as Zr and V followed similar trends. These early peaks recorded by fluid time series are interpreted as resulting from the dissolution of the smaller grains, probably heterogeneous in mineral composition, formed during sample preparation (e.g. Andreani et al., 2009). Mg and Ca trapping was observed after less than 12 h. These elements reached constant concentrations after ~ 24 h (Mg ~ 0.5 ppm; Ca ~ 2.5 ppm) suggesting that the precipitation of Mg-Ca-bearing mineral(s) controlled the chemistry of the fluids and was efficient from the onset of the experiment. Ni, an element enriched in olivine, followed a trend similar to Mg. The efficient trapping of Sr, an element enriched in carbonates, after $t \sim 2$ h, suggests quasi-instantaneous precipitation of these minerals.

Similar chemical enrichment and depletion trends were observed in the outlet fluids during experiment H2 but over a different range of compositions and time scales. One of the most striking characteristics of experiment H2 outlet fluids was their high concentration in Si (up to 370 ppm). In contrast, their concentration in Al was low compared to H1 outlet fluids (Figures 2 and 3), thus indicating that Si enrichments in H2 outlet fluids were not related to

mineral heterogeneities in the percolated samples but to lower flow rates. Changes in the fluid composition were observed for elements marking silicate dissolution, such as Ni and Mn for olivine, or Al, V and Zr for mafic minerals, but belatedly and over longer time scales compared to experiment H1. The composition of the outlet fluids at the end of experiment H2 tended toward constant compositions (Figure 2).

It is worth noting that elements controlled mainly by olivine dissolution (e.g., Si, Ni, Mn) and carbonate precipitation (e.g., Ca, Mg, Sr) reached constant concentrations. This suggests that the fluid-rock system had reached (or was reaching) a steady state when reactive-percolation experiments stopped, but with a different balance between dissolution and precipitation reactions as evidenced by the significant Si-enrichment in low Q outlet fluids compared to high Q outlet fluids.

3.4. Characterization of reacted samples

Thin section observations indicated that the reacted samples comprised mainly olivine. Also, in all percolated samples, larger pores were observed in the inlet zone (up to 6 mm wide) compared with the outlet zone. This suggests that silicate dissolution was particularly efficient in the inlet areas (Figure A6). This feature appeared more prominent in high Q sample H1 than in low Q sample H2.

Optical microscope observations together with SEM imaging also revealed the precipitation of reaction products in pores (Figure 4): ~1 μm silica grains (in particular in Sample H1) and iron oxides were observed as well as carbonate minerals. The measured magnetic susceptibility of the samples did not change during the reactive percolation experiments indicating that the precipitated iron oxides were not magnetite (or too minor to be detected).

The occurrence of carbonates and silica grains was limited to the inlet area in all reacted samples. Carbonates either formed small isolated grains often associated to silica grains (mostly in high Q experiment H1; Figure 4a and b) or filled completely the pores (low Q experiment H2). Raman analysis of carbonates in high Q sample H1 indicates a major peak at 1094 cm^{-1} that is typical of CO carbonate bonds (Rividi et al., 2010); however the minor peaks at 162, 292 and 710 cm^{-1} were too large to identify accurately the mineralogy of the

precipitated carbonates (Figure 5). SEM-EDS analyses coupled to EPMA measurements showed that most of the carbonates in Sample H1 are composed of iron, calcium, magnesium and trace manganese (Table 2): $\text{Fe}_{0.37}\text{Ca}_{0.33}\text{Mg}_{0.29}\text{Mn}_{0.01}\text{CO}_3$. They are thereafter referred to as Fe-Ca rich carbonates by opposition to the Mg-rich carbonates dominant in low Q sample H2. Magnesite ($\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}_{0.11}\text{Ca}_{0.01}\text{CO}_3$) and minor dolomite were the identified carbonate phases in Sample H2 (see also Peuble et al., 2014). In this sample, carbonates appeared larger (up to 50 μm) compared to those observed in sample H1, and were mostly localized upstream (~ 1 mm from the inlet zone).

Downstream ($\sim 5\text{-}7$ mm from the inlet zone), pores became devoid of carbonates. Close the outlet zones, a poorly crystallized material was observed at the olivine-pore interface (Figure 6) and, locally, lamellae of a high Mg/Si (~ 1.5 ; EDS-SEM) phyllosilicate appeared to grow perpendicular to the olivine surface (Fig. 4c and f). The texture of the phyllosilicates appeared denser in low Q sample H2 compared to those formed during high Q experiment H1. These minerals were destabilized rapidly under electron beam and presented a tetrahedral-octahedral (T-O) structure on selected-area electron diffraction pattern analyses (SAED TEM, Figure 6). They were identified as serpentine minerals embedded into protoserpentine, a poorly crystallized material formed during the first step of hydration processes and interpreted as homogeneous “gel type” phase facilitating the nucleation and growth of well crystallized serpentine (Andreani et al., 2008; Cressey, 1979; Godard et al., 2013).

Although carbonates distribution is highly localized, bulk rock analyses indicate CO_2 enrichments in the reacted samples compared to the starting material (Table 3) indicating that CO_2 mineralization was significant at the scale of the core sample during the experiments. The lowest values were measured in Sample H2. Water content was analysed only in Sample H1 and the differences in composition with the starting material were within analytical uncertainties.

4. Discussion

The injection of CO_2 -rich fluids into the porous olivine-rich cores produced dissolution of olivine (\pm basaltic components) and precipitation of carbonates upstream and of minor

serpentine type minerals downstream together with a steady decrease in permeability with time. The identified carbonates had Fe-Ca-rich compositions after the high Q experiments while dolomite and magnesite were identified as the dominant carbonate phases in the low Q reacted sample. The Si-concentration of outlet fluids during the low Q experiment was 3 times higher than during the high Q experiments. In the following, we use these results to discuss the coupling between chemical reactions and fluid flow and its impact on carbonation efficiency in low permeability olivine-rich rocks.

4.1. Mass balance calculations: quantifying dissolution-precipitation reactions

More than 99% of the total mass of primary ultramafic and mafic minerals can be described using Si, Fe, Al, Mg and Ca written as oxides. Mass balance calculations based on the composition of these elements in the outlet fluids provide a first estimate of the mass gained/lost by the reacting samples ($\Delta M(t)$), without making hypotheses on the extent of modal variations and on the nature of secondary products:

$$\Delta M(t) = \sum_{i=1}^n m_i(t) \quad \text{with} \quad m_i(t) = \int_0^t (c_{i,in} - c_{i,out}(t)) \cdot Q(t) \cdot dt \quad (2)$$

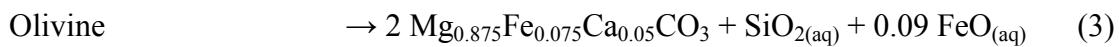
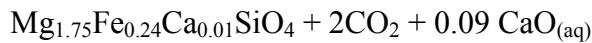
$c_{i,in}$ and $c_{i,out}$ represent the concentrations of the i^{th} oxide (in ppm $\sim \text{mg.L}^{-1}$) in the injected and outlet fluids respectively, Q the injection rate (in L.h^{-1}) and m_i the total mass of the i^{th} oxide (in mg) trapped in ($m_i > 0$) or released from ($m_i < 0$) the sample at time t . On a volatile free basis, reactive-percolation experiments resulted in an overall mass loss relative to the initial mass of the percolated samples of 0.63 wt.% for Sample H1, and of 0.27 wt.% for sample H2 (Figure 7). Mass changes were predominantly controlled by the release of Si into the fluids (0.66 wt.% SiO_2 for samples H1 and 0.27 wt.% SiO_2 for sample H2); this indicates dissolution of olivine but also of trace basaltic phases as revealed by the increase of the fluid concentration of elements depleted in olivine, such as Al and Zr (Figures 2 and 3). Dissolution of silicates should have resulted in strong enrichments in Mg, Fe and Ca in the outlet fluids but instead, chemical time-series show the trapping of Ca and, to a lesser extent, of Mg and Fe (Figure 2). These variations indicate efficient precipitation of Ca-Mg(-Fe) rich phases consistent with the secondary minerals observed in the reacted samples: carbonates with minor serpentine-type hydrous minerals, Fe-oxides and silica grains (Figures 4 - 6). Most

of the identified reaction products are rich in volatiles (CO_2 , H_2O) and these components must thus be taken into account to estimate the actual mass changes resulting from fluid-rock reactions; this implies quantifying the amount of precipitated minerals. For simplicity, the contribution of minor reaction products such as silica, hydrous minerals and Fe-oxides was neglected and CO_2 was the only volatile component included into mass balance calculations. The total mass changes, illustrated on Figure 7, were calculated using equation (2) with Si, Fe, Al, Mg, Ca and C written as oxides (Tables 3 and A5).

Bulk geochemical analyses of starting material indicated that percolated cores may have contained traces of basaltic components (<<0.5 wt.%) in addition to olivine. To estimate the possible effects of these basaltic components, mass balance was calculated assuming two-end-member compositions for the initial samples. First, the mass of dissolved silicates was calculated assuming that only olivine contributed to the release of Si in the fluids. A second estimate of the mass of dissolved silicates was calculated taking into account the contribution of basaltic phases. The mass of dissolved basalts was approximated assuming that (i) the averaged composition of the analysed grains of basaltic glasses was representative of the bulk composition of dissolved basaltic phases and (ii) Zr was concentrated only in this basaltic material and was not trapped in reaction products. The fraction of fluid Si that was not accounted for by basalt dissolution was attributed to olivine dissolution. Mass balance calculations indicated that the fraction of basaltic component in the dissolved material was negligible: it represented maximum 0.055 wt.% and 0.006 wt.% of the initial samples during experiments H1 and H2 respectively. The minimum amount of dissolved olivine was 1.59 wt.% and 0.65 wt.% at the end of experiments H1 and H2 respectively. The mass of carbonates was determined assuming that all trapped Fe, Ca and Mg had precipitated as carbonates. It was estimated at 1.92 ± 0.04 wt.% and 0.76 ± 0.01 wt.% at the end of high and low Q experiments respectively. Combined with estimates of silicate dissolution, these results indicate that carbonation reactions produced a mass gain of 0.32 ± 0.03 wt.% and 0.11 ± 0.01 wt.% for the high and low Q experiments respectively.

Fluid time series show that the amount of trapped CO_2 was 2.5 times higher during high Q experiments than during low Q experiment ($\text{CO}_2 = 0.95 \pm 0.02$ wt.% and 0.38 ± 0.01 wt.% respectively; Tables 3 and A5). Calculated CO_2 masses are consistent with bulk rock CO_2

analyses for high Q sample H1 (0.98 wt.% - Table 3). For low Q experiment H2, the calculated amount of trapped CO₂ was significantly higher compared to measured values (0.04 wt.%). In sample H2, carbonates were localized mainly in the first mm at the inlet; we speculate that they may have been plucked out during sample preparation (sawing) and that the total carbon content was thus underestimated in the measured powders, so only the estimates of trapped CO₂ based on mass balance calculation are used hereafter. On this basis, the carbonation reaction can be written as:



with (aq) referring to species transported by fluids. It shows that reactive percolation is an efficient mechanism for trapping CO₂: for each mole of dissolved olivine, 2 moles of carbonates are formed. The calculated composition of the carbonates is the same whatever the flow rate: it is Mg-rich with its Mg-Fe component coming from olivine dissolution and its Ca-component brought in mainly by the fluids. This result is in contradiction with that of the in situ mineralogical and chemical study of reacted samples; it suggests that the amount of minor and/or small carbonate phases may have been underestimated optically. For this reason, in the following discussion, reaction rates and porosity changes were calculated using fluid time series only.

4.2. Effective carbonation rates: evidences for a dual control by reaction kinetics and transport processes

Fluid time series allow distinguishing, first, an incipient stage during which fast and variable changes in the fluid compositions were observed followed by a stage marked by the stabilization of Si concentrations in the outlet fluids. The incipient stage corresponds to the preferential dissolution of the smaller grains (larger reactive surface area per unit volume) that were heterogeneous in composition compared to larger grains (olivine only) and mass balance calculations indicate that it had little impact on the total mass variations during experiments.

After this transient stage, the fluid-rock system reached (or was very close to) a steady-state characterized by constant fluid compositions (Figures 2-3). Compared to high flow rate experiments, H₂ outlet fluids were distinguished by higher concentrations in most elements released by silicate dissolution, thus suggesting a control by chemical kinetics. On the other hand, changes in fluid injection rate at the end of high Q experiment H1 did not result in changes in the fluid concentration of these elements, indicating that fluids and mineral(s) reached instantaneously local equilibrium and that reaction rates were controlled by transport (Figure 7). To better understand this paradoxical behaviour, chemical time series are used to quantify effective reaction rates and discriminate the role of chemical kinetics and transport at low and high injection rates. The rates were calculated using the data acquired when the system was at steady-state and for constant Q (Figures 8 and A7).

The effective carbonation rate (calculated per initial mass fraction of rock sample) was fast ($6.1(\pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ during high Q experiments compared to low Q experiment ($4.1(\pm 0.1) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$). However, the change in reaction rates was not of the same order of magnitude as the change of flow injection rate (~1.5 instead of 10) as it would have been expected for a system at equilibrium in which carbonation rates were controlled only by transport. Silicate dissolution rates (calculated per initial mass fraction of rock sample) were $5.4(\pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ during high Q experiments and $3.5(\pm 0.1) \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ during low Q experiment, that is the same variation as for carbonation rates (~1.5). The rate at which Si was released into the fluid was independent of the volume of fluids flowing through the samples (Figure 9): it was controlled mainly by silicate dissolution kinetics. In contrast, the amount of trapped Ca and Mg depended only on the volume of injected fluid (Figure 9). Fluids became almost immediately supersaturated with respect to carbonates, as expected from modelling of mineral saturation indices (Figure 10), and the kinetics of carbonate precipitation were fast compared to the processes providing cations for these reactions: on one hand, transport and fluid renewal and, on the other, dissolution of silicates. Transport of cations into the reaction zones explains the slightly faster effective carbonation rates compared to dissolution rates. In addition, efficient fluid renewal will maintain the fluid-rock system at disequilibrium thus explaining faster dissolution rates in high Q experiments compared to low Q experiments. However, ultimately, it is the coupling of sluggish silicate dissolution and of the more or less efficient fluid renewal that controls carbonation efficiency during the realized reactive percolation experiments.

4.3. Pore scale processes and reactivity of percolated olivine-rich cores

An important observation is the heterogeneous distribution of the secondary mineral phases along the main fluid flow direction in the reacted samples, with carbonates localized upstream and of hydrous phases downstream. This suggests variations in the reactivity of the fluid-mineral system with distance and time along the percolated porous samples. However, these changes do not result from significant changes in the CO₂ content of fluids. The outlet fluids were still CO₂ rich at the end of the experiments: trapped CO₂ represented 3.2 ± 0.6 mol.% and 18 ± 0.5 mol.% of the injected gaseous CO₂, and only 0.5 ± 0.1 mol.% and 2.9 ± 0.02 mol.% of the total carbon injected (including NaHCO₃) at the end of the high and low Q experiments respectively. The development of transient phases at the fluid-rock interface is one of the possible mechanisms that can induce changes in the reactivity of the fluid-mineral system: such phases may limit reactive surface area, and thus the actual reaction rates (e.g. Bearat et al., 2006; Daval et al., 2011; Sissmann et al., 2013). However, our observations did not allow identifying these phases in reacted samples. Alternatively, we posit that the heterogeneous distribution of secondary phases reveal local changes in the fluid composition resulting from dissolution-precipitation reactions along flow paths, which in turn changes local equilibrium conditions and therefore reaction paths, according to the following scenario.

Fluid time series show that the injection of CO₂-rich fluids instantaneously triggers silicate dissolution (Figure 2-3). Silicate dissolution not only releases cations but, as extensively described in previous experimental studies of dissolution of olivine (Chen and Brantley, 2000; Giammar et al., 2005; Golubev et al., 2005; Hänchen et al., 2006; Prigobbe et al., 2009) and basalt (e.g. Gislason and Oelkers, 2003; Gislason et al., 1993), this reaction consumes H⁺ and results in an increase of the pH of the solution which in turn changes the mineral saturation indices (Figure 10). Recent experimental studies indicate that this change of pH is fast in infiltrated porous media (< 1 h, Galeczka et al., 2014). During reactive percolation, the release of cations is determined by dissolution kinetics but the composition of the fluids will be controlled by mixing, at pore scale, of depleted reactive inlet fluids and cation-rich “reacted” fluids. Consequently, the increase in cation concentration and pH will be the strongest when fluid flow is low thus limiting continuous mixing with the inlet fluids.

We speculate that the differences in the composition of the dominant carbonate phases from one sample to the other was determined by this mechanism : mixing facilitates supersaturation relative to, and nucleation of, Mg-rich carbonates in low Q Sample H2, in contrast to high Q experiment H1 during which the steady input of Ca favoured nucleation of Ca-rich carbonates. The same mixing mechanism accounts for the localization of carbonates upstream and precipitation of (proto-)serpentine downstream in the studied samples: carbonate precipitation depletes fluids in divalent cations thus precluding further nucleation of carbonates downstream although fluids remained CO₂-rich. The formation of serpentine minerals shows that fluids remained slightly alkaline (pH > 7.2; Figure 10) throughout the samples during reactive percolation experiments.

The mass of CO₂ trapped as carbonates per injected fluid volume unit was 6 times higher during low Q experiment H2: it was 0.012(± 0.002) wt.% CO₂ per mL of injected fluid during high Q experiments and 0.065(± 0.003) wt.% CO₂ per mL of injected fluid during low Q experiment. These observations suggest that CO₂ trapping and therefore carbonation should be more efficient per fluid volume unit at low injection rates as illustrated on Figure 8. Yet, the overall carbonation was lower during the low Q experiment; it was stopped early because of permeability drop thus showing the ultimate control of hydrodynamics upon the reactivity of porous rocks.

4.4. Carbonation efficiency and permeability

Mass balance calculations indicated that the overall mass changes were small during reactions but the density of carbonates and of secondary hydrous phases such as serpentine is low compared to that of olivine (serpentine $\sim 2.5 \text{ g.cm}^{-3}$; carbonates $\sim 2.71 \text{ g.cm}^{-3}$ (calcite)- 3.05 g.cm^{-3} (ankerite); olivine $\sim 3.3 \text{ g.cm}^{-3}$ e.g. Deer et al. (1992)). The formation of low density minerals at the expense of olivine can result in an increase of the solid volume: this mechanism could decrease the porosity of the sample and, in turn, its permeability.

Porosity changes were deduced from mass balance calculations, using the density of calcite and ankerite (used as an analogue of Fe-Ca-rich carbonates identified in samples H1 and H1') as end-member estimates of the density of carbonates in the reacted samples. These

calculations indicate that porosity varied from 6.15% to 5.4-5.7% for experiment H1, and from 6.02% to 5.8-5.9% for experiment H2 (Figure 8). The calculated values of the final porosity represent 90% to 97% of the initial porosity of the H1 and H2 samples respectively. These variations are insignificant compared to the major drop in permeability measured during the reactive percolation experiments (one to two orders of magnitude; Figure 1). This result shows that the porosity-permeability relationships measured for these low porosity reactive samples cannot be accounted for by the power-law scaling equations commonly used to link permeability to porosity variations (e.g. Bernabé et al., 2003).

Permeability of reacting samples is governed primarily by their initial structure which determines the geometry of the porous network (tortuosity, effective hydraulic radius, ...) and by the changes in this structure induced by dissolution-precipitation reactions (Gouze and Luquot, 2011). In this context, two mechanisms can be invoked to explain the observed sharp decrease of permeability at almost constant porosity: minor precipitation of secondary minerals with textures favouring the closure of flow paths, and/or a control of flow distribution on local mass transfers and reactions that will in turn increase or decrease the tortuosity and/or the effective hydraulic radius.

Hydrous minerals and carbonates were observed as secondary minerals in reacted samples. Both have textures that may induce effective changes in the pore geometry at next constant porosity. The growth of serpentine-type minerals as filaments perpendicular to olivine surface (Figure 4) may have closed flow paths efficiently (e.g., (Godard et al., 2013)). Also, carbonates, the most abundant secondary phases, were characterized by different textures (and compositions) depending on fluid flow: Fe-Ca-rich carbonates were primarily observed as grains in the pores at the olivine surface (Figure 4-5) and magnesite, which appeared to fill completely pores, was observed in sample H2 (Figure 4 d-e). These differences in texture may explain in turn that the drop in permeability occurred earlier for the low Q experiment H2 compared to high Q experiments. However, the effect of these various texture and distribution of secondary minerals on the geometry of the porous network could not be quantified and therefore demonstrated, because all secondary minerals were too small and too minor in volume to be systematically mapped at the scale of reacted samples.

The role of the heterogeneities in flow distribution in the localization of mass transfers and reactions in porous media has been extensively demonstrated theoretically and experimentally (e.g. Cohen et al., 2008; Gouze and Luquot, 2011). Dissolution and precipitation localisation depends on the local value of the Peclet number $Pe(x)=v(x)\lambda/d$ with $v(x)$ the velocity of the fluid at position $x = (x,y,z)^T$, d the diffusion coefficient and λ the local pore length. Dissolution is enhanced in zones where the renewing of the fluid is large and transport is mainly advective, and precipitation is favoured in zones where the mixing of the elements released by dissolution is the most efficient, i.e. in zones where diffusion becomes an important component of transport (low Pe). The localisation of low Pe zones depends primarily on the rock structure; in olivine-rich cores, they are mainly flow paths roughly perpendicular to the main fluid direction, larger pores and/or dead-ends (e.g., Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013). In this context, reducing the flow rate also reduces $v(x)$ at any position x , so that the fraction of the pore space where diffusion is dominant increased (low Pe values) thus favouring a broader distribution of carbonates and serpentine-type phases and thus the closure of flow paths. As a result, the rate at which permeability dropped was not stabilized by the decrease in injection rates at the end of high Q experiments.

Another consequence of the heterogeneity of flow distribution in the percolated olivine-rich cores is that the composition of secondary phases should be (at least in part) controlled by the composition of dissolved olivine in diffusion dominated flow paths and that they should reflect more clearly the input of inlet fluids in advection dominated flow paths. The results of a statistical study of the distribution and crystallographic orientation of olivine and carbonates realized on sample H2 (Peuble et al, 2014) are consistent with this hypothesis. They show that pore filling magnesite was localized mainly in flow paths roughly perpendicular to the main fluid direction (low Pe) while grains of dolomite precipitated mostly along flow paths parallel to fluid flow direction (high Pe).

These mechanisms explain the complex coupling between reaction kinetics, flow rate and permeability during our experiments. The low Q experiment H2 became impermeable earlier and for a lesser extent of carbonation than high Q experiments, although effective carbonation rates per unit of sample mass were 2.5 times lower compared to high Q experiments. These complex feed-backs between hydrodynamic processes and reaction kinetics imply that low

injection rates will limit extensive carbonation of a percolated olivine-rich rock by efficiently cutting down fluid input.

5. Conclusions and implications for CO₂ geological storage

Reactive percolation experiments resulted in the dissolution of olivine (\pm basaltic components), the precipitation of carbonates and minor serpentine type minerals together with a decrease of permeability with time. In contrast to natural carbonation and thermodynamic modelling where carbonate precipitation is thought to occur in association with peridotite serpentization (e.g. Früh-Green et al., 2004; Klein and Garrido, 2011), carbonate precipitation occurred first (upstream) during the reactive percolation experiments then was followed by hydration processes and precipitation of serpentine-type phases (downstream). Fluid-rock reactions had a minor effect on the porosity of the rocks but efficiently decreased their permeability. The permeability of the percolated samples was determined primarily by the heterogeneities in the distribution of flow paths which in turn controlled the localisation of precipitated minerals. This process was favoured when the fluid injection rate was low thus explaining the stronger drop of permeability during the low flow injection rate experiment even though porosity changes were negligible and carbonation rates were low. Because it controls fluid input, permeability will be the main limiting parameter for carbonation in percolated reactive olivine rich rocks.

The bulk carbonation rates measured during the reactive percolation experiments ($4\text{--}7 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$) were significantly lower than previously published values of olivine carbonation rate that range from $2 \cdot 10^{-7}$ to 10^{-4} s^{-1} for fluid pH, pCO₂ values and temperatures covering that of the reactive percolation experiments (see review of Kelemen et al. (2011)). We interpret these differences as being related to the different conditions between our experiments and previous experimental studies that were carried out using batch and flow-through reactors. Reactive percolation experiments measure the chemical behaviour of a rock-dominated system whereas previous studies focused on water dominated experimental settings. Such a rock-dominated system is probably closer to conditions expected in deep geological reservoirs but it also favours the development of a suite of reactions controlled by the coupling of transport and chemical kinetics of dissolution-precipitation reactions at pore scale; in turn this process

determines the bulk reaction rates (e.g. Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Luquot et al., 2012). This complex mechanism is fundamentally different from that measured in water-dominated reactors.

The coupled kinetic-hydrodynamic control on the reactivity of the percolated rock resulted in complex relationships between carbonation rates and carbonation efficiency (Figure 8). Carbonation rate per mass unit of rock was 2.5 times faster when the flow rate was higher even though the amount of CO₂ trapped as carbonates per fluid volume unit was almost 6 times higher during the low flow rate experiment. However, carbonation was overall more efficient during the high flow rate experiment because permeability was maintained over a longer period (Figure 8). At the scale of an injection site, this dual behaviour could act as a self-sealing process for CO₂ storage. When a fluid is injected from a borehole into porous media, its velocity will decrease asymptotically with distance to the borehole. Close to the borehole, high fluid flow will result in less CO₂ trapping per unit of fluid but maintaining permeability will allow ultimately more carbonate formation similar to our high Q experiment. Far from the injection well, the decrease in fluid rate could lead to efficient carbonation per fluid unit but carbonation efficiency will be low because permeability drop will limit fluid input. Should CO₂-rich fluids lose their reactivity towards carbonate precipitation (e.g., changes in pH), precipitation of secondary hydrous phases may act similarly as a sealing mechanism controlling permeability and thus trapping CO₂-rich fluids in the pore space as fluid flow decreases far from the injection site. These variations of the CO₂ storage capacity of the olivine rich aquifer with distance to the injection well imply also that controlling the injection rate would allow enhancing/limiting the efficiency of in situ carbonation.

Acknowledgements: This research was supported by the ANR (CO₂FIX-ANR-08-PCO₂-003-02), CNRS (PIE-HY-GEO) and Université Montpellier 2 (Programme-Pluridisciplinaire-Energie). The authors gratefully acknowledge the assistance and insightful advices of B. Gibert, G. Fanjat and P. Camps and C. Douchet (Géosciences Montpellier) and B. de Moortele (Laboratoire de Géologie de Lyon) during sintering procedures and magnetic susceptibility, ICPMS and TEM analyses respectively. We thank three anonymous reviewers

for their detailed comments and suggestions and Michael Kersten (Executive Editor) and Luc Aquilina (Associate Editor) for editorial handling.

Table captions

Table 1: Experimental setup and sample characteristics for both experiments.

Table 2: Composition of the bulk starting material, of olivine and of carbonate reaction products. The major element composition of the starting material was analysed by XRF. The total Fe composition of the starting material was analysed as Fe_2O_3 and recalculated as FeO. Ni and trace elements were determined by ICP-MS; Ni was recalculated as NiO. Bulk rock CO_2 and H_2O contents were determined by step-heating experiments at IPGP. The composition of olivine and carbonates was determined by EPMA.

Table 3: Calculated mass and composition of dissolved silicates (Diss. sil.) and precipitated carbonates (Prec. carb.) during experiments H1 and H2, and resulting mass changes (ΔM) and final porosity for samples H1 and H2. Calculated trapped CO_2 values are compared to bulk rock analyses. The measured CO_2 composition of the starting material was 0.22 wt.%. Mass balance calculations were carried out using the methods detailed in the text assuming that only olivine is dissolved (“Olivine” model) and that olivine and basaltic material are dissolved (“Olivine & basalts” model). The amount of dissolved basaltic material was calculated assuming it had a typical depleted OIB (ocean island basalts) composition for Zr (250-300 ppm e.g. Sun and McDonough (1989)); “Olivine & basalts” shows the results of the most basaltic rich end-member calculation. Abbreviations: n.a.: not analysed.

Figure captions

Figure 1: Permeability k of the samples (in 10^{-15} m^2 ; mD) and injected flow rate Q (in mL.h^{-1}) as a function of time (in hours) for the 2 reactive percolation experiments.

Figure 2: Difference between the outlet and inlet fluid concentrations ($C_{\text{outlet}} - C_{\text{inlet}}$) in ppm for (a) Si, (b) Mg, (c) Al, (d) Ca and (e) Fe, as a function of the time of sampling (hours). Symbols in inset.

Figure 3: Difference between the outlet and inlet fluid concentrations ($C_{\text{outlet}} - C_{\text{inlet}}$) in ppm for (a) Mn, (b) Ni, (c) Cr, (d) V, (e) Zr and (f) Sr, as a function of the time of sampling (hours). Same symbols as in Figure 2.

Figure 4: SEM imaging of reacted samples after high Q experiment H1 (a, b, c) and low Q experiment H2 (d, e, f). (a, b) Several μm to tens of μm pores are observed in the olivine dominated matrix close to the inlet zone together with $\sim 1 \mu\text{m}$ Si- grains, Fe oxides and 1-10 μm Fe-Ca rich carbonates (Figure 4a). (c) Close to the outlet zones, the matrix of the reacted sample is still olivine-dominated but pores are smaller. No carbonates are observed in this area but filaments of a Mg-rich phyllosilicates (phyll.) appear to grow perpendicular to the olivine surface, locally filling the smallest pores. (d, e) The matrix of the reacted sample is olivine-dominated; large pores locally filled by large carbonates (dominantly magnesite - mgn.- and dolomite - dol.-) are observed close to the inlet zone. (f) Downstream, the pores of the olivine-rich matrix are smaller and no carbonate is observed. A dense network of $< 2 \mu\text{m}$ filaments of a Mg-rich phyllosilicate is observed perpendicular to the surface of the olivine grains.

Figure 5: (a) SEM image of a carbonate (carb.) rich area in the inlet zone of the high flow rate reacted sample and (b) Raman analysis of the same area. The Raman spectra of forsterite and carbonates (calcite, magnesite and siderite) are from Cnopsras et al. (1991) and Rividi et al. (2010), respectively.

Figure 6: TEM images of phyllosilicate-rich zones in high Q Sample H1. (a) The pores of the olivine-rich matrix (dark-grey) are filled with a poorly crystallized material identified as serpentine with selected-area electron diffraction (SAED) pattern (b). (c) Locally, well crystallized serpentine lamellae are observed. They are mostly perpendicular to the surface of olivine grains (Fig. 5a).

Figure 7: Cumulated mass variations relative to the initial mass of samples (in wt.%) as a function of time (in hours) for experiments H1 (a) and H2 (b). Total Mass corresponds to the sum of SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO and FeO. The calculated values (CO₂, Total Mass (including CO₂)) are obtained from mass balance calculations (see text for more details). Symbols in inset.

Figure 8: Mass of dissolved silicates (a, d) and precipitated carbonates (b, e,) normalized to the initial sample mass (in wt.%) as a function of time (in hours) and of the volume of injected fluid (in mL), respectively. (c, f) Porosity versus time (c, in hours) and volume of injected fluid (f, in mL). Dotted lines illustrate the olivine dissolution and carbonate precipitation rates (r in s^{-1}) (calculated when the system is at steady state). Same symbols as in Figure 2.

Figure 9: Mass of lost (a) SiO₂ and (b) FeO and (c) trapped (CaO + MgO) relative to the initial mass of reacted samples (in wt.%) versus the volume of injected fluid (in mL). Same symbols as in Figure 2.

Figure 10: Mineral saturation indices (SI = log IAP/K_{sp}; with IAP the ion activity product of the chemical species in the fluids and K_{sp} their solubility product) as a function of the fluid pH. SI > 0 indicates conditions favorable for precipitation, SI < 0 conditions favorable for dissolution. Simulations were performed using the geochemical code PhreeqC (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013) at the experimental conditions of this study. The fluid composition is that of the injected fluid. The model includes solid solutions assuming an ideal molecular mixing for olivine Fo₈₈ and carbonates (calcite, magnesite and dolomite). Calculations were run using the LLNL database and the equilibrium constants and enthalpy variations of reactions were deduced from “thermo.com.V8.R6.230” (March 2000 – <http://www.phreeplot.org/ppihtml/llnl.dat.html>) at temperature ranging from 0°C to 300°C. Symbols in inset.

References

- Alfredsson, H.A., Oelkers, E.H., Hardarsson, B.S., Franzson, H., Gunnlaugsson, E., Gislason, S.R., 2013. The geology and water chemistry of the Hellisheiði, SW-Iceland carbon storage site. International Journal of Greenhouse Gas Control 12, 399-418.
- Alt, J.C., Teagle, D.A.H., 1999. The uptake of carbon during alteration of ocean crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1527-1535.
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. American Mineralogist 98, 1738-1744.
- Andreani, M., Grauby, O., Baronnet, A., Muñoz, M., 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. European Journal of Mineralogy 20, 159-171.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoise, E., Gibert, B., 2009. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. Environmental Science & Technology 43, 1226-1231.
- Aradóttir, E.S.P., Sonnenthal, E.L., Björnsson, G., Jónsson, H., 2012. Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheiði geothermal field, Iceland. International Journal of Greenhouse Gas Control 9, 24-40.
- Awad, A., Koster Van Groos, A.F., Guggenheim, S., 2000. Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 1765-1772.
- Bach, W., Garrido, C.J., Harvey, J., Paulick, H., Rosner, M., 2004. Variable seawater–peridotite interactions —first insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. Geochemistry Geophysics Geosystems 5, Q09F26.
- Bachu, S., Gunter, W.D., Perkins, E.H., 1994. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. Energy Conversion Management 35, 269-279.

Bearat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Gormley, D., Nunuez, R., Carpenter, R.W., Squires, K., Wolf, G.H., 2006. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environmental Science & Technology* 40, 4802-4808.

Bénézeth, P., Menez, B., Noiri, C., 2009. CO₂ geological storage: integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale. *Chemical Geology* 265, 1-2.

Bernabé, Y., Mok, U., Evans, B., 2003. Permeability-porosity relationships in rocks subjected to various evolution processes. *Pure and Applied Geophysics* 160, 937-960.

Chen, Y., Brantley, S.L., 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2 < pH < 5. *Chemical Geology* 165, 267-281.

Chizmeshya, A.V.G., McKelvy, M.J., Squires, K., Carpenter, R.W., Bearat, H., 2007. A novel approach to mineral carbonation: enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost, U.S. Dep. Energy Final Rep. 924162. Arizona State University, Arizona.

Chou, L., Wollast, R., 1984. Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2205-2207.

Chou, L., Wollast, R., 1985. Steady-state kinetics and dissolution mechanism of albite. *American Journal of Science* 285, 963-993.

Cnopsras, A., 1991. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *American Mineralogist* 76, 110L1109.

Cohen, C.E., Ding, D., Quintard, M., Bazin, B., 2008. From pore scale to wellbore scale: Impact of geometry on wormhole growth in carbonate acidization. *Chemical Engineering Science* 63, 3088-3099.

Cressey, B.A., 1979. Electron microscopy of serpentinite textures. *Canadian Mineralogist* 17, 741-756.

Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., Stille, P., 1997. Kinetics aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology* 142, 109-126.

Daval, D., Hellmann, R., Corvisier, J., Tisserand, D., Martinez, I., Guyot, F., 2010. Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2615-2633.

Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F., 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology* 265, 63-78.

Daval, D., Martinez, I., Guigner, J.M., Hellmann, R., Corvisier, J., Findling, N., Dominici, C., Goffe, B., Guyot, F., 2009b. Mechanism of wollastonite carbonation deduced from micro- to nanometer length scale observations. *American Mineralogist* 94, 1707-1726.

Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology* 284, 193-209.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. An introduction to the rock-forming minerals. Longman Scientific & Technical Hong Kong.

Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L.M., Allegre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257-273.

Dullien, F.A.L., 1979. Porous media: fluid transport and pore structure. Academic press, New-York.

Früh-Green, G.L., Connolly, J., Plas, A., Kelley, D.S., Grobety, B., 2004. Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. *Geophysical monograph series* 144, 119-136.

Gaillardet, J., Dupre, B., Louvat, P., Allegre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159, 3-30.

Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2014. An experimental study of basaltic glass–H₂O–CO₂ interaction at 22 and 50°C: Implications for subsurface storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 123-145.

Garcia, B., Beaumont, V., Perfetti, E., Rouchon, V., Blanchet, D., Oger, P., Dromart, G., Huc, A.Y., Haeseler, F., 2010. Experiments and geochemical modelling of CO₂ sequestration by olivine: potential, quantification. *Applied Geochemistry* 25, 1383-1396.

Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H., 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology* 41, 2587-2593.

Giammar, D.E., Bruant, J.R.G., Peters, C.A., 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217, 257-276.

Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2003. Mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3817-3832.

Gislason, S.R., Veblen, D.R., Livi, K.J.T., 1993. Experimental meteoric water-basalt interactions: characterization and interpretation of alteration products. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1459-1471.

Gislason, S.R., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W., Matter, J., Stute, M., Axelsson, G.,

Fridriksson, T., 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: the CarbFix project. International Journal of Greenhouse Gas Control 4, 537–545.

Godard, M., Jousselin, D., Bodinier, J.L., 2000. Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: a study of the mantle section in the Oman Ophiolite. Earth and Planetary Science Letters 180, 133-148.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: a reactive-percolation experiment. Earth and Planetary Science Letters 371, 92-102.

Goff, F., Lackner, K.S., 1998. Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. Environmental Geosciences 5, 89-101.

Goldberg, D., Slagle, A.L., 2009. A global assessment of deep-sea basalt sites for carbon sequestration. Energy Procedia 1, 3675-3682.

Goldberg, D., Takahashi, T., Slagle, A.L., 2008. Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt. PNAS 105, 9920-9925.

Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2005. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. Chemical Geology 217, 227-238.

Gouze, P., Luquot, L., 2011. X-ray microtomography characterization of porosity, permeability and reactive surface changes during dissolution. Journal of Contaminant Hydrology 120, 45-55.

Grandstaff, D.E., 1978. Changes in surface area and morphology and the mechanism of a forsterite dissolution. Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 1899-1901.

Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2008. Dissolution rates of crystalline basalt at pH 4 and 10 and 25-75°C. Mineralogical Magazine 72, 155-158.

Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2011. An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 < \text{pH} < 11$ and temperatures from 5 to 75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5496–5509.

Gunter, W.D., Perkins, E.H., McCann, T.J., 1993. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion Management* 34, 941-948.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Baciocchi, R., Mazzotti, M., 2008. Precipitation in the Mg-carbonate system: effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science* 63, 1012-1028.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazzotti, M., 2006. Dissolution kinetics of fischeritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4403-4416.

Holloway, S., 1997. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion Management* 38, 103-108.

Ionov, D.A., Hoefs, J., Wedepohl, K.H., Wiechert., U., 1992. Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth and Planetary Science Letters* 111, 269-286.

IPCC, 2007. Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: B. Metz, O.R.D., P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (Ed.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.

Javoy, M., Pineau, F., 1991. The volatiles record of a popping rock from the Mid-Atlantic ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters* 107, 598-611.

Jun, Y.-S., Giammar, D.E., Werth, C.J., 2013. Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration. *Environmental Science & Technology* 47, 3-8.

Kaszuba, J., Yardley, B., Andreani, M., 2013. Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 77, 153-188.

Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., Blusztajn, J., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 546-576.

Kharaka, Y.K., Sorey, M.L., Thordsen, J.J., 2000. Large-scale hydrothermal fluid discharges in the Norris-Mammoth corridor, Yellowstone National Park, USA. *Journal of Geochemical Exploration* 69-70, 201-205.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Hovorka, S.D., Nance, H.S., Cole, D.R., Phelps, T.J., Knauss, K.G., 2009. Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Applied Geochemistry* 24, 1106-1112.

King, H.E., Plumper, O., Putnis, A., 2010. Effect of secondary phase formation on the carbonation of olivine. *Environmental Science & Technology* 44, 6503-6509.

Klein, F., Garrido, C.J., 2011. Thermodynamic constraints on mineral carbonation of serpentinized peridotite. *Lithos* 126, 147-160.

Klein, F., McCollom, T.M., 2013. From serpentinization to carbonation: New insights from a CO₂ injection experiment. *Earth and Planetary Science Letters* 379, 137-145.

Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO₂ percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty-Hill Formation – Otway Basin–Australia). *Chemical Geology* 294-29, 75-88.

Mao, S., Duan, Z., 2009. The viscosity of aqueous alkali-chloride solutions up to 623 K, 1000 bar and high ionic strength. *International Journal of Thermophysics* 30, 1510-1523.

Matter, J., Broecker, W.S., Gislason, S.R., Gunnlaugsson, E., Oelkers, E.H., Stute, M., Sigurdardottir, H., Stefansson, A., Alfredsson, H.A., Aradottir, E.S., Axelsson, B., Sigfusson, B., Wolff-Boenisch, D., 2011. The CarbFix Pilot Project - Storing Carbon Dioxide in Basalt. Energy Procedia 4.

Matter, J.M., Kelemen, P.B., 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. Nature Geoscience 2, 837-841.

McGrail, B.P., Spane, F.A., Sullivan, E.C., Bacon, D.H., Hund, G., 2011. The Wallula basalt sequestration pilot project. Energy Procedia 4, 5653-5660.

McGrail, P.B., Schaeaf, H.T., Ho, A.M., Chien, Y.-J., Dooley, J.J., Davidson, C.L., 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. Journal of Geophysical Research 111: B12201.

Nakamura, K., Kato, Y., 2004. Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO₂ sink in the early Archean. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 4595-4618.

O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C., 2001. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status, Presented at First National Conference on Carbon Sequestration, Washington.

Oelkers, E.H., 2001. An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. Chemical Geology 175, 485-494.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25°C and pH= 3 and 11. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 3671-3681.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO₂. Elements 4, 333-337.

Palandri, J.L., Kharaka, Y.K., 2004. A compilation of rates parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling, U.S. Geological Survey Open File Report 2004-1068. Menlo Park, California.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99: 310.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3--a Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: Ch. A43. U.S. Geological Survey Techniques and Methods book 6. USGS.

Peuble, S., Andreani, M., Godard, M., Gouze, P., Barou, F., Van de Moortele, B., Mainprice, D., Reynard, B., 2014. Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation and fluid flow. American Mineralogist.

Pineau, F., Javoy, M., 1994. Strong degassing at ridge crests: the behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, Mid-Atlantic ridge. Earth and Planetary Science Letters 123, 179-184.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 3313–3325.

Prigobbe, V., Costa, G., Baciocchi, R., Hänchen, M., Mazzotti, M., 2009. The effect of CO₂ and salinity on olivine dissolution kinetics at 120°C. Chemical Engineering Science 64, 3510-3515.

Pruess, K., García, J., Kovsek, T., Oldenburg, C., Rutqvist, J., Steefel, C., Xu, T., 2004. Code intercomparison builds confidence in numerical simulation models for geologic disposal of CO₂. Energy 29, 1431-1444.

Rividi, N., Van Zuilen, M., Philippot, P., Menez, B., Godard, G., Poidatz, E., 2010. Calibration of carbonate composition using micro-Raman analysis: application to planetary surface exploration. *Astrobiology* 10, 293-309.

Rogers, K.L., Neuhoff, P.S., Pedersen, A.K., Bird, D.K., 2006. CO₂ metasomatism in a basalt-hosted petroleum reservoir, Nuussuaq, West Greenland. *Lithos* 92, 55-82.

Rosso, J.J., Rimstidt, J.D., 2000. A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 797-811.

Saldi, G., Schott, J., Pokrobsky, O., Gautier, Q., Oelkers, E., 2012. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 93-109.

Schaef, H.T., McGrail, P.B., 2009. Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry* 24, 980-987.

Seifritz, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486.

Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaguet, A., Pinquier, Y., Findling, N., Martinez, I., 2013. The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology* 357, 186-202.

Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Lichtner, P.C., 2005. Reactive transport modeling: an essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* 240, 539-558.

Stockmann, G.J., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2011. Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 1: Basaltic glass. *Chemical Geology* 284, 306-316.

Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications 42, 313-345.

Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., Liotard, J.-M., 2001. Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. Chemical Geology 176, 235-263.

Van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P., 2003. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. Computers and Geosciences 29, 265–275.

Weissbart, E.J., Rimstidt, J.D., 2000. Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4007-4016.

Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1990. Olivine dissolution at 25°C: effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 943-954.

Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Putnis, C.V., 2004. The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4843-4858.

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

Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zhang, G., Zheng, L., Pruess, K., 2011. TOUGHREACT Version 2.0: a simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. *Computers and Geosciences* 37, 763-774.

Table 1

Experimental conditions ($T = 180^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$, $P_{\text{tot}} = 12 \text{ MPa}$ and $[\text{NaHCO}_3] = 0.57 \text{ mol.L}^{-1}$)

Experiment	H1	H2
Duration (hours)	92.39	55.80
$Q (\text{mL.h}^{-1})$	1.0 ($0 \leq t^* < 55.8$) 0.7 ($55.8 \leq t < 65.5$) 0.5 ($65.5 \leq t < 66.5$) 0.3 ($66.5 \leq t < 78.0$) 0.2 ($78.0 \leq t < 89.1$) 0.1 ($89.1 \leq t < 90.0$) 0.05 ($90.0 \leq t$)	0.1
Total volume of injected fluid (mL)	68.98	5.58
Initial mass of sample (g)	1.28	1.28
Initial porosity (%)	6.15	6.02
Initial - Final permeability (10^{-18} m^2)	330 - 1.02	41 - 1.01
Initial - Final magnetic susceptibility ($10^{-8} \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$)	18.1 - 19.4	21.4 - 21.1

* time t in hours

Table 2

n analyses	Initial bulk composition	Olivine	Ca-Fe carbonates (H1, H1')	Mg-carbonates (H2)
		n = 14	n = 3	n = 4
SiO ₂ (wt. %)	40.16	40.73 ± 0.45	3.87 ± 1.45	1.19 ± 0.37
TiO ₂	0.03	< 0.01	< 0.03	< 0.03
Al ₂ O ₃	0.15	0.06 ± 0.02	0.04 ± 0.02	< 0.03
FeO _(T)	11.64	11.85 ± 1.46	19.57 ± 2.51	9.24 ± 0.45
MnO	0.15	0.15 ± 0.03	0.81 ± 0.01	0.11 ± 0.01
MgO	47.09	46.43 ± 1.25	8.69 ± 3.82	42.2 ± 0.87
CaO	0.28	0.20 ± 0.02	13.56 ± 0.25	0.66 ± 0.29
Na ₂ O	< 0.01	< 0.04	0.18 ± 0.09	0.27 ± 0.05
K ₂ O	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
NiO	0.35	0.38 ± 0.04	0.36 ± 0.11	0.28 ± 0.04
Cr ₂ O ₃	n.a.	0.11 ± 0.06	0.40 ± 0.07	0.08 ± 0.03
Total	99.85	99.92	47.49	54.04
Mg#	87.8	87.5 ± 2.5		
LOI	-0.60			
CO ₂ (wt. %)	0.22		52.5*	46.0*
H ₂ O	0.08			
V (ppm)	10.3			
Sr	2.85			
Zr	1.33			

Note: FeO_(T): All Fe as FeO; LOI: Loss on Ignition; n.a.: not analyzed; Mg#=100xcationic Mg/(Mg+Fe) with all Fe as Fe(II)

* CO₂ calculated assuming sum of oxides is 100%

Table 3

Experiment	H1 : $Q_{t=0} = 1 \text{ mL.h}^{-1}$				H2 : $Q_{t=0} = 0.1 \text{ mL.h}^{-1}$							
	Olivine		Olivine & basalts		Olivine		Olivine & basalts					
Mass balance models	Diss. Sil.	Prec. Carb.	Diss. Sil.	Prec. Carb.	Diss. Sil.	Prec. Carb.	Diss. Sil.	Prec. Carb.				
Mass changes relative to initial sample mass												
SiO ₂ (wt. %)	0.66	-	0.66	-	0.27	-	0.27	-				
Al ₂ O ₃	-	-	0.01	-	-	-	0.001	-				
FeO ^T	0.19	0.19	0.19	0.19	0.08	0.08	0.08	0.08				
MgO	0.75	0.75	0.72	0.72	0.30	0.30	0.30	0.30				
CaO	0.003	0.04	0.01	0.04	0.001	0.003	0.002	0.003				
CO ₂	-	0.96	-	0.93	-	0.38	-	0.38				
Total	1.60	1.94	1.59	1.88	0.65	0.76	0.65	0.76				
ΔM (wt.%)	0.34		0.29		0.11		0.11					
Final porosity (%)	5.4* - 5.6 [□]		5.5* - 5.7 [□]		5.8* - 5.8 [□]		5.8* - 5.8 [□]					
Bulk analyses	Sample H1				Sample H2							
CO ₂ (wt. %)	1.20				0.26							
H ₂ O	0.05				n.a.							
Trapped CO ₂	0.98				0.04							

Note: * change of porosity calculated assuming that all carbonates are calcite (density = 2.71 g.cm⁻³)

[□] change of porosity calculated assuming that all carbonates are ankerite (density = 3.05 g.cm⁻³)

Figure 1

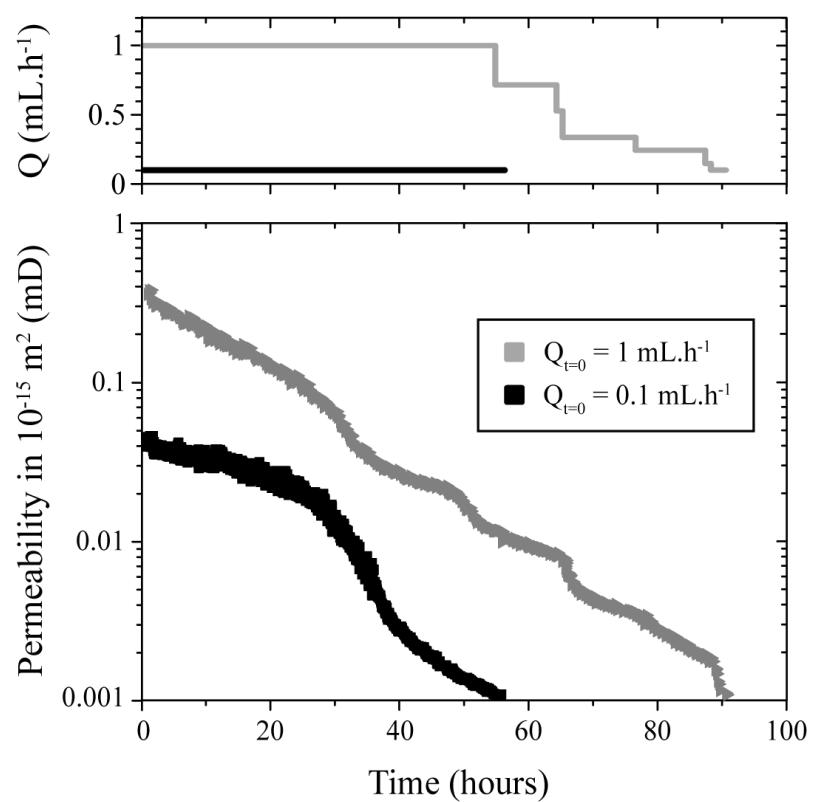


Figure 2

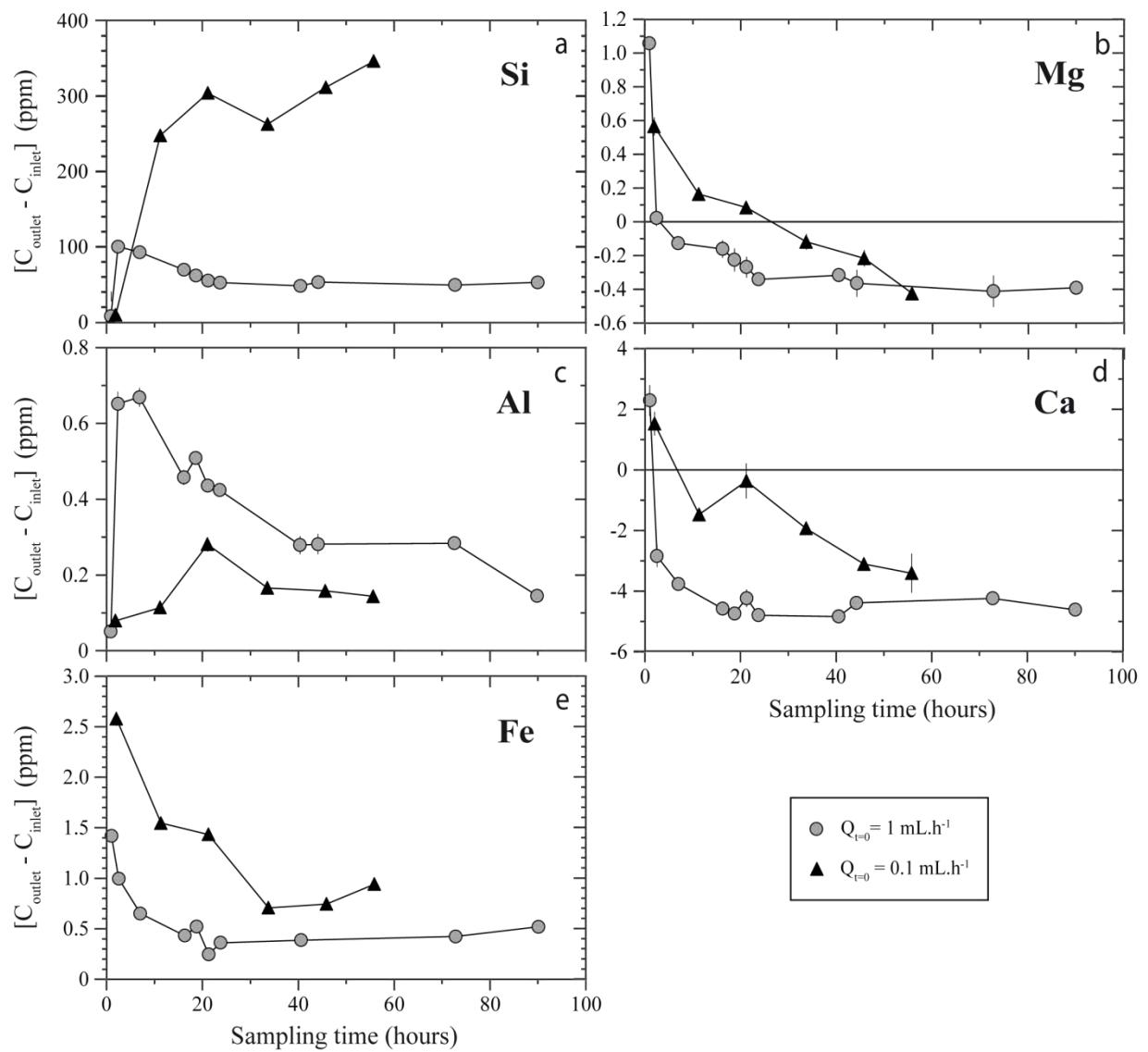


Figure 3

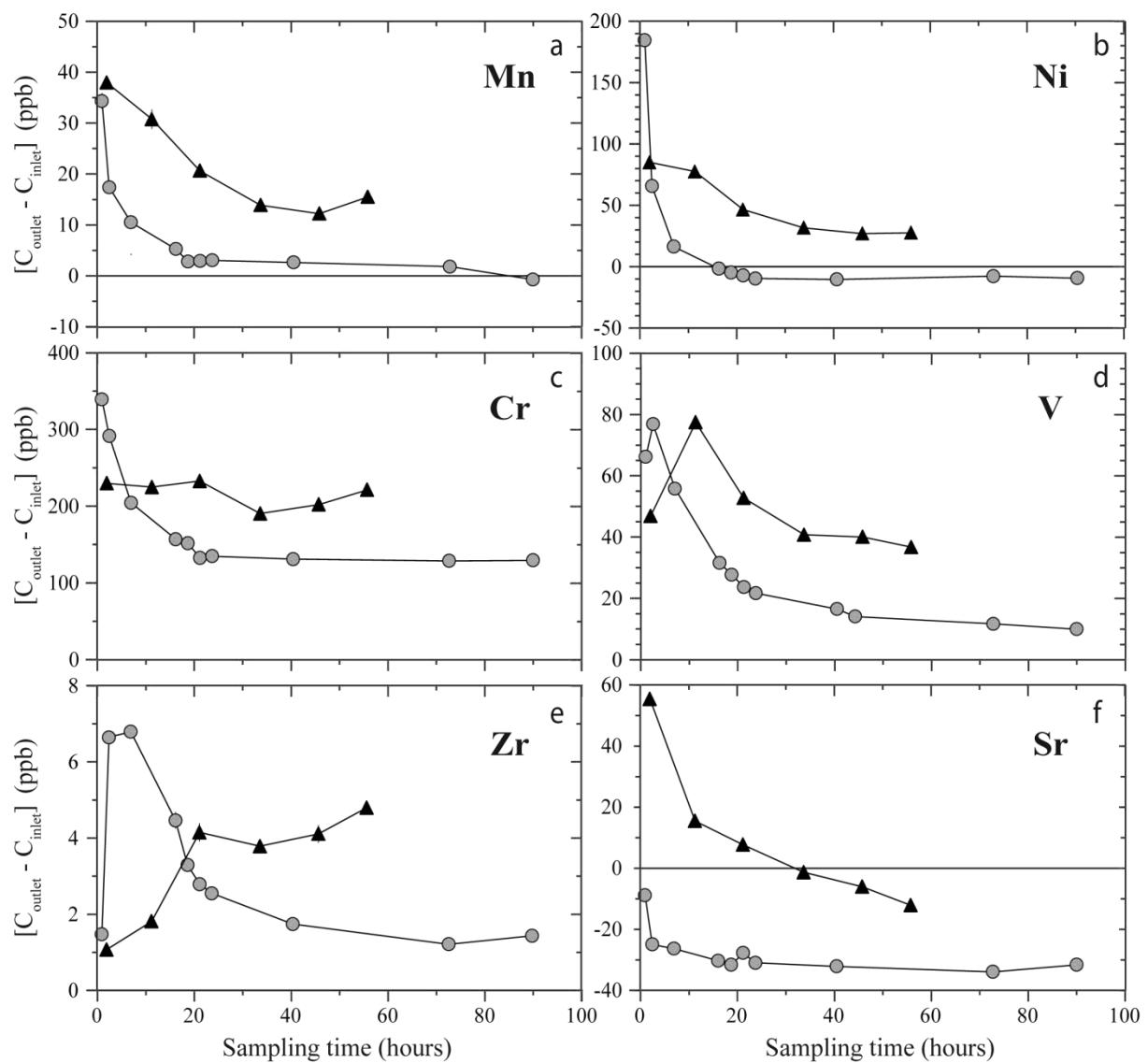


Figure 4

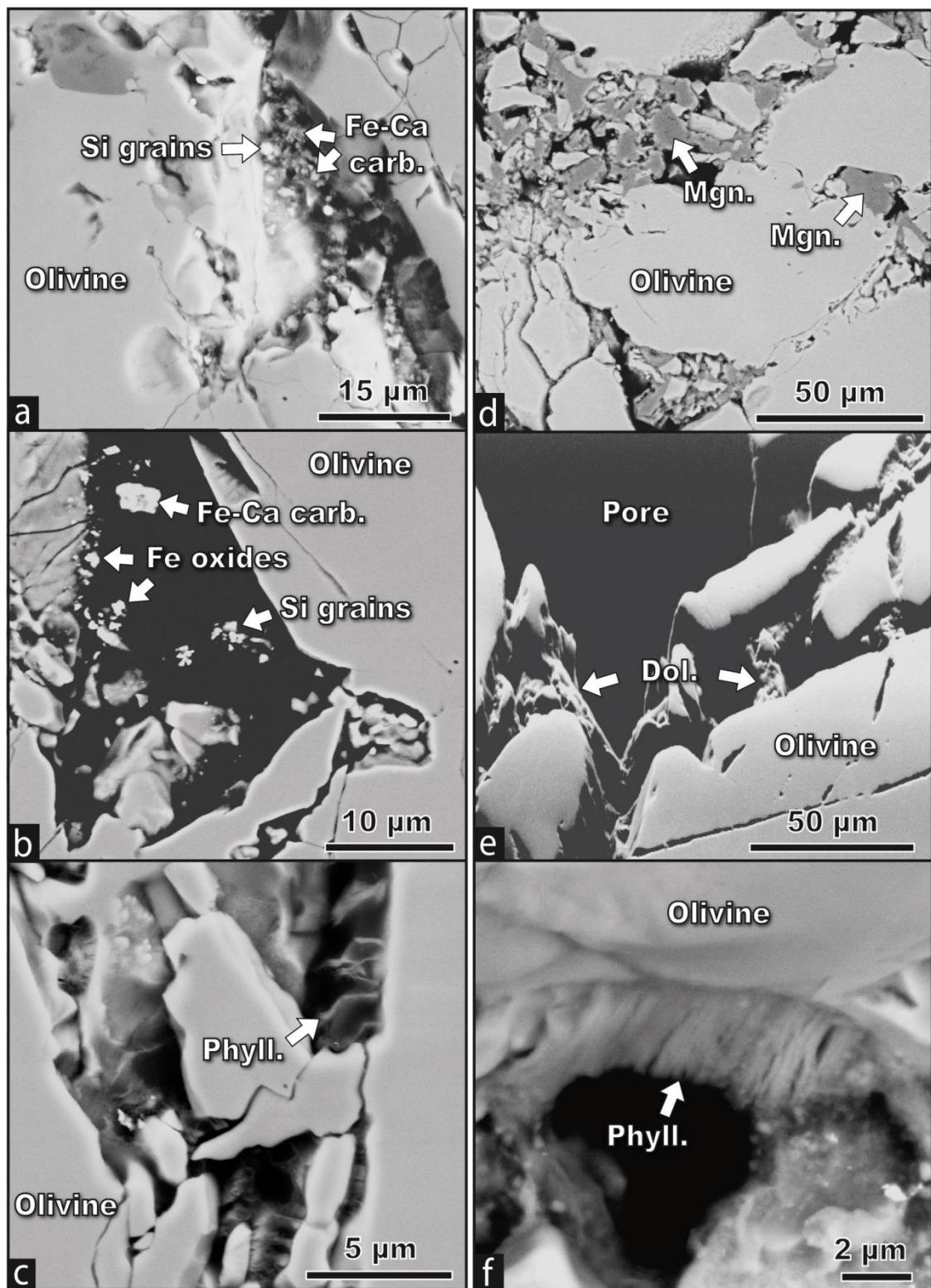


Figure 5

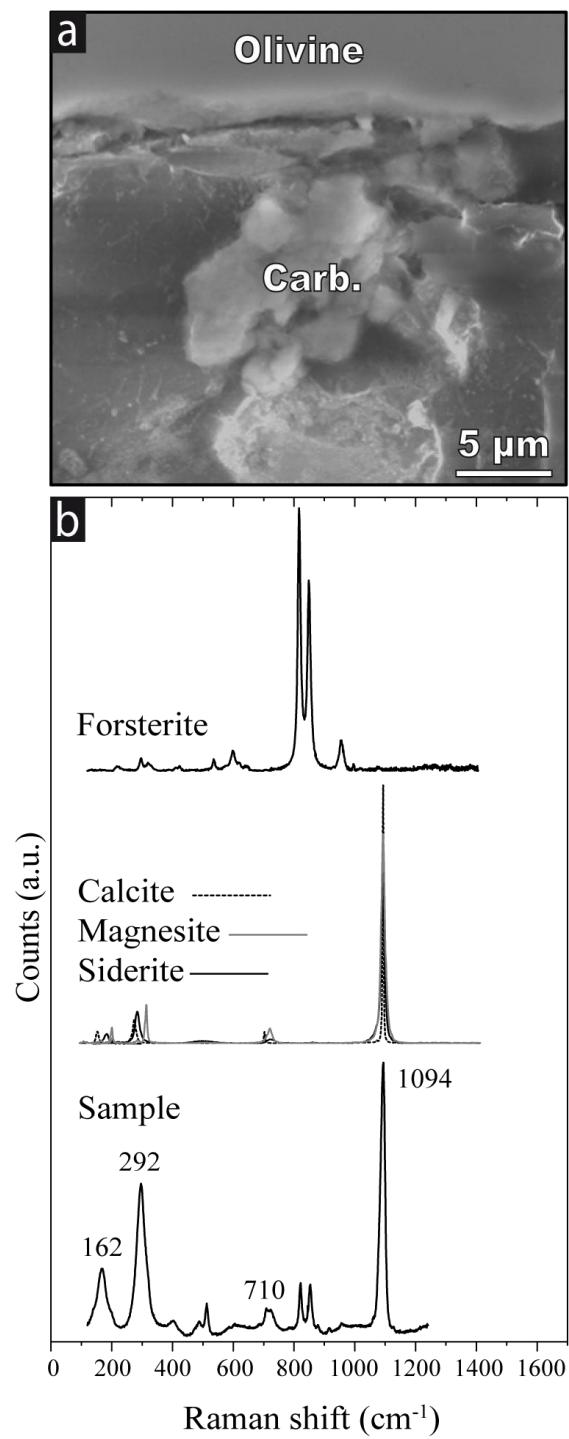


Figure 6

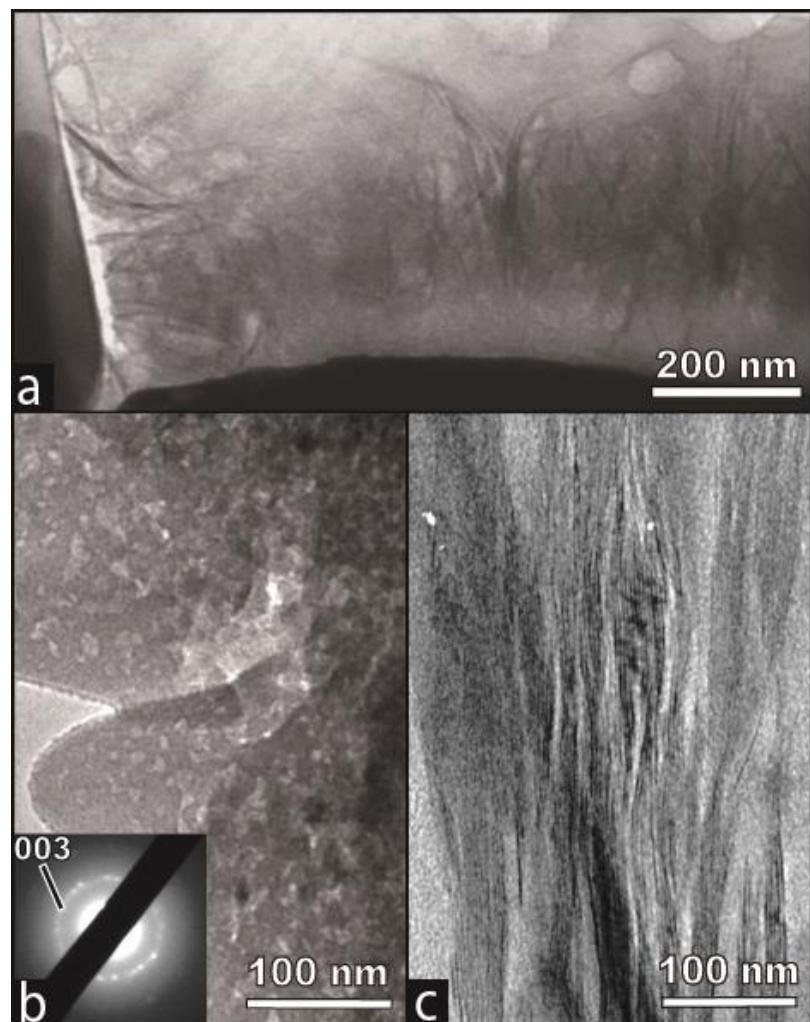


Figure 7

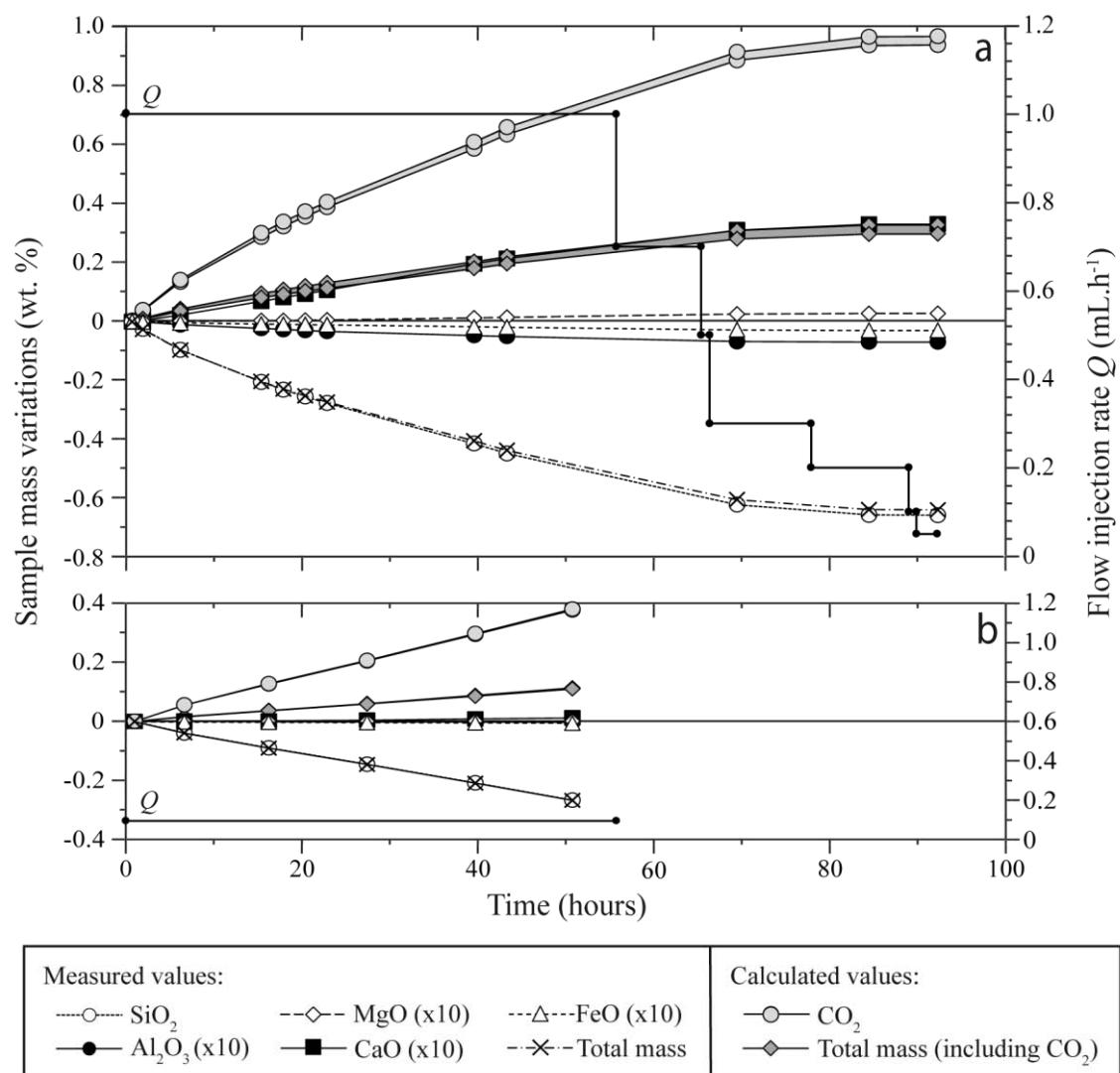


Figure 8

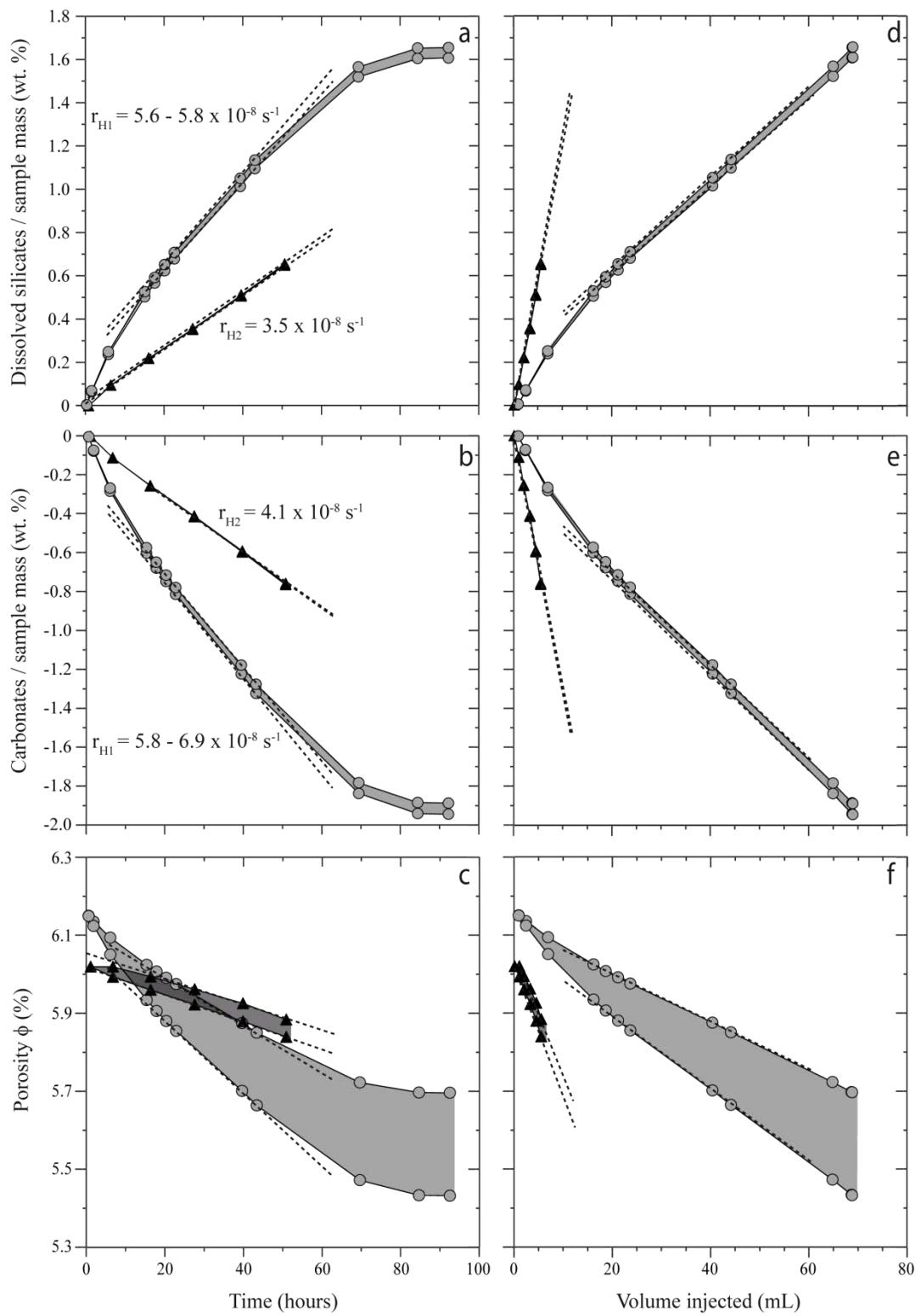


Figure 9

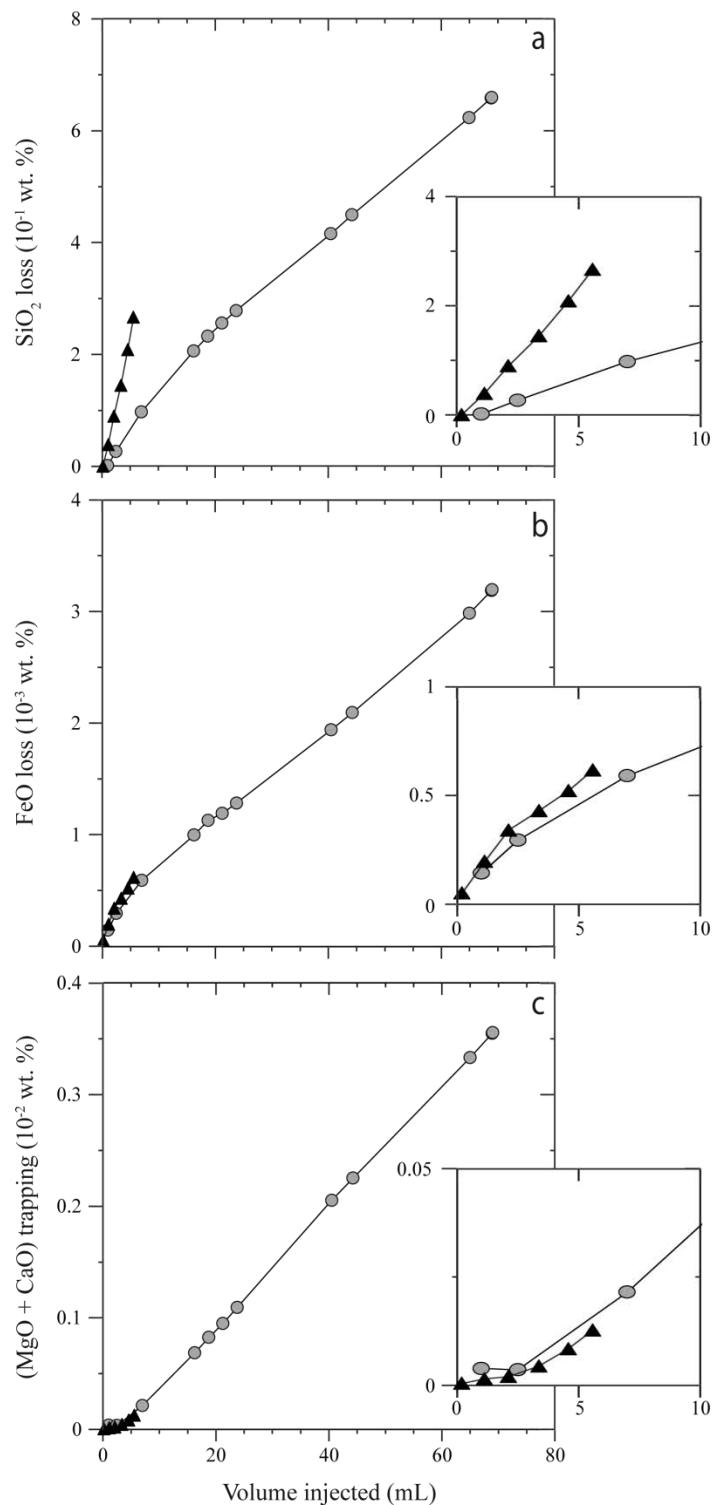
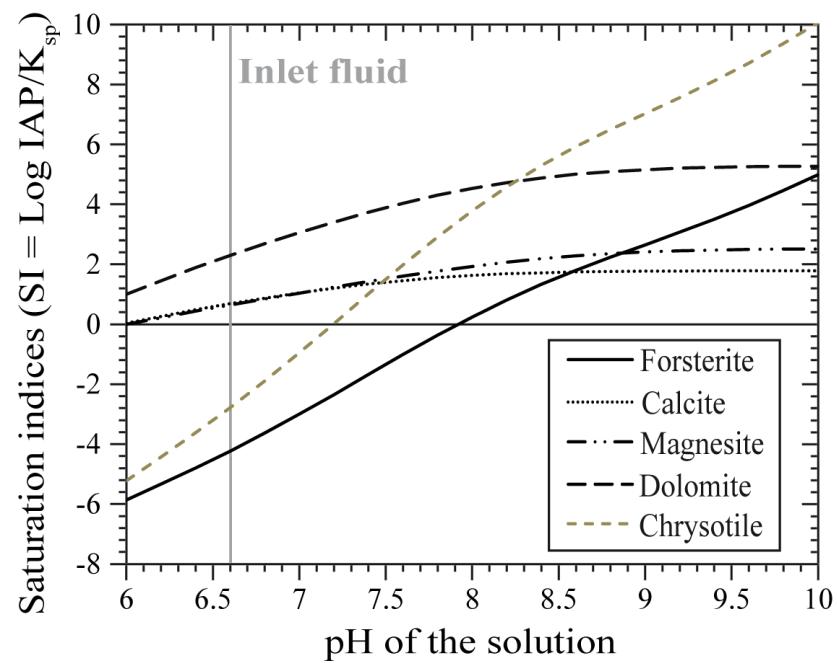


Figure 10



Supplementary Material: CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New insights from reactive-percolation experiments.

Appendix A1. Mixing of gaseous CO₂ with the NaHCO₃-rich fluid in the flow-through system

The flow-through apparatus ICARE-2 (ICARE Lab, Geosciences Montpellier) is designed for running reactive percolation experiments with highly corrosive fluids (i.e. fluids enriched in salts and/or CO₂) under the *in-situ* reservoir conditions for CO₂ sequestration (T<200 °C, P<20 MPa, P_{containment}<22 MPa; see Tables 1 and A1). It allows measuring changes in rock permeability from 10⁻¹⁸ to 10⁻¹² m². It consists of 2 motorized piston pumps of 100 mL: one for the injection and the other one for the backpressure control (see Figure A1 from Luquot et al. (2012)).

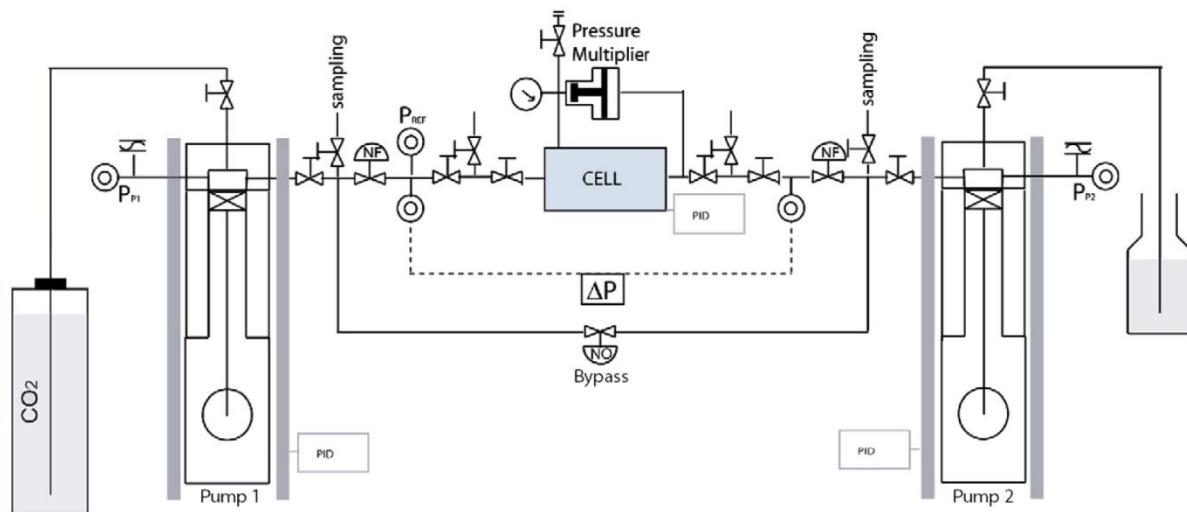


Figure A1. Diagram of the experimental setup ICARE 2 (after Luquot et al. (2012))

Both pumps were used to prepare the inlet fluid which is composed of gaseous CO₂ mixed with a NaHCO₃-rich water (NaHCO₃ = 0.57 mol.L⁻¹). To do this, the gaseous CO₂ and the NaHCO₃-rich water were injected separately in the two pumps of the percolation bench. Then, the gaseous CO₂ was compressed at 12 MPa and 20°C to make it liquid and facilitate its mixing with the NaHCO₃-rich water. The mixing of CO₂ into the NaHCO₃-rich water was achieved by 4 ‘back and forth’ between the 2 pumps of the percolation device at 12 MPa and

20°C for 3 hours. Once mixing was completed, the ‘inlet fluid’ (thus enriched in CO₂ and NaHCO₃) was transferred in the injection pump, where it is maintained at 12 MPa and 20°C throughout the experiments to make sure that it did not change over time.

The percolation cell, containing the core sample, was heated at 180°C during the experiments to convert the liquid CO₂ of the ‘inlet fluid’ in the supercritical state before its percolation into the rock. Figure A2 explains clearly the mixing process of CO₂ with water during a reactive percolation experiment on the ICARE-2 flow-through system.

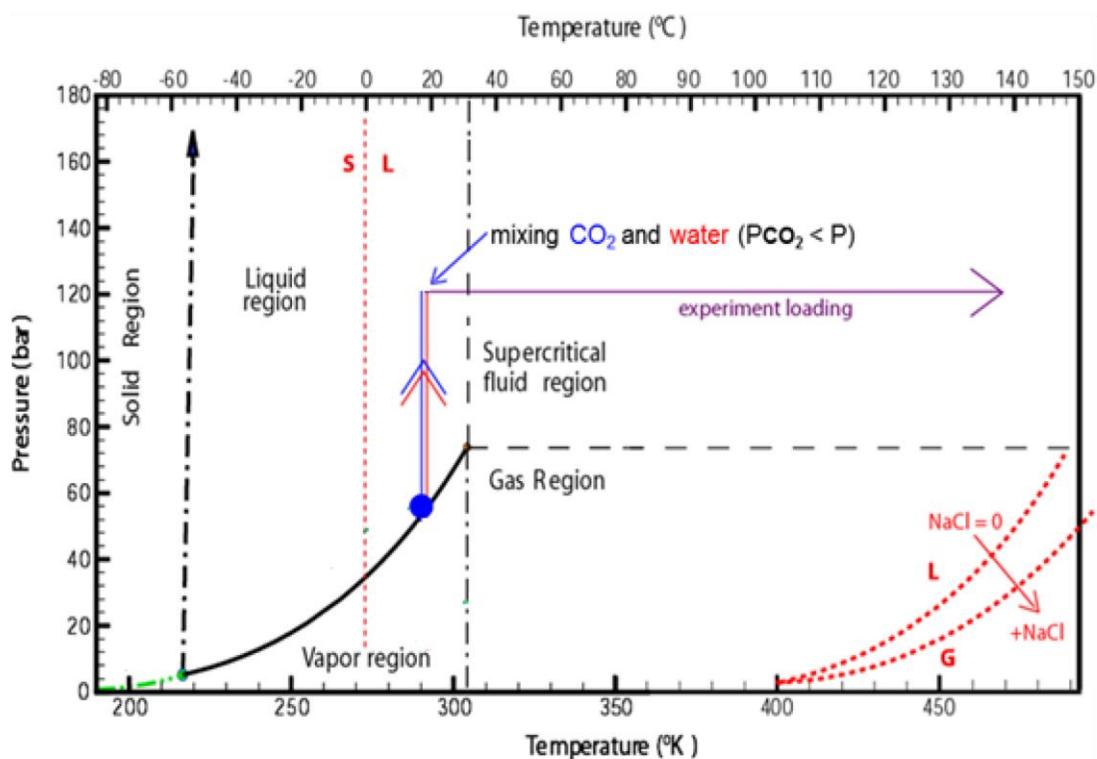


Figure A2. Pressure (bar) and temperature (°K) diagram showing the mixing protocol between CO₂ and water on the experimental setup ICARE 2.

Appendix A2. Characterization of inlet fluid composition.

The chemical composition of the ‘inlet fluid’ (as that of the outlet fluids regularly sampled during the experiments) was analyzed using 2 different methods (ICP-AES and ICP-MS) in 2 different laboratories to verify the accuracy of the analytical results. The ICP-AES analyses

were realized in the CIRAD Lab (for the high flow experiments). The ICP-MS were made in Geosciences Montpellier (for the 3 experiments).

Each analysis has been assessed with internal (Indium 1 ppb for the ICP-MS analyses) and international standards (AccuStandard Reference® for the ICP-AES analyses; SLRS-4 standard for the ICP-MS analyses). Measurements have a good reproducibility: ~ 5% at concentrations < 0.5 ppm and 3% at higher concentrations for the ICP-AES; 10% at concentrations < 1 ppb and better than 2% at higher concentrations for the ICP-MS. They also show a fairly good consistence between the ICP-AES (see Table A2) and the ICP-MS (see Table A3) analyses. Analyzed element concentrations are similar within the uncertainties of the ICP-MS and the ICP-AES methods and the results show the same trend for each element. This has allowed us to verify information and ensure the good reliability of the results and values reported in this study.

The ‘inlet fluid’ was prepared by mixing gaseous CO₂, NaHCO₃ and pure water. Its relatively high concentrations of Si and Ca (25.2 and 6.70 ppm, respectively after ICP-MS analyses; see Table A3) come from the Panreac NaHCO₃ (99.7 – 100.3 %; PA-ACS-ISO). Before starting each experiment, a first fluid was sampled in the system via the ‘by-pass’ of the percolation device (Figure A1). It corresponds to the ‘inlet fluid’ that will percolate the core sample during the percolation experiment. This was done to have a baseline ‘in the absence of’ a core sample in the system, and therefore know the blank of the flow-through apparatus before the injection. This ‘inlet fluid’ had the same composition as the mixed solution (within the analytical uncertainties) before injection for the major elements constitutive of olivine and basaltic material indicating that no contamination occurred for these elements during fluid flow through the ICARE 2 system. Yet, our inlet fluid analyses (see Figure 2 and Table A3) showed non negligible Si and Ca concentrations. These values are consistent with the analyses performed by the manufacturer: ‘Sodium Hydrogen Carbonate’ has a maximum limit of impurities of 24 ppm and 100 ppm for Si and Ca, respectively (<http://www.panreac.es/en/products>). The inlet fluid composition used for mass balance calculations is the average of the blanks of the flow-through apparatus before the injection.

Exp.	Sampling time (h)	Sampled fluid volume (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)
	Det. limit	-	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01
H1 (1mL.h ⁻¹)	1.00	1.00	18.90	0.02	5.02	1.79	7.18	13233
	2.50	1.50	90.00	0.67	0.82	0.86	3.03	n.a.
	7.00	2.00	88.40	0.58	0.78	0.74	1.77	n.a.
	16.25	2.00	74.20	0.36	0.70	0.68	1.14	n.a.
	18.75	2.00	66.60	0.39	0.69	0.59	0.96	12540
	21.25	2.00	64.60	0.35	0.64	0.57	1.26	n.a.
	23.75	2.00	62.10	0.32	0.70	0.51	0.92	12212
	40.50	2.00	55.20	< 0.01	0.36	0.56	1.00	13523
	44.25	2.00	56.25	< 0.01	0.45	0.34	0.94	13122
	72.75	2.00	55.26	< 0.01	0.47	0.44	1.09	13834
H1' (1mL.h ⁻¹)	90.00	2.00	60.16	< 0.01	0.58	0.29	0.85	13827
	1.25	1.25	8.66	< 0.01	0.48	6.26	6.97	13916
	2.00	0.75	42.75	< 0.01	0.73	1.35	2.42	12698
	7.20	2.00	44.89	0.37	0.61	0.84	1.32	12955
	12.00	2.00	41.87	0.85	0.54	0.71	1.08	13033
	26.50	2.00	41.52	< 0.01	0.94	0.62	0.97	12931
	47.00	2.00	55.27	< 0.01	2.07	0.50	0.75	12944
	61.00	2.00	61.19	< 0.01	2.34	0.38	0.62	12856
	77.50	2.00	66.33	< 0.01	1.63	0.31	0.54	12716
	123.75	2.00	131.55	< 0.01	5.32	0.46	0.75	12875

Table A1. Concentrations of major elements (Si, Al, Fe, Mg, Ca and Na) in ppm measured in the outlet fluids using the ICP-AES method (CIRAD, Montpellier, France). n.a.: not analysed.

	Sampling time (h)	Sampl. fluid vol. (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Mn (ppb)	Cr (ppb)	V (ppb)	Zr (ppb)	Y (ppb)	Sr (ppb)
	Det. Limit	-	0.91	0.002	0.005	0.003	0.04	0.01	0.21	0.02	0.05	0.004	0.02	0.001	0.02
	SLRS-4	-	2.00	0.05	0.10	1.40	5.06	0.04	0.57	3.18	0.28	0.33	0.09	0.13	25.7
	SLRS-4 (preferred values)		1.86	0.05	0.10	1.60	6.20	0.03	0.67	3.37	0.33	0.32	0.12	0.15	26.3
Exp.	Injected fluid	-	25.2	0.03	0.67	0.94	6.70	1.60	35.6	14.4	25.6	0.96	0.24	0.03	41.8
H1	1.00	1.00	34.0	0.08	2.09	2.00	8.99	11.24	220.0	48.7	364.5	66.3	1.72	0.09	33.0
(1mL/h)	2.50	1.50	125.8	0.68	1.66	0.97	3.86	4.03	101.2	31.7	316.9	77.0	6.90	0.06	16.9
	7.00	2.00	118.5	0.70	1.32	0.82	2.94	2.88	51.9	24.9	230.0	55.9	7.03	0.06	15.5
	16.25	2.00	95.2	0.49	1.10	0.78	2.12	2.16	33.9	19.6	182.4	31.7	4.71	0.04	11.4
	18.75	2.00	87.4	0.54	1.19	0.72	1.97	2.02	30.9	17.2	177.2	27.8	3.53	0.03	10.2
	21.25	2.00	80.9	0.47	0.92	0.68	2.47	1.88	28.5	17.3	158.2	23.8	3.03	0.04	14.0
	23.75	2.00	78.2	0.45	1.03	0.60	1.91	1.85	25.9	17.4	160.5	21.8	2.79	0.04	10.8
	40.50	2.00	73.9	0.31	1.06	0.63	1.87	1.87	25.2	17.0	156.5	16.6	1.98	0.04	9.7
	44.25	2.00	78.9	0.31	1.07	0.58	2.32	1.93	26.5	16.6	155.4	14.2	1.72	0.04	8.8
	72.75	2.00	75.0	0.31	1.09	0.53	2.46	2.00	27.9	16.2	154.3	11.8	1.46	0.04	7.9
	90.00	2.00	78.6	0.17	1.19	0.55	2.09	2.26	26.3	13.6	154.9	10.0	1.68	0.04	10.2
H1'	1.25	1.25	27.6	0.10	1.13	2.45	7.25	5.54	55.0	18.1	129.1	13.5	1.10	0.30	43.6
(1mL/h)	2.00	0.75	50.9	0.55	1.56	1.45	2.88	3.17	50.0	20.1	166.3	88.4	10.4	0.20	18.4
	7.20	2.00	54.2	1.26	1.14	0.93	2.52	2.00	30.2	16.1	139.2	70.8	11.6	0.10	15.3
	12.00	2.00	46.8	1.96	0.90	0.75	2.18	2.41	22.5	13.9	131.8	48.1	7.79	0.09	13.9
	26.50	2.00	41.3	0.74	1.66	0.65	1.86	2.19	26.4	15.2	136.8	25.0	3.92	0.07	14.9
	47.00	2.00	88.8	0.48	2.02	0.54	2.00	2.44	28.6	15.9	150.8	24.0	2.20	0.06	13.9
	61.00	2.00	73.0	0.14	2.39	0.43	1.85	2.69	30.8	16.6	164.8	22.9	1.92	0.04	12.8
	77.50	2.00	69.6	0.15	1.90	0.42	2.20	2.74	31.0	16.2	173.4	21.1	1.72	0.06	14.9
	123.75	2.00	82.3	0.08	2.38	0.49	2.44	2.32	36.1	13.2	189.7	14.4	0.70	0.06	9.0
H2	2.00	0.20	35.6	0.11	3.25	1.51	8.22	6.02	120.6	52.3	255.5	47.0	1.32	0.03	97.2
(0.1mL/h)	11.30	0.93	273.0	0.14	2.22	1.11	5.23	5.97	113.0	45.1	250.5	77.5	2.06	0.02	57.3
	21.20	0.99	329.2	0.31	2.10	1.03	6.33	4.96	82.1	35.0	258.3	52.9	4.39	0.06	49.5
	33.70	1.25	288.0	0.19	1.38	0.83	4.77	3.75	67.3	28.2	216.0	40.8	4.03	0.02	40.5
	45.80	1.21	336.8	0.19	1.41	0.73	3.59	3.69	62.6	26.6	227.8	40.1	4.35	0.02	35.7
	55.80	1.00	371.4	0.17	1.61	0.52	3.29	3.66	63.2	29.9	246.9	36.8	5.04	0.02	29.7

Table A2. Concentrations of major (Si, Al, Fe, Mg, Ca, in ppm) and trace (Co, Ni, Mn, Cr, V, Zr, Y, Sr, in ppb) elements measured in the inlet and outlet fluids using the ICP-MS method (Geosciences Montpellier, France).

Appendix 3. Results of high flow injection rate experiments H1 and H1' ($Q = 1 \text{ mL.h}^{-1}$).

The two high flow injection rate experiments (H1 and H1') were performed at the same experimental conditions on similar olivine-rich aggregates, prepared using the same starting material and sintering protocol. Sample H1 had a slightly higher porosity compared to Sample H1' ($\varphi_{\text{H1}'} = 4.35\%$ and $\varphi_{\text{H1}} = 6.15\%$), but its initial permeability was one order of magnitude higher (see Table A1). Both experiments led to similar results.

Experimental conditions ($T = 180^\circ\text{C}$, $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$, $P_{\text{tot}} = 12 \text{ MPa}$ and $[\text{NaHCO}_3] = 0.57 \text{ mol.L}^{-1}$)

Experiment	H1	H1'
Duration (hours)	92.39	123.75
$Q (\text{mL.h}^{-1})$	1.0 ($0 \leq t^* < 55.8$) 0.7 ($55.8 \leq t < 65.5$) 0.5 ($65.5 \leq t < 66.5$) 0.3 ($66.5 \leq t < 78.0$) 0.2 ($78.0 \leq t < 89.1$) 0.1 ($89.1 \leq t < 90.0$) 0.05 ($90.0 \leq t$)	1.0 ($0 \leq t^* < 80.1$) 0.5 ($80.1 \leq t < 91.0$) 0.3 ($91.0 \leq t < 101.6$) 0.25 ($101.6 \leq t < 104.9$) 0.1 ($104.9 \leq t$)
Total volume of injected fluid (mL)	68.98	91.44
Initial mass of sample (g)	1.28	1.3
Initial porosity (%)	6.15	4.35
Initial - Final permeability (10^{-18} m^2)	330 - 1.02	38 - 1.09
Initial - Final magnetic susceptibility ($10^{-8} \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$)	18.1 - 19.4	22.2 - 23.1

* time t in hours

Table A3. Experimental setup and sample characteristics for the high flow injection rate experiments H1 and H1'.

They showed a strong decrease in permeability over time but with a different decreasing rate and duration of injection. Experiment H1' lasted longer than experiment H1 (~5 days instead of 4 days for H1). Its permeability decreased rapidly down to $26 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ during the first 7 h

of injection (see Figure A3). Then, it stabilized and declined slowly ($dk/dt \sim 0.2 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) until $t \sim 70\text{h}$, when the drop in permeability accelerated. After 80h, its injection rate was reduced progressively from 1 to 0.1 mL.h^{-1} to increase the duration of injection: this stabilized only momentarily the rate of permeability changes (as in experiment H1).

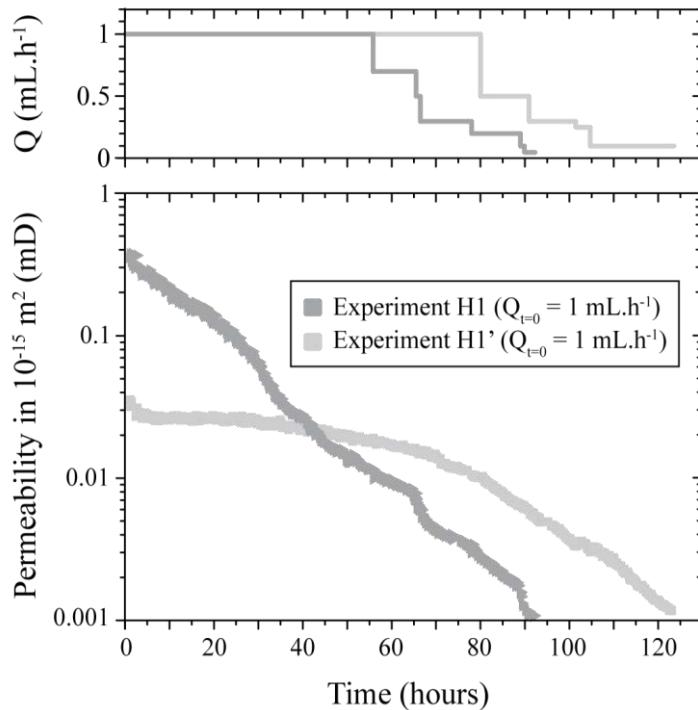


Figure A3. Permeability k of the samples (in 10^{-15} m^2 ; mD) and injected flow rate Q (in mL.h^{-1}) as a function of time (in hours) for the high flow injection rate experiments H1 and H1'.

Both high Q experiments showed similar trends in the chemical composition of the outlet fluids regularly sampled over time (see Figure A4). Similar to experiment H1, the H1' outlet fluids are enriched in Si, Fe and Al compared to the inlet fluid composition, testifying of the dissolution of silicates present in the aggregate. The Si concentration is high at the beginning of both high Q experiments (i.e. between 27 and 126 ppm), before stabilizing to the same concentration (~78 ppm) after ~24 h (H1) and ~48 h (H1') of injection. Both experiments are also marked by a strong enrichment in aluminium in the early hours of injection ($\text{Al}_{\text{exp } 1} = 0.70 \text{ ppm}$ at $t \sim 7 \text{ h}$ and $\text{Al}_{\text{duplicate exp.}} = 1.96 \text{ ppm}$ at $t \sim 12 \text{ h}$), then became progressively

depleted in Al at approximately the same time as Si concentration stabilized. Fe variations were more complex in these both experiments: the outlet fluids produced during the first day of these experiments were similar in composition with concentrations ranging from 0.9 to 2.1 ppm, then H1' outlet fluids displayed a progressive enrichment in Fe (up to 2.4 ppm) but Fe concentrations remained relatively low in H1 outlet fluids (~1.1 ppm).

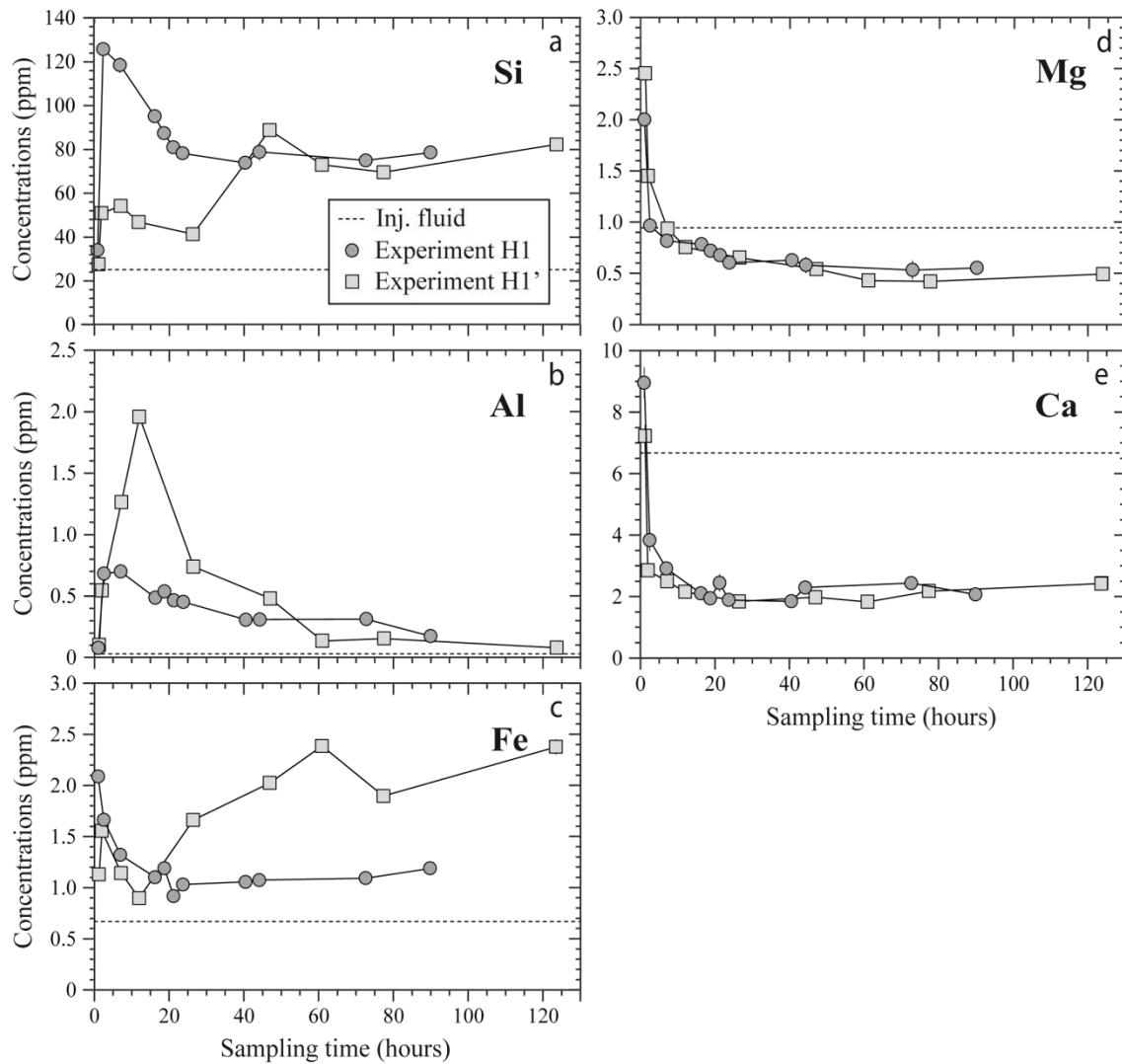


Figure A4. (a) Si, (b) Al, (c) Fe, (d) Mg and (e) Ca composition of the outlet fluids (in ppm) as a function of the time of sampling (hours) for the high flow injection rate experiments H1 and H1'. The dotted line represents the injected (inj.) fluid composition. Symbols in inset.

Variations in trace elements concentrations (V, Zr, Y, Co, Mn, Figure A5) followed similar trends in both experiments H1 and H1'; they were correlated to major elements giving complementary insights on the dissolution-precipitation processes in the system, especially at the beginning of injection. The outlet concentrations of V, Zr and Y, three elements initially contained in the basalt, follow those of Al. Concentrations of Co and Mn, both elements initially present in the olivine, were high in experiment H1 outlet fluids compared to the H1' before reaching a similar value at $t \sim 48$ h. These trace elements (V, Zr, Y, Co and Mn) are characterized by high peaks of concentrations at the beginning of injection, illustrating a strong and fast dissolution of the smaller silicates grains (formed during samples preparation) and which are mainly olivine in sample H1 (peaks of Co and Mn) and basalts in sample H1' (peaks of V, Zr and Y). These effects were smoothed out ~ 24 h (H1) to in less than 48 h (H1') of injection: olivine became the major dissolved silicate phase in both percolated aggregates. The dissolution of olivine is accompanied by that of chromite from the constant release of Cr (with minor V) measured in the outlet fluids of both high Q experiments (Figure A5). Dissolution of traces of chromite may also explain the erratic variations in Fe in the outlet fluids.

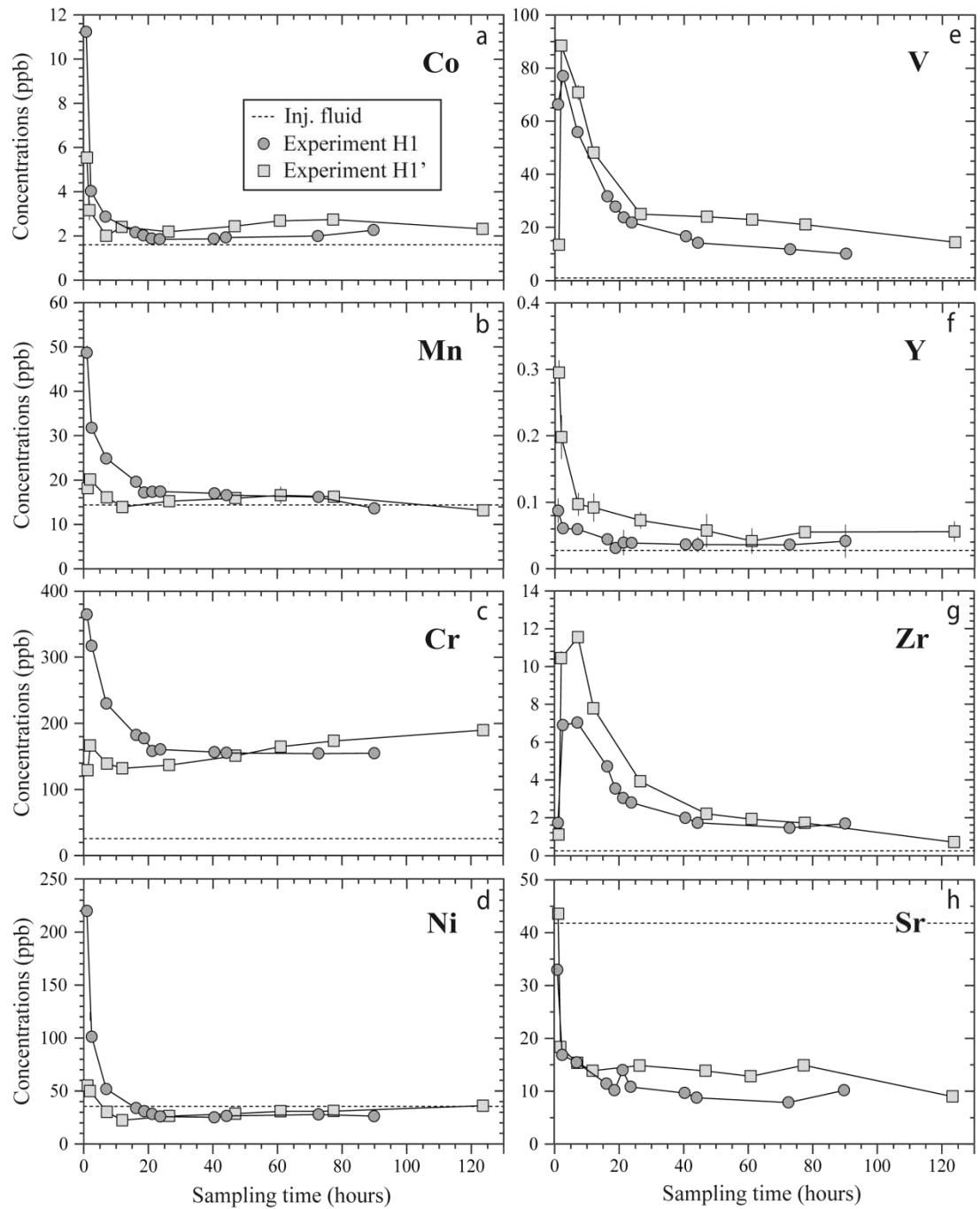


Figure A5. (a) Co, (b) Mn, (c) Cr, (d) Ni, (e) V, (f) Y, (g) Zr and (h) Sr composition of the outlet fluids (in ppb) as a function of the time of sampling (hours) for the high flow injection rate experiments H1 and H1'. The dotted line represents the injected (inj.) fluid composition. Symbols in inset.

As in sample H1, Ca and Mg are rapidly trapped in sample H1' (less than 12 hours of injection), suggesting an efficient precipitation of Ca-Mg bearing mineral(s) in both aggregates. After ~24 h, the Ca and Mg concentrations stabilized to similar values in both experiments (Mg ~0.5 ppm and Ca ~2.1 ppm): the precipitation of Ca-Mg bearing phase(s) is therefore sufficiently efficient in these experiments to control the chemical composition of the outlet fluids. Similar to experiment H1, the Ni and Sr outlet concentrations of the ‘duplicate experiment’ follow a pattern similar to Mg and Ca, respectively. Sr, an element preferentially incorporated in carbonates, is almost immediately trapped in samples H1 and H1' (< 2 h), suggesting an efficient precipitation of these minerals in the high flow rates experiments.

The elements that characterize the dissolution of olivine (*e.g.* Si, Ni, Co, Mn) and the precipitation of carbonates (*e.g.* Ca, Mg, Sr) are marked by constant concentrations during both experiments. This indicates that the system reached a steady state in these experiments: it occurred after one day for experiment H1 and in less than two days for experiment H1'.

Thin section observations and SEM-EDX analyses showed that the percolated samples H1 and H1' have the same characteristics (Figures 4-5). Both reacted aggregates remain mainly composed of olivine but with larger pores in the inlet zone than in the outlet one, which indicates a more efficient dissolution of silicates in this area (see Figure A6). Similar products precipitated in the percolated samples H1 and H1' *i.e.* micrograins of silica associated with iron oxides and ‘Ca-Fe-Mg carbonates’ (see Table A4). Iron oxides are probably not magnetite because the magnetic susceptibility of samples H1 and H1' is similar before and after the percolation experiments (see Table A1).

	Olivine	Basaltic glass	Chromite	Plagioclase	Clinopyroxene	Ca-Fe carbonates (H1, H1')	Mg-carbonates (H2)
n analyses	n = 14	n = 3	n = 3	n = 5	n = 1	n = 3	n = 4
SiO ₂ (wt. %)	40.73 ± 0.45	55.83 ± 2.50	0.15 ± 0.11	51.99 ± 1.27	50.48	3.87 ± 1.45	1.19 ± 0.37
TiO ₂	< 0.01	2.57 ± 2.18	1.16 ± 0.09	< 0.03	1.24	< 0.03	< 0.03
Al ₂ O ₃	0.06 ± 0.02	14.35 ± 2.22	14.95 ± 0.52	28.40 ± 2.59	4.32	0.04 ± 0.02	< 0.03
FeO ^T	11.85 ± 1.46	10.39 ± 2.15	24.64 ± 3.17	1.62 ± 0.91	10.00	19.57 ± 2.51	9.24 ± 0.45
MnO	0.15 ± 0.03	0.20 ± 0.03	0.28 ± 0.05	< 0.03	0.22	0.81 ± 0.01	0.11 ± 0.01
MgO	46.43 ± 1.25	4.13 ± 3.02	11.29 ± 1.83	0.30 ± 0.18	16.33	8.69 ± 3.82	42.2 ± 0.87
CaO	0.20 ± 0.02	8.87 ± 1.87	0.04 ± 0.03	12.40 ± 1.66	16.45	13.56 ± 0.25	0.66 ± 0.29
Na ₂ O	< 0.04	2.53 ± 0.10	< 0.04	3.98 ± 0.80	0.29	0.18 ± 0.09	0.27 ± 0.05
K ₂ O	< 0.01	0.48 ± 0.40	< 0.01	0.19 ± 0.13	< 0.01	< 0.01	< 0.01
NiO	0.38 ± 0.04	< 0.02	0.14 ± 0.01	< 0.02	< 0.04	0.36 ± 0.11	0.28 ± 0.04
Cr ₂ O ₃	0.11 ± 0.06	< 0.04	46.56 ± 1.58	< 0.03	< 0.04	0.40 ± 0.07	0.08 ± 0.03
Total	99.92	99.35	99.21	98.88	99.33	47.49	54.04

Table A4: Composition of the initial silicates (olivine, basaltic glass, chromite, plagioclase, clinopyroxene) and of carbonate reaction products. The total Fe composition of the starting material was analysed as Fe₂O₃ and recalculated as FeO. Ni and trace elements were determined by ICP-MS; Ni was recalculated as NiO. The composition of olivine and carbonates was determined by EPMA.

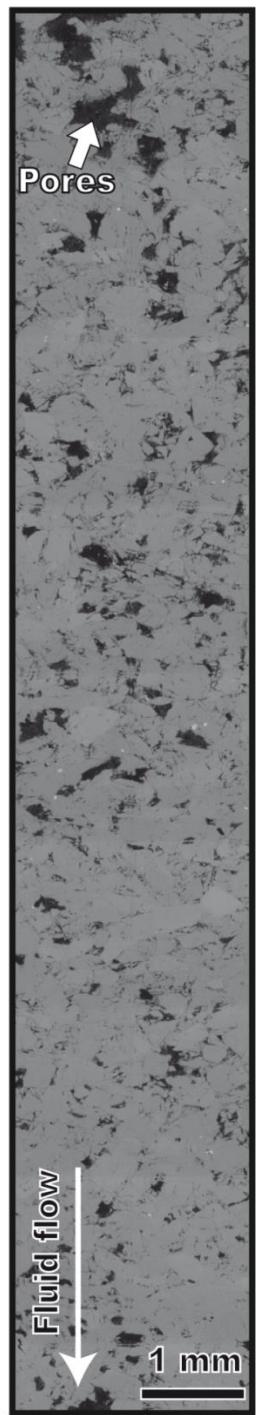


Figure A6. SEM overview realized along the reacted sample after the high Q experiment H1 and showing larger pores in the inlet zone than in the outlet one.

Mass balance calculations show the amount of dissolved silicates is quite similar in both high flow rates experiments: 1.60 wt. % of dissolved olivine and 0.06-0.07 wt. % of dissolved basalts (see Figure A7 and Table A5). The calculated mass of precipitated carbonates is also approximately the same in these experiments: 1.88-1.94 wt. % in experiment 1 and 1.88-1.96 wt. % in the ‘duplicate experiment’ (see Table A4). This corresponds to a CO₂ trapping of 0.93–0.96 wt. % in experiment 1 and of 0.93-0.97 wt. % in the ‘duplicate experiment’, in agreement with bulk rock CO₂ analyses: 0.98 wt. % (H1) and 1.28 wt. % (H1').

Note that a small difference between the calculated and measured trapped CO₂ is observed for experiment H1'. This may relate to an inter-laboratory analytical bias for CO₂ measurements: sample H1' was measured in another laboratory using a method different from that used to characterize the other samples. The discrepancy between measured and calculated CO₂ may also relate to an underestimation of the amount of dissolved silicates in the reacted sample (and thus of the amount of divalent cations released by dissolution) because the SiO₂ trapping (by secondary phase(s) precipitation) was neglected in the calculations. Combined with estimates of silicate dissolution, the precipitation of carbonates produced a sample mass gain of 0.25-0.34 wt. % in experiment H1 and of 0.23-0.36 wt. % in experiment H1'. Similar to sample H1, the porosity of sample H1' varied little (from 4.35 to 3.6-3.9 %) compared to the major drop in permeability measured during the fluid percolation (see Figure A7 and Table A1). Reactions rates and changes in samples porosity are similar in both high flow injection rate experiments.

Experiment	H1 : Q _{t=0} = 1 mL.h ⁻¹				H1' : Q _{t=0} = 1 mL.h ⁻¹			
Mass balance models	Olivine		Olivine & basalts		Olivine		Olivine & basalts	
Mass changes relative to initial sample mass	Diss. Sil.	Prec. Carb.	Diss. Sil.	Prec. Carb.	Diss. Sil.	Prec. Carb.	Diss. Sil.	Prec. Carb.
SiO ₂ (wt. %)	0.66	-	0.66	-	0.66	-	0.66	-
Al ₂ O ₃	-	-	0.01	-	-	-	0.02	-
FeO ^T	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19	0.18
MgO	0.75	0.75	0.72	0.72	0.75	0.76	0.71	0.72
CaO	0.003	0.04	0.01	0.04	0.003	0.05	0.01	0.05
CO ₂	-	0.96	-	0.93	-	0.97	-	0.93
Total	1.60	1.94	1.59	1.88	1.60	1.96	1.59	1.88
ΔM (wt.%)	0.34		0.29		0.36		0.29	
Final porosity (%)	5.4* - 5.6 [□]		5.5* - 5.7 [□]		3.6* - 3.8 [□]		3.7* - 3.9 [□]	

Bulk analyses

	Sample H1	Sample H1'
CO ₂ (wt. %)	1.20	1.50
H ₂ O	0.05	n.a.
Trapped CO ₂	0.98	1.28

Note: * change of porosity calculated assuming that all carbonates are calcite (density = 2.71 g.cm⁻³)

[□] change of porosity calculated assuming that all carbonates are ankerite (density = 3.05 g.cm⁻³)

Table A5: Calculated mass and composition of dissolved silicates (Diss. sil.) and precipitated carbonates (Prec. carb.) during the high flow experiments H1 and H1', and resulting mass changes (ΔM) and final porosity for the corresponding samples. Calculated trapped CO₂ values are compared to bulk rock analyses. The measured composition of the starting material was 0.22 wt.% CO₂. Mass balance calculations were carried out using the methods detailed in the text assuming that only olivine is dissolved ("Olivine" model) and that olivine and basaltic material are dissolved ("Olivine & basalts" model). The amount of dissolved basaltic material was calculated assuming it had a typical depleted OIB (ocean island basalts) composition for Zr (250-300 ppm e.g. Sun and McDonough (1989); "Olivine & basalts" shows the results of the most basaltic rich end-member calculation. Abbreviation: n.a.: not analysed.

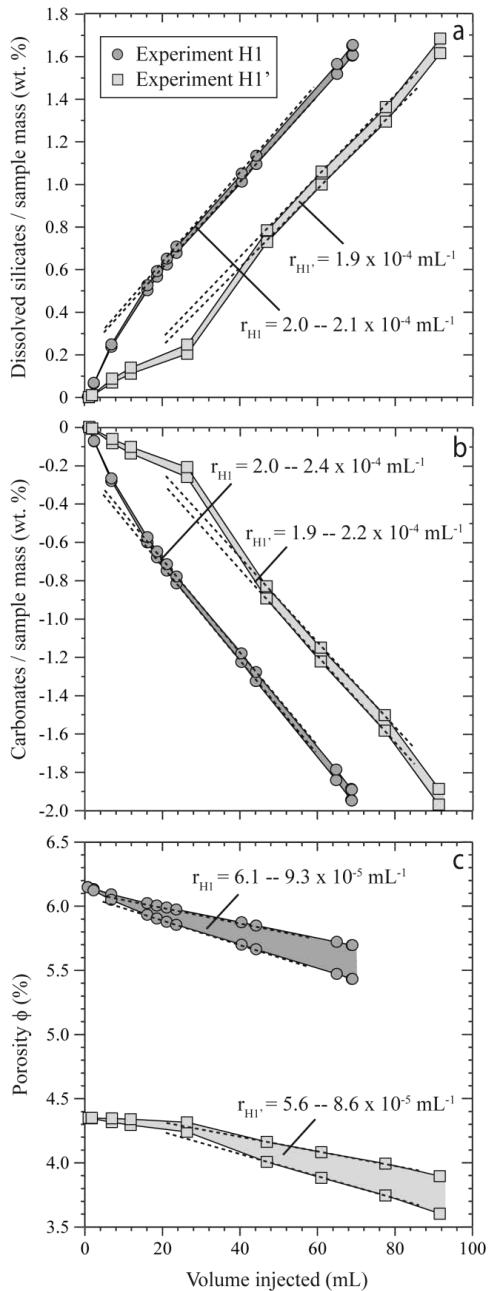


Figure A7. Mass of (a) dissolved silicates and (b) precipitated carbonates normalized to the initial sample mass (in wt.%) as a function of time (in hours). (c) Porosity versus time (in hours). Dotted lines illustrate the time when the system was at steady-state and at constant flow injection rate i.e. the time when the olivine dissolution and carbonates precipitation rates (r in s^{-1}) have been calculated. Symbols in inset

References

- Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO₂ percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty-Hill Formation – Otway Basin–Australia). Chemical Geology 294-29, 75-88.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications 42, 313-345.

3. “Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates: Linking effects of crystallographic orientation & fluid flow”

Steve Peuble ^{1,*}, Muriel Andreani ², Marguerite Godard ¹, Philippe Gouze ¹, Fabrice Barou ¹, Bertrand Van de Moortele ², David Mainprice ¹, Bruno Reynard ²

¹*Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, CNRS, Place Eugène Bataillon cc060, F-34095 Montpellier Cedex 5, France*

²*Laboratoire de Géologie de Lyon: Terre, Planètes, Environnement, ENS-Université Lyon 1, CNRS, F-69622 Villeurbanne, France*

*Corresponding author.

Steve Peuble

Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2, cc060

Place Eugène Bataillon

34 095 Montpellier

FRANCE

Tel office: + 33 (0)467 14 39 44

Email: steve.peuble@gm.univ-montp2.fr

Accepted in American Mineralogist

Abstract

In situ mineralization of CO₂ in ultramafic rock-hosted aquifers is one of the promising solutions for decreasing CO₂ concentrations in the atmosphere. Naturally altered ultramafic rocks suggest that carbonation processes are controlled by local heterogeneities in the structure of the rock and fluid transport at the water-rock interfaces. We studied the role of rock crystallographic anisotropy relative to the global fluid flow direction on the mineralization of CO₂ by means of electron microscope analyses from the macro- to the micrometer scale (EBSD-FIB). The sample used for the measurements was a hot pressed olivine core percolated by water enriched in CO₂ (pCO₂=10 MPa) at 180°C. During the percolation experiment, olivine was dissolved and two types of carbonates, dolomite and magnesite, were precipitated on olivine surfaces. The results showed that the dissolution of olivine is controlled by its crystallographic properties as shown by the development of etch-pits only on the (010)_{ol} *planes* and with elongated shapes parallel to the [010]_{ol} *axes*. In contrast, the precipitation of carbonates is governed by hydrodynamic properties. Carbonates are heterogeneously distributed in the percolated rock. They are mainly located along the moderate (for dolomite) and the minor (for magnesite) flow paths, both oriented parallel to the principal fluid flow direction, which allow carbonates to be supplied with divalent cations (e.g. Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe²⁺). In these flow paths, carbonate growth is systematically oriented normal to the flow that facilitates the development of chemical gradients with cationic supersaturation conditions for carbonate precipitation near the walls.

In natural systems, the (010)_{ol} *planes* are parallel to the Moho and the (100)_{ol} *planes* are vertical; our study suggests that flow of CO₂-rich fluids will induce precipitation of carbonates localized along, and preferentially clogging, vertical flow paths while favoring olivine dissolution along horizontal fluid pathways. This dual control of structure and fluid flow on carbonation mechanisms could be an important parameter allowing sustainable CO₂ storage in peridotites while limiting the risks of leakage toward the surface.

Keywords

EBSDFIB, CO₂ mineralization, ultramafic rocks, etch-pits, oriented growth, crystallographic relationships.

1. Introduction

In situ carbonation of ultramafic rocks is potentially an effective and safe means for mitigating atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentrations (Bachu et al., 1994; Goff and Lackner, 1998; Jun et al., 2013; Matter and Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008; Seifritz, 1990). Carbonation (or CO₂ mineralization) consists in transforming CO₂ into stable carbonates through a suite of chemical fluid-rock reactions; it is a process commonly observed in natural ophiolitic (for example, Kelemen and Matter, 2008; Kelemen et al., 2011) and oceanic environments (for example, Alt and Teagle, 1999; Bach et al., 2004; Kelley et al., 2005; Ludwig et al., 2006). These chemical reactions are coupled to the transport of reactants and products of reactions at the fluid-mineral interface: first, CO₂ reacts with water to produce H⁺ and bicarbonates/carbonates ions (HCO₃⁻/CO₃²⁻); the H⁺ ions then trigger the dissolution of silicate minerals and bicarbonates/carbonates ions combine with the divalent cations provided by silicate dissolution and/or fluids precipitate carbonates (Kelemen et al., 2011). Ultramafic rocks are widely distributed at the Earth's surface (Bodinier and Godard, 2003; Deschamps et al., 2013); they also have the highest potential to mineralize CO₂ due to their high proportion of divalent cations (40-50 weight % MgO ± CaO ± FeO) and their high reactivity (Matter and Kelemen, 2009; Oelkers et al., 2008; Xu et al., 2004). Thus they could represent one of the natural sinks for atmospheric CO₂ (Alt and Teagle, 1999; Früh-Green et al., 2004). They are also a possible target for industrial CO₂ geological storage (Kelemen and Matter, 2008; Matter and Kelemen, 2009), provided the development of methods allowing to overcome the mechanisms limiting carbonation kinetics (e.g., formation of silica layer on dissolving olivine grains (Johnson et al., 2014; Sissmann et al., 2013)); this requires a better understanding of the mechanisms driving carbonation reactions in ultramafic systems..

Laboratory experiments and natural observations of altered peridotites indicate that carbonation reactions are controlled by fluid flow and also by the structure of the reacting

rocks (e.g. Andreani et al., 2009; Kelemen and Matter, 2008). Kelemen and Matter (2008) reported a geometric distribution of carbonate veins in altered ophiolite outcrops (Samail ophiolite, Sultanate of Oman). The veins show a possible organization of the carbonation processes (i.e. dissolution of olivine and precipitation of carbonates) with respect to the fluid circulation in the altered peridotites and/or the initial structure of the rock (e.g. pores/fractures geometry, fracture network, rock anisotropy, crystallographic orientation). Serpentization, another natural example of olivine alteration could also be controlled by the coupling between fluid flow and rock structure. Boudier et al. (2009) showed a control of mantle peridotite anisotropy, inherited from the asthenospheric mantle flow, on water flow during serpentization at mid-ocean ridges. They proposed that the topography of olivine-serpentine interfaces was governed by the $(100)_{\text{olivine}}$ microcracks forming vertical and open fluid pathways in the cooling lithospheric mantle. Laboratory percolation experiments conducted on porous olivine-rich aggregates also point to the strong effect of pore geometry and thus of the local heterogeneities in fluid flow on the nature and efficiency of hydration and CO_2 mineralization processes (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Peuble et al., 2014). Finally, etch-pits formed during the dissolution of olivine are generally limited to certain surfaces suggesting a control by the crystallographic properties of olivine (e.g. Arvidson and Luttge, 2010; Daval et al., 2013; Dove et al., 2005; Grandstaff, 1978; King et al., 2010; King et al., 2014; Lasaga and Blum, 1986; Velbel and Ranck, 2008). Awad et al. (2000) showed that the dissolution rate of olivine is the highest along its $[010]_{\text{ol}}$ axes (~ 10 times higher than the other axes) due to the olivine dense atomic packing in this plane.

Although natural and experimental observations indicate a possible control of fluid flow and of the rock structure on the mineralization of CO_2 , the respective roles of these parameters are still poorly understood. In this paper we investigate the interplay between fluid flow distribution and the rock structure, in particular we focus on the role of mineral crystallographic orientation and pore-fracture network, in olivine aggregates, to improve the modeling of the sustainability of carbonation in ultramafic aquifers. We performed Electron Backscatter Diffraction (EBSD) analyses at millimeter to micrometer scale on two initially similar olivine cores ($\varnothing 6.35 \text{ mm} \times L 13 \text{ mm}$), one of them having been percolated by a CO_2 -

rich fluid at P-T conditions analogous to that expected for in situ carbon storage (Peuble et al., 2014).

2. Material & method

Analyses have been performed on two mineral aggregates composed of olivine Fo₈₇. The first olivine-rich aggregate (sample H0; $\phi = 5.71\%$) is the control sample. The second sample (sample H2; $\phi = 6.02\%$) was percolated during 56 hrs by a CO₂-rich fluid at controlled temperature and pressure conditions ($T=185^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{CO}_2} = 10 \text{ MPa}$; $P_{\text{total}} = 12 \text{ MPa}$) at a constant flow injection rate of 0.1 mL.h⁻¹. The injected fluid was a 0.57M NaHCO₃ solution prepared with MilliQ water and “pure grade” Panreac salts; it contained trace amounts of Ca and Si brought in by the Panreac salts. The conditions, methodology and results of the experiment are summarized in Appendix 1 and detailed in a companion paper (Peuble et al., 2014).

Both sintered porous aggregates were obtained by first, compacting the olivine powder using uniaxial cold-pressing ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{axial}} = 5 \text{ MPa}$), then sintering the compacted aggregate by isotropic hot-pressing ($T = 1180^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{confining}} = 150 \text{ MPa}$) using a gas-medium high-pressure and high-temperature vessel (Paterson, 1990).

After the percolation experiment, the reacted core samples were cut in half along the cylinder axis (i.e. parallel to the main fluid flow direction) and polished for EBSD analyses. The sample was dry sawed and impregnated in an Araldite® 2020 epoxy. Pre-polishing was then made with sandpapers (from 120 to 2400 FEPA standards). Final polishing was performed with diamond paste from 6 to 0.25 μm . Lubrication was performed with Vaseline® oil to avoid carbonate dissolution. The sample was cleaned at each step of polishing with dishwashing liquid, rinsed with alcohol and finally dried with compressed air.

Directions and dips of fracture planes in the control and percolated olivine-rich aggregates were measured using an optical microscope equipped with a five axes U-stages (Geosciences Montpellier, France). Measurements were realized with the X axis parallel to the cylinder axis.

Backscattered (BSE) and secondary electron (SE) images were obtained using FEI Quanta FEG 200 Scanning Electron Microscope installed at the University of Montpellier 2 (France). This device operated at an acceleration voltage of 15 kV and a water partial pressure about 93.3 Pa.

Crystal structures of the control and the percolated aggregates were determined by EBSD analyses performed at the sample scale and at the micrometer scale. Sample scale EBSD analyses were made with a CamScan X500FE CrystalProbe equipped with an EBSD system (Geosciences Montpellier, France). Charging effects on the uncoated rock were avoided by low vacuum conditions with a chamber pressure of 5 Pa and an acceleration voltage of 15 kV. For each scanning point, interactions of electrons with sample surface produced a diffraction pattern fitted with a set of 8 Kikuchi lines to deduce the nature and orientation of the crystal. Results were recorded on digital CCD camera. Indexation was made with a step of 4 μm between each point of measurement. In order to increase forward scattered electron (FSE) yield, the sample surface is inclined at 20° respectively to the electron beam for sample scale EBSD analyses. This provides the best compromise between sufficient electron diffraction pattern intensity and good spatial resolution. But the hardness of olivine is different from that of carbonates: it is therefore not possible to avoid steps between those two phases even with very careful polishing. Because of the sample inclination any topographic defect is amplified and this can lead to shadowing at the olivine-carbonates interfaces. To further characterize the interface, micrometer scale EBSD analyses were performed on 150 nm thick TEM lamella prepared by Focused Ion Beam (ZEISS NVision 40 Focused Ion Beam). Two TEM lamellae were made in the inlet zone of the percolated sample. The sample was previously coated with a 20 nm-thick carbon layer. A 10-15 nm-thick layer of carbon was deposited by induced electron beam to avoid amorphization of the sub-surface (i.e. 10-20 nm). A thicker layer of carbon was added by FIB induced deposition (1-2 μm) to protect TEM lamellae during the observations. Excavations were made on the top and bottom of the TEM lamella at each location. All millings were performed with a 30 kV ion beam. TEM lamella was separated from the bulk sample and lifted out when a depth between 1 and 2 μm was reached. It was fixed by carbon ion-beam deposition on a classical half copper grid. The TEM lamella thickness was reduced to the desired value of 150 nm with an olivine-carbonates interface free

of topography and then cleaned for traces of Ga ion implantation at 2 kV-50 pA during 1 min. Transmission-EBSD (Keller and Geiss, 2012), also called transmission Kikuchi diffraction (Trimby, 2012); was performed on the TEM lamellae with a ZEISS Supra 55 VP equipped with a Nordlys Sensitive camera (Oxford Instruments). TEM lamellae were tilted about 20° respectively to the electron beam (Keller and Geiss, 2012; Trimby, 2012). The measurement step size was 50 and 80 nm for the first and the second TEM lamellae, respectively. Carbonates have been indexed using the structural x-ray cell, where the perfect cleavage rhombohedral *plane* (*r*) has the indices (10-14).

After the EBSD acquisition on both scales, data have been processed with the CHANNEL-5 software (Oxford Instruments HKL) to delete all the grains with a diameter of less than 3 times the measurement step size and thus remove the measurement uncertainties. Then, Euler angle triplets (α , β , γ), corresponding to the orientation of each crystal in the rock, are described by using radially symmetric kernel functions and orientation distribution function (ODF). Data are first approximated by a linear combination of the individual unimodal bell-shaped kernels (Hielscher and Schaeben, 2008) and then treated using the MatLab open-source and free toolbox MTEX (Bachmann et al., 2010; Hielscher and Schaeben, 2008) (<http://code.google.com/p/mtex/>). The default kernel for texture analysis in MTEX is the De la Vallée-Poussin kernel, which has the unique property that it is exactly represented in spherical harmonics (Schaeben, 1999) with a 10° half-width. The resulting crystal preferred orientation (CPO) of each mineral phase was plotted as pole figures. Accuracy of statistical analyses was ensured by a large number of grains obtained during measurements. Sample scale data were reduced to one point per grain analyses to study the precipitation processes of minerals present in very small volume fractions. All grains measured on the FIB sections are represented on the pole figures because this representation allows the characterization of any crystallographic orientation changes within carbonates at a micrometer scale.

3. Results

3.1. Unreacted olivine-rich aggregate

The EBSD measurements of the orientation distribution of the olivine aggregate before the percolation experiment are presented first. The $[100]_{\text{ol}}$ and $[010]_{\text{ol}}$ axes are respectively oriented perpendicular and parallel to the X direction corresponding to the cylindrical axis of the core sample (see Figure 1). The $[001]_{\text{ol}}$ axes are more dispersed throughout the pole figure. Optical measurements reveal the formation of a large fracture networks within the olivine grains resulting from the uniaxial cold-pressing of the ultramafic powder. These fractures, on average 10 μm wide, are generally straight and parallel to each other. The poles to these fracture planes are correlated with the $[100]_{\text{ol}}$ axes indicating that fractures are parallel to the $(100)_{\text{ol}}$ planes (Figure 1).

3.2. Percolated olivine-rich aggregate

3.2.1 Sample scale analyses

The percolation of the CO_2 -rich water into sample H2 resulted in the dissolution of olivine initially present in the aggregate and the precipitation of secondary phases: carbonates (dolomite, magnesite) upstream and serpentine-type minerals downstream. When referring to crystallographic directions and planes we will use the subscripts ol, carb, mgn, dol for olivine, carbonates, magnesite and dolomite respectively. Olivine has the same CPO as the control sample (see Figure 2): the $[100]_{\text{ol}}$ and $[010]_{\text{ol}}$ axes are dominantly oriented normal and parallel to the X axis, respectively, while the $[001]_{\text{ol}}$ axes are more scattered in the pole figure with a slight concentration parallel to the Z axis. The main fluid flow direction was therefore oriented parallel to the dominant alignment of $(100)_{\text{ol}}$ and $(001)_{\text{ol}}$ planes, and normal to the $(010)_{\text{ol}}$ planes during the percolation experiment. Optical measurements revealed the same arrangement of the fracture network as previously observed on the control sample (Figure 1). Indexed points on the EBSD map allowed the identification of dolomite and magnesite representing 1.41 % and 0.61 % of the total sample surface, respectively. These carbonates

have a strong CPO in the percolated sample with the $r[10\text{-}14]_{\text{carb}}$ and $c[0001]_{\text{carb}}$ axes both oriented normal to the cylinder axis (i.e. the X axis). The $a(2\text{-}1\text{-}10)_{\text{dol}}$ planes of dolomite and the $m(10\text{-}10)_{\text{mgn}}$ planes of magnesite are both aligned in the cylinder axis. In both carbonates, the $c[0001]_{\text{carb}}$ axis, which is the unique axis without multiplicity in carbonates crystals, is the most concentrated axis with a maximum of 24 and 19 times a uniform distribution for dolomite and magnesite, respectively (Figure 2). Carbonates are also highly correlated with olivine crystal orientations in two preferred models: $[100]_{\text{ol}}$ axes $\parallel c[0001]_{\text{dol}}$ axes ; $(010)_{\text{ol}}$ planes $\parallel a(2\text{-}1\text{-}10)_{\text{dol}}$ planes for dolomite and $[001]_{\text{ol}}$ axes $\parallel c[0001]_{\text{mgn}}$ axes ; $(010)_{\text{ol}}$ planes $\parallel m(10\text{-}10)_{\text{mgn}}$ planes for magnesite, where \parallel signifies parallel.

3.2.2. Micrometer scale characterization

Dissolution areas

The dissolution of olivine is marked by symmetrical and regular etch-pits preferentially limited to the olivine surfaces oriented normal to the main fluid flow direction (Figures 3a and b). We recognized two types of dissolution figures. The first consists of small polyhedral mounts with amplitudes less than 1 μm and oriented perpendicular to the olivine surface (Figure 3a). The second forms conical shaped peaks (up to 5 μm) limited to the $(010)_{\text{ol}}$ planes and with elongation normal to the surface, hence parallel to $[010]_{\text{ol}}$ axes (Figure 3b).

Precipitation areas

Carbonates are heterogeneously distributed in the percolated rock at the sample scale (Peuble et al., 2014) and at the pore scale (see Figures 3c and 4). They are observed only within the first 5 mm at the fluid inlet and, depending on their composition, they are distributed in specific areas. Dolomite precipitates in fractures formed in olivine during uniaxial cold-pressing (Fig. 3c) and magnesite is observed mainly on former dissolution sites at olivine grain boundaries (Fig. 4). Chemical maps indicate that the precipitation of magnesite is locally accompanied by microparticles of silica and calcite in the adjacent narrow pores (Figure 4). The calcite grains were too few and too small to be identified by EBSD analyses.

The crystallographic contact between olivine and carbonates was studied by the FIB-EBSD method. Two FIB sections were cut perpendicular to the olivine fracture planes (in which dolomite precipitated), oriented normal and parallel to the cylinder axis respectively (see Figure 5). On the first FIB section (Figure 5a-d), the five olivine grains have the same CPO but it is different from that previously described at the sample scale: the $[100]_{\text{ol}}$ axes are grouped in the XY *plane* while the $[010]_{\text{ol}}$ and $[001]_{\text{ol}}$ axes are both oriented oblique to the X *axis* (i.e. the cylinder axis). In contrast, dolomite grains have the same CPO as that of the sample scale: the $r[10-14]_{\text{dol}}$ and $c[0001]_{\text{dol}}$ axes are both oriented subparallel to the Y *axis* and normal to the X *axis*. The $a(2-1-10)_{\text{dol}}$ planes are subparallel to the cylinder axis.

On the second FIB section (Figure 5e-h), the olivine CPO is also different from that observed at the sample scale: the $[100]_{\text{ol}}$ and $[010]_{\text{ol}}$ axes are both oriented oblique to the X *axis* and the $[001]_{\text{ol}}$ ones are parallel to the Z *axis*. But again, dolomite grains have the strong CPO as in the rest of the sample: the $r[10-14]_{\text{dol}}$ and $c[0001]_{\text{dol}}$ axes are still oriented perpendicular to the cylinder axis (i.e. the X *axis*) while the $a(2-1-10)_{\text{dol}}$ planes are aligned with the cylinder axis.

4. Discussion

4.1. What factors control olivine dissolution?

The control and percolated olivine-rich aggregates have the same anisotropic structure marked by the $(010)_{\text{ol}}$ planes perpendicular to the cylindrical axis of the core sample (Figure 6). This anisotropy was acquired during the sample preparation when the uniaxial cold-pressing of the olivine-rich powder oriented $[010]_{\text{ol}}$ axes parallel to the main compression (σ_1), mimicking the natural behavior of mantle peridotites submitted to pure shear (Jung et al., 2006; Mainprice et al., 2000; Tommasi et al., 1999). Uniaxial cold-pressing ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{axial}} = 5$ MPa) moreover promoted the propagation of a dense fracture networks along the $(100)_{\text{ol}}$ planes also observed in natural samples; the $(100)_{\text{ol}}$ plane being the preferential plane for edge dislocation in olivine (Boudier et al., 2009; Gaboriaud et al., 1981; Nicolas and Poirier, 1976). During the percolation experiment, the $(100)_{\text{ol}}$ fracture planes were oriented subparallel to the main fluid flow direction; it is worth noting that in peridotite outcrops,

similarly oriented fracture networks have been proposed as major flow paths during the serpentinization of mantle peridotites (Boudier et al., 2009). These observations lead to the following question: could the initial heterogeneities in the rock structure govern the dissolution of olivine during CO₂-rich fluid injection in ultramafic aquifers?

In the percolated sample, the dissolution of olivine results in the development of symmetrical etch-pits limited to the (010)_{ol} *surfaces* and with an elongation axis parallel to the [010]_{ol} *axes*. Similar figures have been described in the literature on experimental (Awad et al., 2000; Grandstaff, 1978; King et al., 2010; King et al., 2014; Malvoisin et al., 2012; Wegner and Christie, 1976) and natural samples (Velbel, 2009; Velbel and Ranck, 2008). They are generally restricted to some olivine surfaces suggesting that the dissolution of this mineral is anisotropic (King et al., 2010; King et al., 2014).

In our study, etch-pits indicate a preferential dissolution of olivine along the (010)_{ol} *surfaces*, which can be explained by three reasons. First, the (010)_{ol} *plane* is the preferred cleavage plane in the olivine crystal (Atkinson and Meredith, 1987; Boudier et al., 2009). Cleavage could lead to the formation of microdefects along the (010)_{ol} *plane*, which could then facilitate the anisotropic dissolution of olivine (associated with the development of etch-pits) as noted in several studies (Arvidson and Lüttge, 2010; Daval et al., 2013; Dove et al., 2005; Lasaga and Blum, 1986).

Second, the (010)_{ol} *plane* has also been described as the plane with the greatest reactive surface area in the olivine crystal due to its largest faces inter-planar spacing (Donnay and Harker, 1937). This could facilitate fluid-rock interactions (and thus dissolution) along this plane, especially since it is oriented normal to the main fluid flow direction. Because of this orientation, much of the fluid has been in contact with the (010)_{ol} *planes* during the injection. The fluid that is not yet enriched in Mg, Fe, Si (i.e. the products of olivine dissolution) remains in an undersaturated state, which drives the dissolution of olivine and the etch-pits growth (Godinho et al., 2012 and references therein; Lüttge, 2005; Smith et al., 2013). Etch-

pits may then change the mineral topography (Lüttge, 2005), reinforcing the anisotropic dissolution of olivine by increasing the reactive surface areas of the $(010)_{\text{ol}}$ planes.

Third, the anisotropic dissolution of olivine could be produced by its crystallography. Previous studies proposed a stronger chemical affinities of H^+ with atoms present along the $(010)_{\text{ol}}$ planes because these planes have the highest negative net charge in the olivine crystal due to more abundant $\text{O}_{(1)}$ type oxygen (Awad et al., 2000 and references therein).

4.2. On the control of fluid flow on carbonation

The main products of olivine dissolution (i.e. Fe, Mg and Si) were mixed and transported along different flow paths in the percolated rock. Optical and SEM observations coupled with EBSD analyses have identified four types of flow paths in the olivine-rich aggregate: (i) the main flow paths are formed by the larger pores of the sample (up to 50 μm) interconnected to each other independently of the olivine crystallography, (ii) secondary flow paths formed along the 10 μm wide $(100)_{\text{ol}}$ fracture planes oriented parallel to the main fluid flow direction, (iii) minor flow paths located at the olivine grain boundaries along the $(001)_{\text{ol}}$ planes, i.e. narrower paths than the $(100)_{\text{ol}}$ fractures but still oriented parallel to the main fluid flow direction, and finally, (iv) those with a more restricted flow along the olivine grain boundaries oriented perpendicular to the flow i.e. the $(010)_{\text{ol}}$ surfaces. Carbonates were essentially localized along the secondary and the minor flow rate paths of the percolated sample. They show a strong crystallographic relationship with olivine, marked by: $[100]_{\text{ol}}$ axes \parallel $c[0001]_{\text{dol}}$ axes and $[001]_{\text{ol}}$ axes \parallel $c[0001]_{\text{mgn}}$ axes (Figure 6). But no strong crystallographic correlation was observed on both FIB sections, which suggests a non-topotactic growth of carbonates on the olivine surfaces.

However, at all scales, the $r[10-14]_{\text{carb}}$ axis, marking the preferential carbonate growth direction (Churakov et al., 2004; Jordan et al., 2001; Pokrovsky and Schott, 2002; Schott et al., 2009), is systematically oriented normal to the main fluid flow direction. EBSD-FIB analyses also indicate that there is no change in the crystallographic orientation of carbonates

during their growth as the $(10\text{-}14)_{\text{dol}}$ *pole figures* show only one maximum for each FIB section (see Figures 5d and 5h). These results suggest that the precipitation of carbonates is controlled by the fluid flow rate in relation to the initial structure of the aggregate. Carbonates nucleated preferentially on olivine surfaces oriented parallel to the flow (i.e. along the secondary and minor flow paths of the rock) and then grew with a systematic orientation normal to the flow. The secondary and minor flow paths of the olivine aggregate are wide enough to provide abundant cation arrival and small enough to reduce locally the flow rate, maintaining local supersaturation conditions for carbonate precipitation. This interpretation is consistent with Andreani et al. (2009) showing the preferential distribution of carbonates in reduced-flow zones. Similarly, a slight chemical gradient develops perpendicular to the main fluid flow direction and the nucleation of carbonates is preferentially located where the fluid velocity field tends toward zero, i.e. on the $(100)_{\text{ol}}$ and $(001)_{\text{ol}}$ *surfaces*. This arrangement facilitates the growth of carbonates sustaining a large interaction area between the $(10\text{-}14)_{\text{carb}}$ *planes* and the fluid. This plane is also known to control the kinetics of carbonate precipitation by promoting the adsorption of hydrated species ($>\text{CO}_3\text{Me}^+\cdot n\text{H}_2\text{O}$; with Me representing a divalent metal cation like Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) at the surface of carbonates (Pokrovsky and Schott, 2002; Saldi et al., 2009; Schott et al., 2009).

Our results indicate changes in the distribution of carbonates within the rock depending on fluid pathways: dolomite was typically localized in secondary flow paths while magnesite preferentially formed in minor fluid pathways. This suggests that variations in pores/fractures geometry (i.e. size, distribution, connectivity and orientation) impact the local fluid flow (local changes in velocity, ...) and thus the solution composition which, in turn, impacts mineral reactivity and carbonate precipitation. The $(100)_{\text{ol}}$ *fracture planes* favor (i) the supply of products from different sources mixed together in the fluid flow (magnesium and iron from the olivine dissolution; calcium from the fluid) and (ii) nucleation points on numerous defects induced by fracturing, both of which promote the precipitation of dolomite. The formation of magnesite is limited to more confined flow zones. The precipitation of magnesite is kinetically less favored than that of Ca-rich carbonates because of the different chemical properties of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions (Pokrovsky and Schott, 2002; Schott et al., 2009): the

limiting step for carbonate crystallization is the divalent metal cation dehydration at the surface i.e. the formation of surface metal sites ($>\text{MeOH}_2^+$) from hydrated adsorbed species ($>\text{CO}_3\text{Me}^+\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Pokrovsky and Schott, 2002 and references therein). The rate of water molecule exchange from the fluid into the cation hydration sphere is faster for Ca^{2+} than Mg^{2+} (Casey and Westrich, 1992; Pokrovsky and Schott, 2002) and this mechanism provides a way to explain the difference in the precipitation rates of Ca-rich (fast) and Mg-rich (slow) carbonates . This may explain that : (i) both dolomite and magnesite are observed in the percolated olivine-rich aggregate although the fluid/rock system is rich in magnesium and poor in calcium, and (ii) magnesite is limited to the narrow olivine grain boundaries, where fluid renewal (and thus the supply in Ca^{2+}) is less efficient (e.g. minor flow paths). However, when the chemical conditions are favorable for its precipitation, magnesite will thrive (growing up to ten microns in thickness) regardless of other chemical products (e.g. Si, Ca) precipitating as isolated microparticles in the surrounding narrow pores.

5. Implications for *in situ* mineralization of CO_2

Olivine dissolution and carbonate precipitation are two independent processes, controlled by different chemical conditions, yet intimately coupled. The dissolution of olivine is promoted by H^+ while the precipitation of carbonates is induced by cationic supersaturation conditions mainly provided by olivine dissolution. Thus, *in situ* mineralization of CO_2 in the ultramafic aquifer may persist in the long term only if specific chemical conditions are satisfied. This study suggests that these chemical conditions are locally facilitated by the structural anisotropy characterizing the host rock: the orthorhombic fabric of olivine is oriented (such that $(100)_{\text{ol}}$ planes are statistically vertical and $(010)_{\text{ol}}$ planes horizontal) and the fractures network is preferentially developed along the $(100)_{\text{ol}}$ planes sub-boundary (or dislocation wall). Mantle peridotites typically display a structural anisotropy characterized by the crystallographic preferred orientations of silicate minerals that have a much stronger CPOs than in our cold pressed samples. Serpentinised oceanic lithosphere has $(010)_{\text{ol}}$ planes aligned in the asthenospheric mantle flow direction and the preferred fracture planes which represent

the preferential flow paths for hydrothermal fluids are $(100)_{\text{ol}}$ (Boudier et al., 2009; Mainprice et al., 2000; Nicolas and Poirier, 1976).

The circulation of the fluid in the percolated aggregate was controlled by the vertical flow paths created along the $(100)_{\text{ol}}$ *fracture planes* is similar to what has been observed in serpentinised oceanic mantle lithosphere.

Because mantle peridotites have a $(100)_{\text{ol}}$ *fracturing* and an orthorhombic olivine fabric inherited from the asthenospheric mantle flow, carbonates are expected to have a preferred direction for precipitation in natural ultramafic aquifers, inherited from the host rock structure and its hydrodynamic properties. This allows the extrapolation of our results to larger scale models to simulate *in situ* mineralization of CO₂ in natural ultramafic reservoirs. In this case, we expect that olivine will be preferentially dissolved along $(010)_{\text{ol}}$ *surfaces*, assuming horizontal fabrics similar to what has been observed by Boudier et al. (2009). The CPO of mantle peridotites found in ophiolite massifs targeted for CO₂ sequestration (e.g. Oman) are dominated by an olivine CPO with the *a-axis* and *c-axis* horizontal and *b-axis* vertical, this CPO represents over 70% of the Ben Ismaïl and Mainprice (1998) CPO database. The resulting dissolution products will be easily transported through various flow paths in the percolated rock, including the $(100)_{\text{ol}}$ *fracture planes* oriented parallel to the main direction of fluid percolation for a vertical injection well. During percolation into the ultramafic aquifer, H⁺ are progressively consumed onto the $(010)_{\text{ol}}$ *dissolution surfaces* to form silica and water (e.g., Matter et al., 2011), which are then converted into silicic acid carried away in the fluid. This will cause a local increase in the fluid pH. The concentration of divalent cations will also increase which will facilitate the nucleation and growth of carbonates. Precipitation will be favored perpendicular to the main fluid flow direction (i.e. vertical fluid flow), on the $(100)_{\text{ol}}$ *fracture planes* and the $(001)_{\text{ol}}$ *surfaces*, both aligned parallel to the flow. The composition of carbonates will depend on local fluid flow conditions: Ca-rich carbonates will precipitate in moderate flow paths when water contains Ca even in a Mg-rich reservoir, and magnesite will precipitate in zones of more reduced flow conditions (rock dominated systems). This implies that a good knowledge of the reservoir structure could allow predicting the preferential areas

of silicate dissolution and of precipitation of various carbonates in the host rock. It suggests also that the rate of *in situ* mineralization of CO₂ can be enhanced (i) in presence of calcium (provided by the fluid and/or the dissolution of Ca-rich silicates) and (ii) by decreasing the flow injection rate to facilitate the precipitation of Mg-rich carbonates. But these results also indicate that the precipitation of carbonates is located along vertical flow paths in the reservoir, with a risk of clogging the pore network of the host rock. This could in turn favor horizontal fluid flow within the aquifer along the (010)_{ol} *dissolution planes*.

The sustainability of CO₂ storage in highly reactive systems such as ultramafic reservoirs will mainly depend on an efficient dissolution of olivine to provide divalent cations for carbonate precipitation. The dual control of the structure of ultramafic rocks and fluid flow on carbonation processes could also be an important parameter favoring sustainable carbon storage by maintaining horizontal flow paths and thus allowing continuous CO₂ injection into the ultramafic reservoir over long periods while limiting the risks of leakages toward the surface.

Acknowledgments: This research was supported by the ANR (CO₂FIX-ANR-08-PCO₂-003-02), CNRS (PIE-HY-GEO) and Université Montpellier 2 (Programme-Pluridisciplinaire-Energie). We also thank C. Nevado and D. Delmas for the preparation of the polished sections. CLYM (FED 4092) was acknowledged for FIB ZEISS NVision40 access. We thank MATEIS lab. at INSA de Lyon for the use of the ZEISS SUPRA 55 VP.

Figure captions

Figure 1: Analyses of the olivine-rich aggregate before the percolation experiment. (a) Sketch of the sintered olivine core (ϕ 6.35 mm × L 13 mm) on which was realized the polished section parallel to the X axis (cylinder axis and main flow direction during percolation experiments). (b) Pole figures showing the crystal preferred orientation (CPO) of the olivine grains ($n = 4\,479$). Lower hemisphere projection; one point per grain. The minimum and maximum densities are respectively written on the left and right sides of each pole figures.

The Electron Back Scattered Diffraction (EBSD) data were previously smoothed using the kernel De la Vallee-Poussin function with a 10° full-width-at-half-maximum (FWHM). See text and methods section for more details. (c) On the left side, plot of poles to fracture planes. Data are presented as equal area on lower-hemisphere projection. On the right side, fractures formed parallel to the X axis within the olivine grains (optical microscope, transmitted light).

Figure 2: EBSD analyses performed on the percolated olivine-rich aggregate at the sample scale. The polished section was realized along the main fluid flow direction (X axis). Band contrast EBSD map (a) and pole figures (b) of the three minerals present in the reacted sample such as olivine ($n = 15\,423$), dolomite ($n = 226$) and magnesite ($n = 100$). The units of map axes are in μm . Pole figure data are projected on lower hemisphere with one point per grain representation. Pole figures are represented with [hkl] axes and (uvw) planes Miller indices for olivine and carbonates, respectively. The minimum and maximum densities of EBSD data are written on the left and right sides, respectively, of each pole figure. Note that sample polishing created a shift in relief between olivine and carbonates. Consequently, dolomites for which the $r[10-14]_{\text{carb}}$ and $c[0001]_{\text{carb}}$ axes are strictly horizontal are not quantified on the EBSD analyses because they are hidden by fractures wherein they precipitated.

Figure 3: Scanning electron microscope images showing dissolution figures (a, b) and carbonate precipitation areas (c) in the percolated sample. (a) Polyhedral and micrometer mounts developed on specific olivine (Ol.) surfaces oriented normal to the main fluid flow direction. (b) Conical shaped peaks observed on the $(010)_{\text{ol}}$ plane with elongation axes parallel to the $[010]_{\text{ol}}$ axis. (c) Dolomite (Dol.) precipitation in the olivine fractures.

Figure 4: Chemical maps showing the repartition of all compiled cations (a), Si (b), Ca (c) and Mg (d) in a sample pore located in the extremity at which the fluid entered the rock. The cation concentrations are highlighted by the point densities measured on each chemical map. Results show large magnesite grain localized at the olivine grain boundaries. Black ellipses present on image (a) symbolize the surrounding olivine grain boundaries containing Ca-rich micrograins and Si amorphous material.

Figure 5: EBSD analyses performed on the percolated olivine-rich aggregate at a micrometer scale using FIB (Focused Ion Beam) sections. The first FIB section (a, b, c) was realized parallel to the *X axis* (i.e. the main fluid flow direction) and the second one (e, f, g) perpendicular to the *X axis*. Images (a) and (e) show the areas where both FIB sections were cut (white squares). The axes of olivine fracture planes are symbolized by white dotted lines. (b) and (f) illustrate both thinned FIB sections attached on the sample holder. (c) and (g) show the EBSD maps of olivine (light gray) and dolomite (dark gray) grains on both FIB sections. (d) and (h) are the corresponding pole figures results. Pole figures data are projected on lower hemisphere with all measured points representation.

Figure 6: Schematic model deduced from the results of this study. The sample preparation oriented the $[010]_{\text{ol}}$ *axis* parallel to the main fluid flow direction and promoted an intense fracturing along the $(100)_{\text{ol}}$ *planes*. These rock heterogeneities facilitated the precipitation of dolomite along the $(100)_{\text{ol}}$ *fractures* acting as secondary flow paths during fluid injection and of magnesite on the $(001)_{\text{ol}}$ *surfaces* where olivine grain boundaries ensured more reduced-flow conditions. Olivine dissolution is crystallographically controlled by the atoms present on its $(010)_{\text{ol}}$ *planes* leading to the development of etch-pits on $(010)_{\text{ol}}$ *surfaces* and with elongation axes parallel to $[010]_{\text{ol}}$ *axes*.

References

- Alt, J.C., and Teagle, D.A.H. (1999) The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10), 1527-1535.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoise, E., and Gibert, B. (2009) Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environmental Science & Technology*, 43(4), 1226-1231.
- Arvidson, R.S., and Luttge, A. (2010) Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium—New experimental results. *Chemical Geology*, 269(1), 79-88.
- Atkinson, B.K., and Meredith, P.G. (1987) Experimental fracture mechanics data for rocks and minerals. *Fracture mechanics of rock*, 477-525.
- Awad, A., Koster Van Groos, A.F., and Guggenheim, S. (2000) Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(10), 1765-1772.
- Bach, W., Garrido, C.J., Harvey, J., Paulick, H., and Rosner, M. (2004) Variable seawater–peridotite interactions —first insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(9), Q09F26.
- Bachmann, F., Hielscher, R., and Schaeben, H. (2010) Texture Analysis with MTEX - Free and Open Source Software Toolbox. *Solid State Phenomena*, 160, 63-68.
- Bachu, S., Gunter, W.D., and Perkins, E.H. (1994) Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion Management*, 35, 269-279.
- Ben Isma l, W., and Mainprice, D. (1998) An olivine fabric database: an overview of upper mantle fabrics and seismic anisotropy. *Tectonophysics*, 296(1), 145-157.

Bodinier, J.-L., and Godard, M. (2003) Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. Treatise on geochemistry, 2, 103-170.

Boudier, F., Baronnet, A., and Mainprice, D. (2009) Serpentine mineral replacements of natural olivine and their seismic implications: oceanic lizardite versus subduction-related antigorite. *Journal of Petrology*, 51(1-2), 495-512.

Casey, W.H., and Westrich, H.R. (1992) Control of dissolution rates of orthosilicate minerals by divalent metal–oxygen bonds. *Nature*, 355(6356), 157-159.

Churakov, S.V., Iannuzzi, M., and Parrinello, M. (2004) Ab Initio study of dehydroxylation-carbonation reaction on brucite surface. *Journal of Physical Chemistry*, 108, 11567-11574.

Daval, D., Hellmann, R., Saldi, G.D., Wirth, R., and Knauss, K.G. (2013) Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 107, 121-134.

Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S., and Hattori, K. (2013) Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos*.

Donnay, J.D.H., and Harker, D. (1937) A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *American Mineralogist*, 22(5), 446-467.

Dove, P.M., Han, N., and De Yoreo, J.J. (2005) Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(43), 15357-15362.

Früh-Green, G.L., Connolly, J., Plas, A., Kelley, D.S., and Grobety, B. (2004) Serpentinization of oceanic peridotites: implications for geochemical cycles and biological activity. *Geophysical monograph series*, 144, 119-136.

Gaboriaud, R.J., Darot, M., Gueguen, Y., and Woirgard, J. (1981) Dislocations in olivine indented at low temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 7, 100-104.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., and Gouze, P. (2013) Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: a reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 371, 92-102.

Godinho, J.R.A., Piazolo, S., and Evins, L.Z. (2012) Effect of surface orientation on dissolution rates and topography of CaF₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 86, 392-403.

Goff, F., and Lackner, K.S. (1998) Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. *Environmental Geosciences*, 5(3), 89-101.

Grandstaff, D.E. (1978) Changes in surface area and morphology and the mechanism of a forsterite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1899-1901.

Hielscher, R., and Schaeben, H. (2008) A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 1024-1037.

Johnson, N.C., Thomas, B., Maher, K., Rosenbauer, R.J., Bird, D., and Brown Jr, G.E. (2014) Olivine dissolution and carbonation under conditions relevant for in situ carbon storage. *Chemical Geology*, 373, 93-105.

Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C.M., Knauss, K.G., and Schmahl, W.W. (2001) Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: Step orientation and kink dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23), 4257-4266.

Jun, Y.-S., Giammar, D.E., and Werth, C.J. (2013) Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 3-8.

Jung, H., Katayama, I., Jiang, Z., Hiraga, T., and Karato, S. (2006) Effect of water and stress on the lattice-preferred orientation of olivine. *Tectonophysics*, 421, 1-22.

Kelemen, P.B., and Matter, J. (2008) In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45), 17295–17300.

Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., and Blusztajn, J. (2011) Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 546-576.

Keller, R.R., and Geiss, R.H. (2012) Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope. *Journal of Microscopy*, 245(3), 245-251.

Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., and Proskurowski, G. (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science*, 307(5714), 1428-1434.

King, H.E., Plumper, O., and Putnis, A. (2010) Effect of secondary phase formation on the carbonation of olivine. *Environmental Science & Technology*, 44, 6503-6509.

King, H.E., Satoh, H., Tsukamoto, K., and Putnis, A. (2014) Surface-specific measurements of olivine dissolution by phase-shift interferometry. *American Mineralogist*, 99(2-3), 377-386.

Lasaga, A.C., and Blum, A.E. (1986) Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(10), 2363-2379.

Ludwig, K.A., Kelley, D.S., Butterfield, D.A., Nelson, B.K., and Früh-Green, G.L. (2006) Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(14), 3625-3645.

Lüttge, A. (2005) Etch pit coalescence, surface area, and overall mineral dissolution rates. American Mineralogist, 90(11-12), 1776-1783.

Mainprice, D., Barruol, G., and Ben Ismail, W. (2000) The seismic anisotropy of the Earth's mantle : from single crystal to polycrystal, in Earth's deep interior : Mineral Physics and Tomography from the atomic to the global scale. In S. Karato, Forte, A.M., Liebermann, R.C., Masters, G., Stixrude, L., Ed. Mineral Physics and Seismic Tomography: From Atomic to Global, 117, p. 237-264. AGU Geophysical Monograph 117.

Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., and Cannat, M. (2012) Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. Journal of Geophysical Research, 117.

Matter, J., Broecker, W.S., Gislason, S.R., Gunnlaugsson, E., Oelkers, E.H., Stute, M., Sigurdardottir, H., Stefansson, A., Alfredsson, H.A., Aradottir, E.S., Axelsson, B., Sigfusson, B., and Wolff-Boenisch, D. (2011) The CarbFix Pilot Project - Storing Carbon Dioxide in Basalt. Energy Procedia, 4(5579-5585).

Matter, J.M., and Kelemen, P.B. (2009) Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. Nature Geoscience, 2, 837-841.

Nicolas, A., and Poirier, J.P. (1976) Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. John Wiley, London.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., and Matter, J. (2008) Mineral carbonation of CO₂. Elements, 4, 333-337.

Paterson, M.S. (1990) Rock deformation experimentation. Geophysical monograph series, 56, 187-194.

Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., and Gouze, P. (2014) CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New Insights from flow-through experiments. *Applied Geochemistry*.

Pokrovsky, O.S., and Schott, J. (2002) Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science & Technology*, 36(3), 426-432.

Saldi, G.D., Jordan, G., Schott, J., and Oelkers, E.H. (2009) Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5646-5657.

Schaeben, H. (1999) The De La Vallée-Poussin standard orientation density function. *Textures and Microstructures*, 33, 365-373.

Schott, J., Pokrovsky, O.S., and Oelkers, E.H. (2009) The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 70, 207-258.

Seifritz, W. (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature*, 345, 486.

Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaguet, A., Pinquier, Y., Findling, N., and Martinez, I. (2013) The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology*, 357, 186-202.

Smith, M.E., Knauss, K.G., and Higgins, S.R. (2013) Effects of crystal orientation on the dissolution of calcite by chemical and microscopic analysis. *Chemical Geology*, 360, 10-21.

Tommasi, A., Tikoff, B., and Vauchez, A. (1999) Upper mantle tectonics: three-dimensional deformation, olivine crystallographic fabrics and seismic properties. *Earth and Planetary Science Letters*, 168, 173-186.

Trimby, P.W. (2012) Orientation mapping of nanostructured materials using transmission Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope. Ultramicroscopy, 120, 16-24.

Velbel, M.A. (2009) Dissolution of olivine during natural weathering. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(20), 6098-6113.

Velbel, M.A., and Ranck, J.M. (2008) Etch pits on naturally altered olivine from dunites of the Appalachian Blue Ridge Mountains, North Carolina, USA. Mineralogical Magazine, 72(1), 145-148.

Wegner, M.W., and Christie, J.M. (1976) Chemical etching of dislocations in forsterite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 59, 131-140.

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

Figure 1

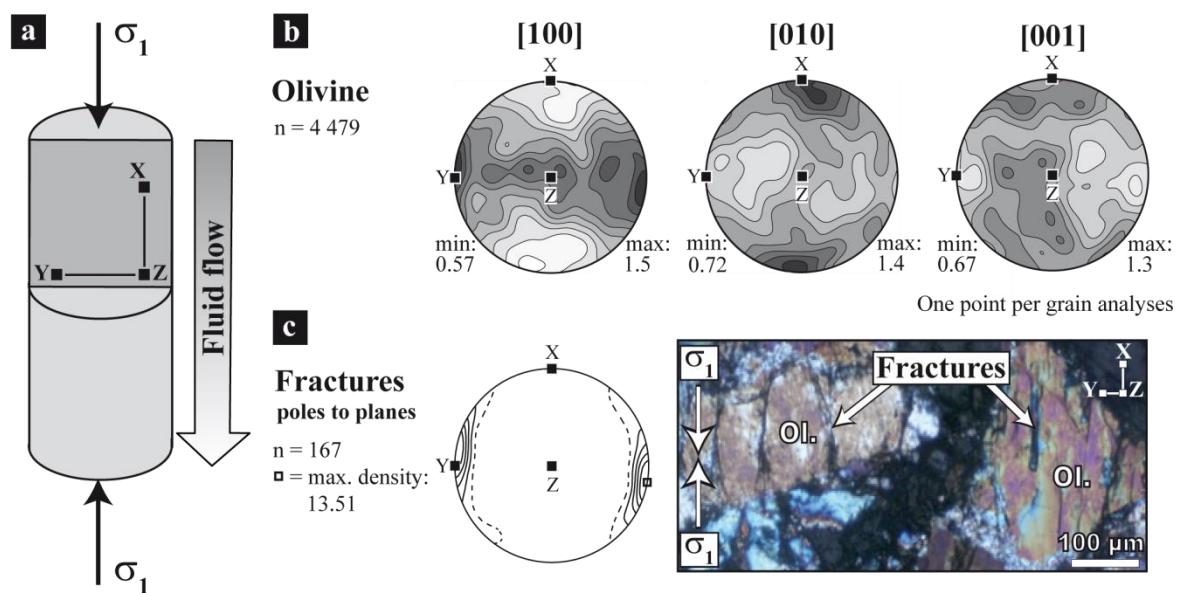


Figure 2

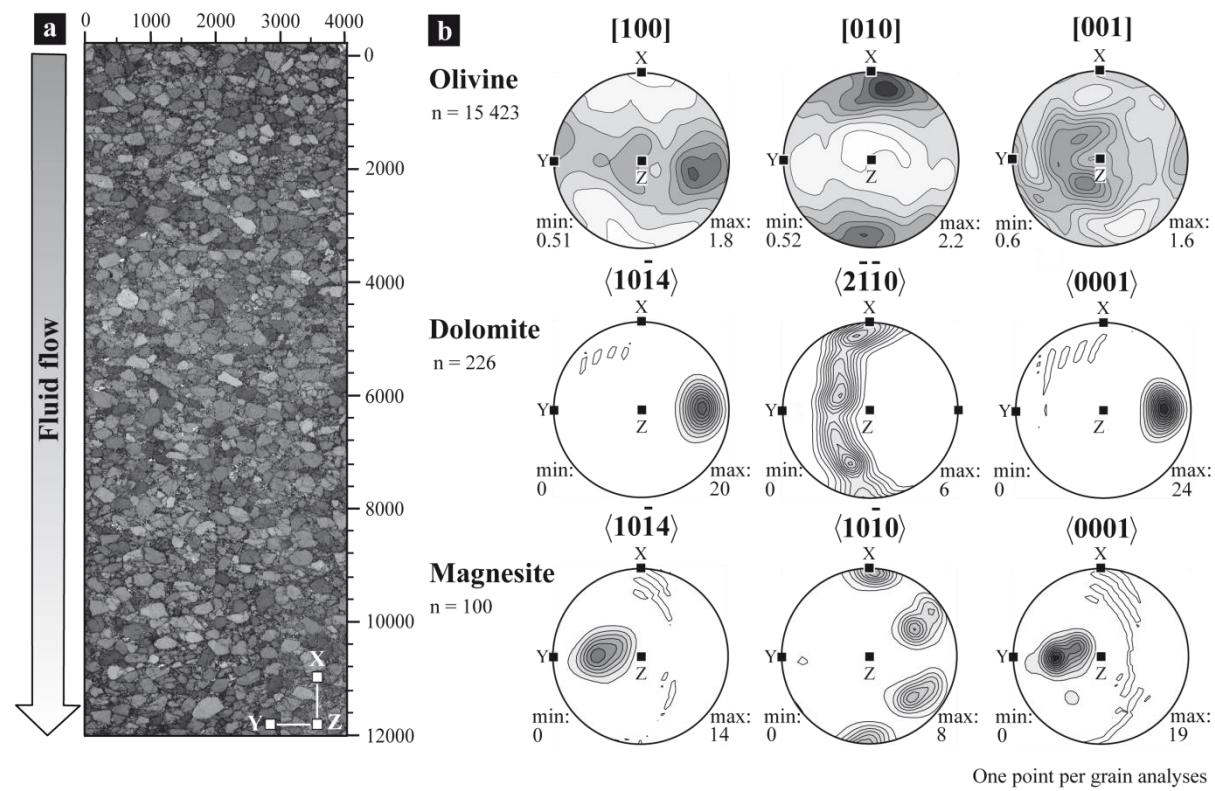


Figure 3

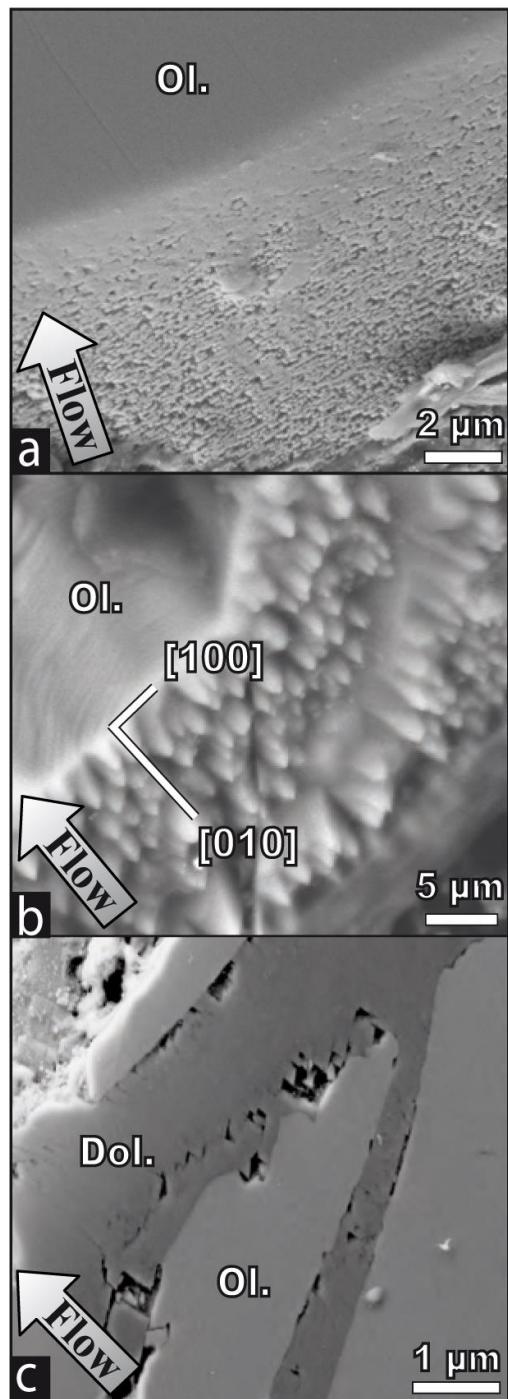


Figure 4

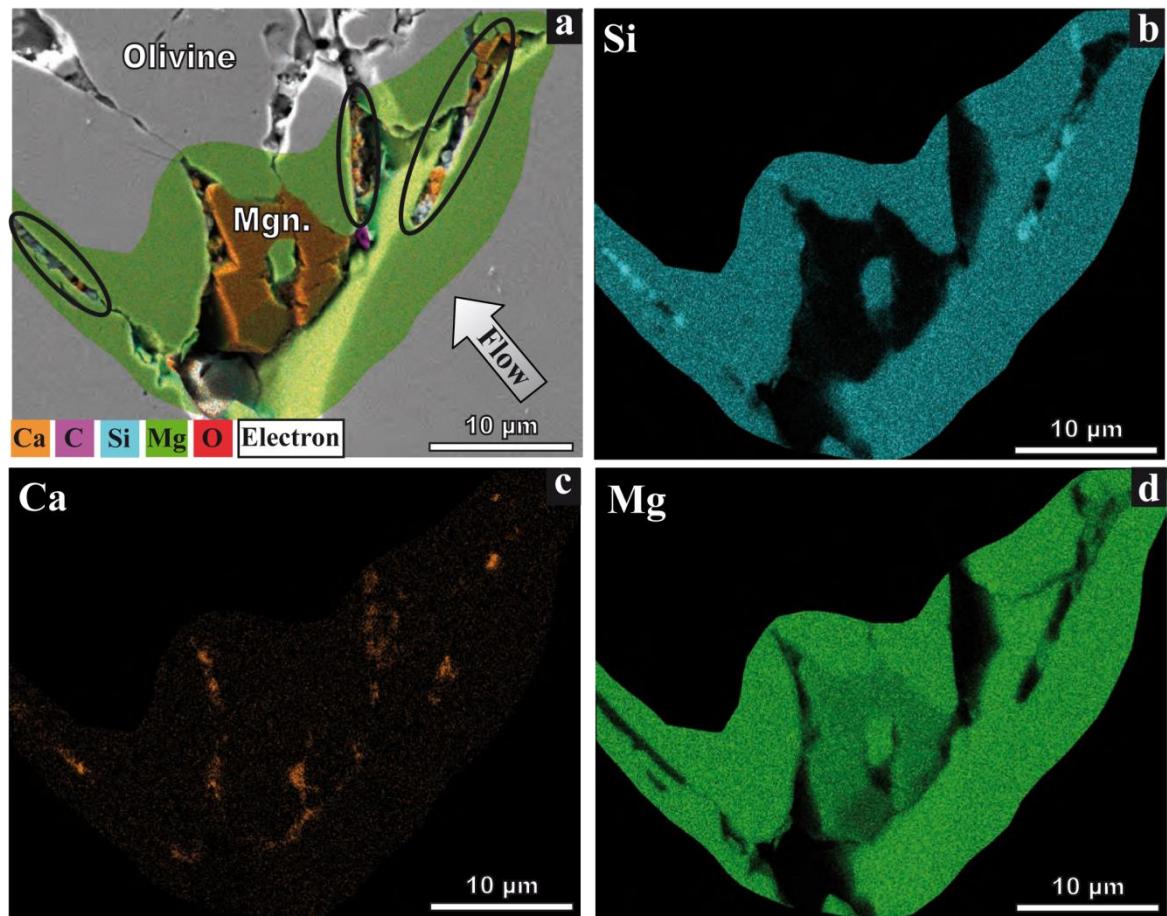


Figure 5

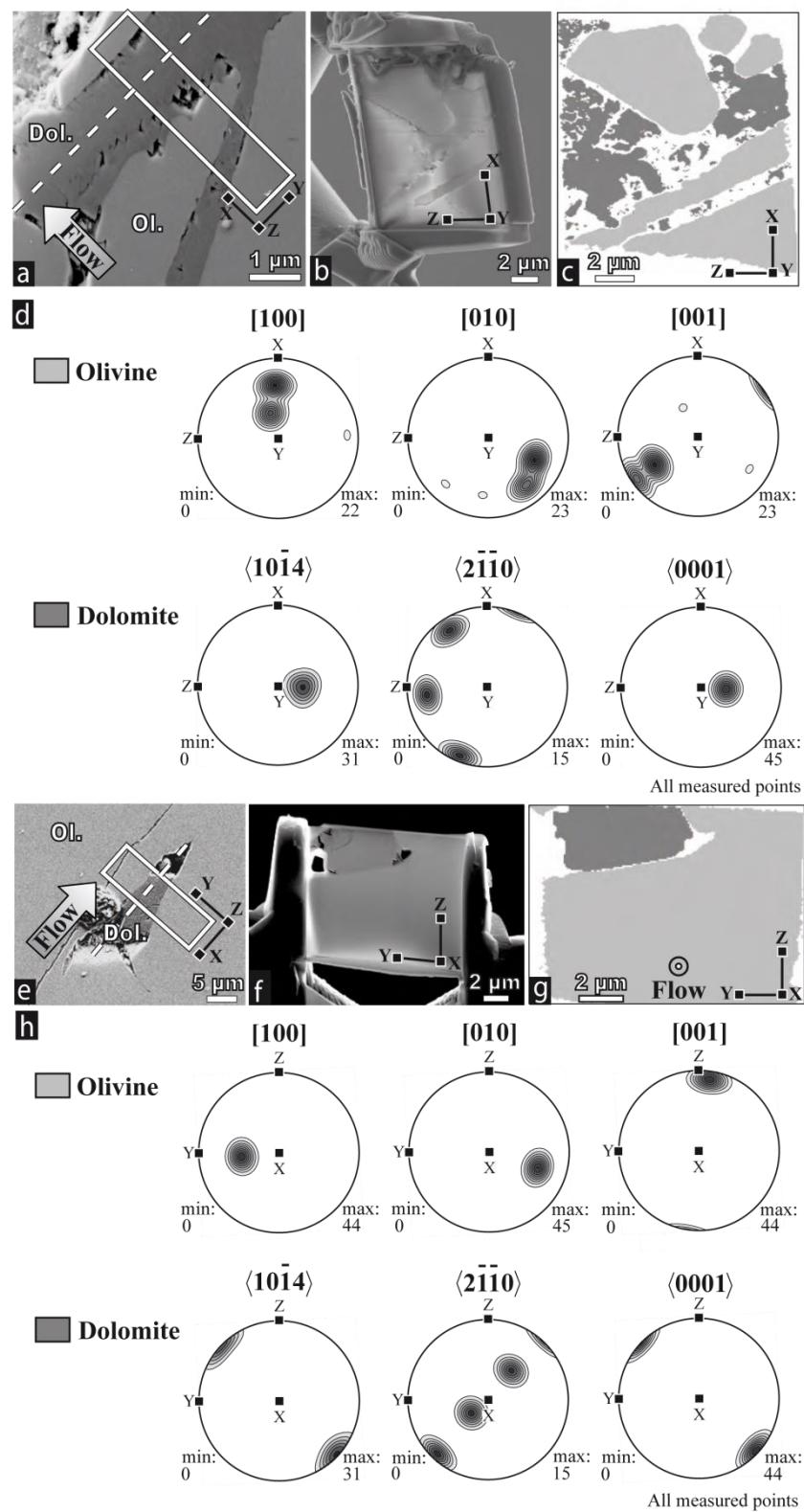
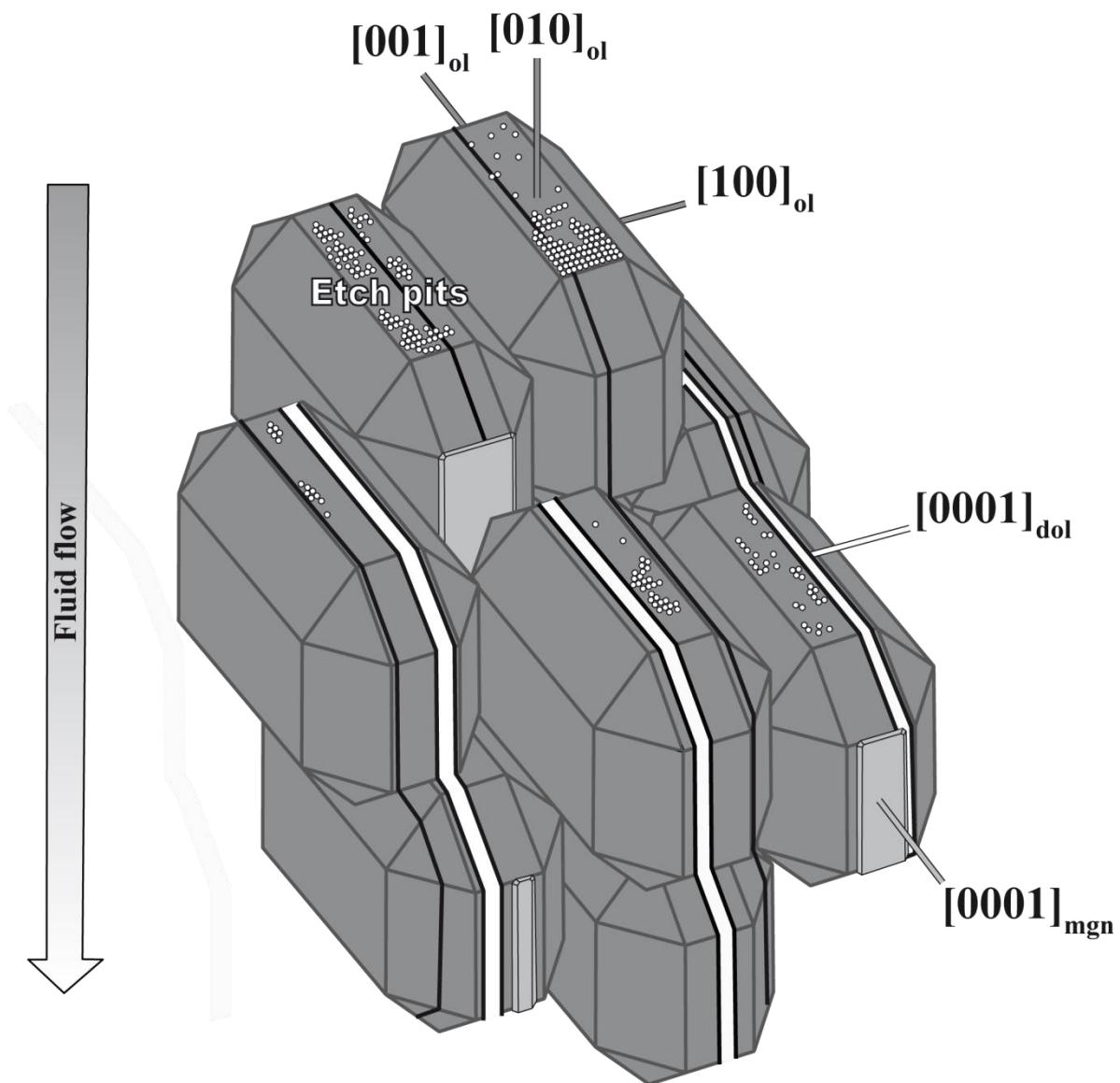


Figure 6



Supplementary Materials: Carbonate mineralization in percolated olivine aggregates:

Linking effects of crystallographic orientation and fluid flow

Experimental setup and sample characteristics for the percolation experiment used in this study (after Peuble et al. (2014)).

The olivine cores studied here were prepared by crushing, sieving, cleaning, drying and sintering coarse grained olivine-rich beach sand sampled on the southern shore of Hawaii Island (USA). The methodology of sample preparation are detailed in Peuble et al. (2014). The experiment that produced the studied reacted core sample is described in detail in Peuble et al. (2014). The reactive percolation experiment was performed on the ICARE Lab CO₂ sequestration evaluation flow system allowing the study of fluid-rock interactions in confined rock samples at controlled pressure, temperature and inlet fluid composition. It consisted in injecting CO₂-enriched Milli-Q water into the permeable olivine aggregate at *in-situ* reservoir conditions (T<200°C, P<20 MPa, P_{containment}<22 MPa). The ‘inlet fluid’ was prepared by mixing gaseous CO₂, NaHCO₃ and pure water. It contained traces of Si and Ca (25.2 and 6.70 µg.g⁻¹, respectively after ICP-MS analyses; see Table 2), which come from the Panreac NaHCO₃ (99.7 – 100.3 %; PA-ACS-ISO). The permeability changes induced by fluid-rock reactions were continuously monitored during the experiment and outlet fluids were regularly sampled. The methodology and technical characteristics of the ICARE Lab CO₂ sequestration device are described in detail in Luquot et al. (2012). The experimental setup and main results of this experiment are summarized in Tables 1 and 2 and extensively described in Peuble et al. (2014).

Table 1. Conditions of the percolation experiment.

Experimental conditions	
Sample name	H2
Temperature (°C)	180
Inlet fluid	MilliQ water enriched with 0.57 mol.L ⁻¹ of sodium bicarbonate
pCO ₂ (MPa)	10
Ptot (MPa)	12
Inlet fluid pH	6.5
Duration (hours)	55.80
Initial porosity (%)	6.02
Q (mL.h ⁻¹)	0.1
Total volume of injected fluid (mL)	5.58
Initial permeability (10 ⁻¹⁸ m ²)	41
Final permeability (10 ⁻¹⁸ m ²)	1.01
Initial magnetic susceptibility (10 ⁻⁸ m ³ .Kg ⁻¹)	21.4
Final magnetic susceptibility (10 ⁻⁸ m ³ .Kg ⁻¹)	21.1

Table 2. ICP-MS data: Composition of inlet fluid and of outlet fluids sampled during the percolation experiment.

Sampling time (h)	Si (μg.g ⁻¹)	Fe (μg.g ⁻¹)	Mg (μg.g ⁻¹)	Ca (μg.g ⁻¹)
Injected fluid	25.2	0.67	0.94	6.70
2.00	35.6	3.25	1.51	8.22
11.30	273.0	2.22	1.11	5.23
21.20	329.2	2.10	1.03	6.33
33.70	288.0	1.38	0.83	4.77
45.80	336.8	1.41	0.73	3.59
55.80	371.4	1.61	0.52	3.29

References

- Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., and Camps, P. (2012) CO₂ percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty-Hill Formation – Otway Basin–Australia). *Chemical Geology*, 294-29, 75-88.
- Peuble, S., Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Martinez, I., and Gouze, P. (2014) CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New Insights from flow-through experiments. *Applied Geochemistry*.

4. Principaux résultats

Les deux études réalisées au cours de ce Chapitre ont permis de caractériser l'effet du transport du fluide (à travers le débit d'injection et les hétérogénéités structurales de la roche) sur les réactions d'altération (carbonatation et hydratation) des roches ultrabasiques.

Les trois expériences de percolation réactive ont montré une dissolution intense des silicates initialement présents dans les échantillons (olivines ± basaltes et oxydes) et la précipitation de carbonates (calcite, ankérite dans les expériences à fort débit et magnésite dans celle à faible débit) et de protoserpentines. Ces réactions de dissolution-précipitation se caractérisent par deux stades d'interactions fluide-roche au cours du temps:

- (i) un premier stade marqué par une dissolution massive des micrograins silicatés initialement présents dans le système. Cela n'a pratiquement pas d'influence sur la masse totale de la roche mais participe au développement d'hétérogénéités locales dans le système en créant différents microenvironnements selon les conditions chimiques du milieu poreux (ex: pH, potentiel redox). Ce stade se manifeste par la précipitation de certaines phases secondaires plutôt que d'autres dans les agrégats (oxydes de fer au lieu de sidérite par exemple) et reste indépendant du débit d'injection du fluide dans la roche;
- (ii) et un deuxième stade d'équilibre entre les réactions de dissolution et de précipitation, marqué par une libération constante de cations dans le fluide. Cet équilibre n'est qu'apparent car la concentration des espèces chimiques varie avec le débit d'injection du fluide. Les interactions fluide-roche deviennent donc contrôlées par «une compétition» à l'échelle locale entre le transfert des espèces chimiques jusqu'aux sites réactifs et les cinétiques des réactions de dissolution-précipitation. Toutefois, nos calculs des taux de réactions révèlent que la carbonatation du CO₂ est plutôt contrôlée par les cinétiques des réactions (et surtout celle de la dissolution des olivines fournissant

les cations divalents nécessaires aux carbonates) que par le transport des espèces dans le fluide.

Notre étude montre aussi que les phases secondaires (carbonates et protoserpentine) sont réparties de façon hétérogène le long des échantillons. Les carbonates sont préférentiellement localisés dans les pores en entrée d'échantillons (*i.e.* près de la zone d'injection du fluide) tandis que la protoserpentine est présente en sortie d'échantillons. Cela témoigne d'une diminution de la réactivité du fluide au cours de sa percolation dans les agrégats ultrabasiques. Au début, le fluide injecté est riche en CO₂ (pCO₂ = 10 MPa) et donc très réactif vis-à-vis des silicates pour les dissoudre rapidement et précipiter ensuite des carbonates. Puis, il voit sa concentration en CO₂ diminuer et son pH augmenter progressivement au cours de sa percolation dans les agrégats des olivines. Cela favorise des réactions d'hydratation avec une formation abondante de protoserpentine en sortie d'échantillons. Cette protoserpentine serait à l'origine de la diminution de la perméabilité des échantillons de 1 à 2 ordres de grandeur au bout de ~55 à ~124 heures d'injection en réduisant le rayon hydraulique des principaux chemins d'écoulements dans la roche. En effet, nos calculs du bilan de masse indiquent que la précipitation de carbonates n'entraîne qu'une faible réduction de la porosité des échantillons de moins de 20 % au cours des expériences.

La forme et la composition des carbonates varient en fonction du débit d'injection du fluide dans la roche. Les expériences à fort débit d'injection (1 mL.h⁻¹) sont caractérisées par la précipitation de micrograins de calcite et d'ankérite tandis que celle à faible débit (0.1 mL.h⁻¹) observe la formation d'une matrice de dolomite et de magnésite. Ces variations suggèrent un fort contrôle du débit d'injection du fluide sur la composition des carbonates par rapport aux cinétiques de réactions. En effet, la cinétique de précipitation des carbonates ferrocalciques est plus rapide que celle des carbonates magnésiens car les ions Ca²⁺, Fe²⁺ et Mg²⁺ ont des propriétés chimiques différentes. Donc, si la précipitation de carbonates riches en Ca-Fe (calcite, ankérite) a pu avoir lieu dans les expériences à fort débit, celle des carbonates riches en Mg (magnésite, dolomite) a nécessité un débit d'injection plus faible pour favoriser un temps de résidence plus long des cations à l'interface fluide-roche.

Le taux de carbonatation dépend aussi du débit d'injection du fluide dans la roche. Il est multiplié par 1.6 lorsque le débit est décuplé. Mais quand ce taux est rapporté au volume total de fluide injecté dans les échantillons, c'est l'expérience à faible débit qui montre le plus fort potentiel de carbonatation: $0.065(\pm 0.003)$ % de CO₂ par mL de fluide injecté dans l'expérience à faible débit contre $0.012(\pm 0.002)$ % de CO₂ par mL de fluide injecté dans celle à fort débit. C'est donc sur l'échantillon H2 (percolé par un fluide avec un faible débit de 0.1 mL.h⁻¹) qu'ont été réalisées les analyses fines et détaillées de la 2^{ème} étude décrite dans ce Chapitre. Les résultats des analyses montrent un fort contrôle des hétérogénéités structurales de la roche sur la carbonatation *in situ* du CO₂. Ces hétérogénéités sont marquées par (*i*) une orientation préférentielle des cristaux d'olivines (avec les plans (100)_{ol} verticaux et ceux (010)_{ol} horizontaux) et (*ii*) le développement d'un réseau de fractures le long des plans (010)_{ol}. Elles ont été engendré lors de la préparation des agrégats d'olivines et sont représentatives des hétérogénéités retrouvées dans les roches ultrabasiques naturelles (comme les Ophiolites d'Oman par exemple). Les mesures EBSD réalisées à l'échelle de l'échantillon ont révélé une forte corrélation statistique dans l'orientation cristallographique des carbonates par rapport aux grains d'olivine: [100]_{ol} || c[0001]_{dol}; (010)_{ol} || a(2-1-10)_{dol} pour la dolomite et [001]_{ol} || c[0001]_{mgn}; (010)_{ol} || m(10-10)_{mgn} pour la magnésite. Mais cette corrélation n'est pas due à une croissance topotactique des carbonates sur certains plans de l'olivine d'après les analyses EBSD à la micro-échelle. Elle est en fait provoquée par les hétérogénéités structurales du milieu poreux qui déterminent les conditions d'écoulement du fluide dans la roche. En effet, l'axe de croissance des carbonates c[0001]_{carb} est systématiquement orienté perpendiculairement au flux (c'est-à-dire là où le champ de vitesse du flux tend vers zéro). Cette disposition facilite le développement de gradients chimiques locaux et des conditions de sursaturation cationique favorables à la précipitation de carbonates sur les plans (100)_{ol} et (001)_{ol} de l'olivine (tous deux orientés parallèlement au flux). Nos analyses indiquent aussi que la précipitation de carbonates a préférentiellement lieu dans les chemins d'écoulement secondaires (pour les dolomites) et mineurs (pour les magnésites) de la roche qui favorisent un apport de cations divalents aux sites réactifs.

Donc, la précipitation de carbonates est contrôlée par les conditions d'écoulements du fluide dans la roche en fonction des hétérogénéités structurales qui déterminent les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux. En revanche, les figures de dissolution (« *etch-pits* ») présentes uniquement sur les plans $(010)_{\text{ol}}$ de l'olivine (et avec un axe d'allongement parallèle à $[010]_{\text{ol}}$) suggèrent que la dissolution de l'olivine est plutôt gouvernée par ses propriétés cristallographiques.

5. Conclusions et perspectives

Nos résultats montrent donc un fort contrôle du débit d'injection du fluide et des hétérogénéités structurales du milieu poreux sur l'altération des minéraux silicatés avec deux applications majeures pour la séquestration minérale du CO₂ dans ces systèmes.

La première application c'est qu'en contrôlant le débit d'injection du fluide, on peut améliorer le taux et l'efficacité des réactions de carbonatation. Les forts débits d'injection sont préférables aux faibles débits car ils permettent d'injecter une grande quantité de CO₂ par unité de temps. Par ailleurs, ils favorisent une carbonatation relativement efficace tout en ralentissant la précipitation de protoserpentines dans le système qui peut compromettre le potentiel de stockage du réservoir sur le long terme.

La seconde application c'est qu'en connaissant la structure et les propriétés hydrodynamiques d'un aquifère, il est possible de mieux prédire et simuler les processus de carbonatation *in situ* du CO₂. En effet, les agrégats d'olivine utilisés dans les expériences de percolation ont une structure anisotrope et hétérogène analogue aux périclites du manteau formant de bons réservoirs potentiels pour la séquestration minérale du CO₂ (ex : Ophiolites d'Oman). Ces analogies rendent nos observations et nos interprétations transposables à des modèles d'injection à plus grande échelle. Ainsi, la précipitation de carbonates dans les aquifères ultrabasiques naturels aura principalement lieu dans les chemins d'écoulement secondaires et mineurs de la roche hôte orientés parallèlement au flux, c'est-à-dire le long des plans de fractures $(100)_{\text{ol}}$ et des joints de grains $(001)_{\text{ol}}$ (voir Figure 4.1). Leur croissance sera dirigée

perpendiculairement au flux tandis que l’olivine sera essentiellement dissoute le long de ses plans $(010)_{ol}$ formant une fabrique horizontal dans le réservoir. On peut donc s’attendre à une modification des chemins d’écoulements dans l’aquifère avec un colmatage préférentiel des conduits verticaux (suite à la précipitation de carbonates et de protoserpentines) et une ouverture progressive des conduits horizontaux le long des plans de dissolution $(010)_{ol}$.

Ces travaux ont donc soulevé de nombreuses perspectives pour la carbonatation *in situ* des roches ultrabasiques avec la nécessité de conduire des études supplémentaires pour mieux comprendre les effets couplés du débit d’injection et des hétérogénéités structurales sur les réactions. Il serait notamment intéressant de travailler sur les mêmes échantillons mais avec des débits d’injection 100 à 1000 fois supérieurs à ceux utilisés ici pour voir si le taux de carbonatation est effectivement plus élevé ou si, au contraire, ces vitesses d’injection empêchent toutes réactions de dissolution-précipitation dans le système. De même, les résultats de la 2^{ème} étude de ce Chapitre sont passionnantes car tout à fait novateurs. Il serait à présent intéressant de poursuivre les analyses à la micro- voire à la nano-échelle sur des échantillons naturels de périclites partiellement carbonatées (comme des Ophiolites d’Oman par exemple) afin de déterminer si les résultats obtenus ici sont généralisables à des systèmes naturels (et donc des sites pilotes d’injection à grande échelle).

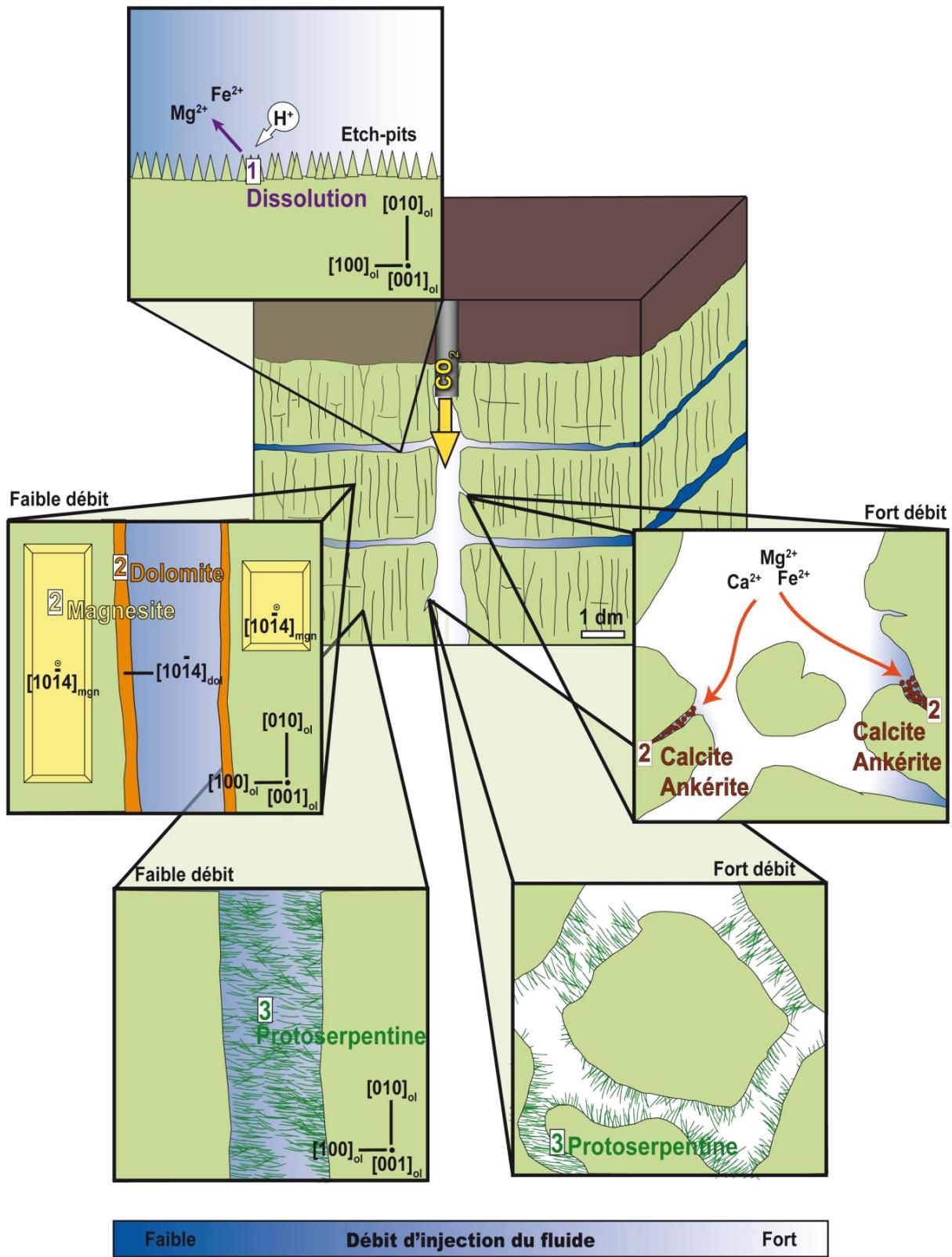


Figure 4.1. Schéma montrant le rôle du débit d'injection et de la structure hétérogène du milieu poreux sur la carbonatation in situ du CO₂. La dissolution de l'olivine (1) a principalement lieu sur les plans (010)_{ol} formant un fabrique horizontale dans les péridotites du manteau. Puis les produits de dissolution (Fe²⁺, Mg²⁺) sont transportés et mélangés aux cations présents dans le fluide (Ca²⁺) pour précipiter des carbonates (2). Les carbonates présents dans les chemins d'écoulement majeur (conditions de fort débit d'injection) sont principalement de type calcite et ankérite. Ils forment des micrograins localisés dans les petits pores de la roche. En revanche, les carbonates présents dans les chemins d'écoulements secondaires ou mineurs (conditions de faible débit d'injection) sont de type dolomite et magnésite. Ils forment des matrices bien développées le long des fractures (100)_{ol} (dolomite) et des joints de grains (001)_{ol} (magnésite) avec un axe de croissance systématiquement orienté perpendiculairement au flux. En aval du réservoir, tous les chemins d'écoulement de la roche (conditions de forts et de faibles débits du fluide) sont progressivement colmatés par une protoserpentine (3) du fait de la diminution de la réactivité du fluide au cours de sa percolation dans le réservoir. L'échelle du schéma de cette figure, qui permet de donner un ordre d'idée de la localisation globale des processus dans le réservoir, est déduite des travaux de Dewandel et al. (2005).

CHAPITRE V

CARBONATATION DES BASALTES

1. Introduction

Si la littérature est relativement bien fournie sur les mécanismes de carbonatation des olivines (Awad et al., 2000; Chen and Brantley, 2000; Daval et al., 2011; Giammar et al., 2005; Golubev et al., 2005; Grandstaff, 1978; Hänchen et al., 2006; Oelkers, 2001; Pokrovsky and Schott, 2000b; Rosso and Rimstidt, 2000; Weissbart and Rimstidt, 2000; Wogelius and Walther, 1990), des pyroxènes (Daval et al., 2009; Daval et al., 2009b; Weissbart and Rimstidt, 2000) ou encore des feldspaths (Chou and Wollast, 1984; Chou and Wollast, 1985; Palandri and Kharaka, 2004) ; peu d'études ont encore été menées en ce qui concerne les basaltes (Daux et al., 1997; Gislason and Oelkers, 2003). De plus, la plupart des études portant sur les basaltes sont restées focalisées sur les effets de certains paramètres physico-chimiques comme la température (Schaeaf and McGrail, 2009), la composition du fluide (Oelkers and Gislason, 2001; Techer et al., 2001) ou le pH (Gislason and Oelkers, 2003) sur les réactions d'altération de ces roches.

Mais, l'impact du transport du fluide sur les mécanismes de carbonatation et d'hydratation *in situ* des basaltes reste assez méconnu. A ma connaissance, seule une étude expérimentale de percolation réactive a été réalisée sur des verres basaltiques via une colonne de 2.3 m de longueur sous pression ($10^{-5.7}$ – 22 bars) et à basse température (22-50°C, voir Galeczka et al., 2014). Elle a permis de montrer une forte variation du pH du fluide le long de la colonne (de 6.7 à 9 voire 9.5 en présence d'une eau MilliQ et de 3.4 à 4.5 en présence de CO₂) mais aussi une plus grande mobilité du fer à l'état Fe²⁺ (en présence de CO₂), ce qui rend possible une précipitation de sidérite dans le système. Mais aucun carbonate n'a pu être identifié au cours de cette première expérience de percolation réactive. De plus, cette étude n'a pas mesurée les effets en retour des réactions d'altération du basalte sur les propriétés réservoirs de la roche hôte (porosité, perméabilité). Pourtant, ces données sont essentielles pour mieux prédire la carbonatation *in situ* du CO₂ dans les aquifères basaltiques naturels ainsi que la pérennité des processus sur le long terme.

Le but de ce Chapitre est donc de mieux comprendre les mécanismes couplés de transport-réactif lors de la carbonatation des basaltes via une série de deux expériences de percolation réactive menées sur des échantillons basaltiques analogues au site pilote d’Hellisheidi en Islande. Cette étude vise aussi à caractériser l’effet de la pCO₂ sur les processus d’altération des basaltes (carbonatation et hydratation). C’est un paramètre qui a joué un rôle clef sur les mécanismes d’altération de l’olivine (voir Chapitre III) et qui peut varier fortement à l’échelle d’un réservoir naturel (notamment en fonction de la distance au puits d’injection (voir Bacon et al., 2014)). Les expériences ont été réalisées avec deux pCO₂ différentes: 1 MPa (exp.1) et 10 MPa (exp.2). Les autres paramètres de ces expériences (pression, température, confinement, composition du fluide, débit d’injection du fluide et banc de percolation utilisé) sont identiques aux expériences sur les olivines de San Carlos (Chapitre III) afin de pouvoir comparer l’effet de la pCO₂ sur les réactions de carbonatation et d’hydratation dans les deux systèmes : olivine pure (Chapitre III) et basalte (ce Chapitre).

Comme pour les olivines de San Carlos (voir Chap. III), le fluide injecté au cours des expériences sur les basaltes de Stapafell est donc une eau Volvic® à l’équilibre avec les systèmes basiques et ultrabasiques. Cette eau minérale a été enrichie avec une pCO₂ de 1 MPa (exp. 1) et de 10 MPa (exp. 2). La figure 5.1 présente les résultats de la simulation numérique de l’indice de saturation des phases primaires et secondaires de nos échantillons (feldspaths de type anorthite, pyroxènes de type augite, olivines de type forstérite, carbonates de type calcite et argile) en présence d’une eau Volvic® enrichie avec une pCO₂ de 1 MPa (exp. 1) et de 10 MPa (exp. 2) selon deux modèles : l’un non à l’équilibre avec les phases silicatées initialement présentes dans le basalte (c’est-à-dire principalement les feldspaths, pyroxènes et olivines) et l’autre à l’équilibre avec ces mêmes minéraux.

Dans le modèle où l’eau Volvic® n’est pas à l’équilibre avec le basalte, le système est capable de dissoudre l’ensemble des minéraux silicatés initialement présents dans le basalte (feldspaths plagioclases, olivine et pyroxènes), à la température de 185°C, avec une pCO₂ de 1 ou 10 MPa. On peut donc s’attendre à ce que le basalte soit rapidement et intensément dissous au cours des deux séries d’expériences réalisées dans cette étude. Dans

nos conditions expérimentales ($T = 185^{\circ}\text{C}$, pCO_2 de 1 et 10 MPa, $P_{\text{totale}} = 20$ MPa), les simulations numériques montrent aussi des indices de saturation négatifs pour les deux principales phases secondaires qui ont été pourtant identifiées dans les deux échantillons basaltiques après les expériences de percolation réactive (voir section 2). Cela signifie qu'en l'absence de basalte dans le système, le fluide injecté (contenant de l'eau Volvic® enrichie avec une pCO_2 de 1 ou 10 MPa) n'est pas thermodynamiquement capable de former des carbonates (de type calcite) ou des phases hydratées (de type argile) à la température de 185°C et la pression de 20 MPa. Il aura besoin de dissoudre au moins l'une des phases silicatées initialement présente dans le basalte (feldspaths, pyroxènes et/ou olivines) pour pouvoir précipiter ces phases secondaires. Cela s'observe bien dans le modèle de l'eau Volvic® à l'équilibre avec le basalte, où le système est devient capable de précipiter de l'argile et de la calcite puisque leur indice de saturation est positif à $T = 185^{\circ}\text{C}$ (pour une pCO_2 de 1 ou 10 MPa). Cela signifie que la dissolution du basalte en présence d'une eau Volvic®, enrichie avec une pCO_2 de 1 ou 10 MPa, permet d'apporter une quantité suffisante de cations divalents dans le fluide pour précipiter ces phases secondaires.

Ces résultats observés à $T = 185^{\circ}\text{C}$ sont aussi valables pour des températures inférieures (jusqu'à 50°C) qui sont caractéristiques des conditions attendues lors d'un stockage industriel du CO₂ (voir Hellisheidi en Islande par exemple, Alfredsson et al., 2013). Ils sont même accentués lorsqu'on diminue la température dans le système puisque l'indice de saturation des silicates (feldspaths, pyroxènes et olivines) devient de plus en plus faible dans le modèle non à l'équilibre avec le basalte et celui, au contraire, des phases secondaires (argile, calcite) devient de plus en plus fort dans le modèle à l'équilibre avec le basalte (voir Figure 5.1).

Les résultats de cette étude font l'objet d'un 4^{ème} papier en cours de préparation pour *Chemical Geology* (voir section 2).

NON A L'EQUILIBRE AVEC LE BASALTE

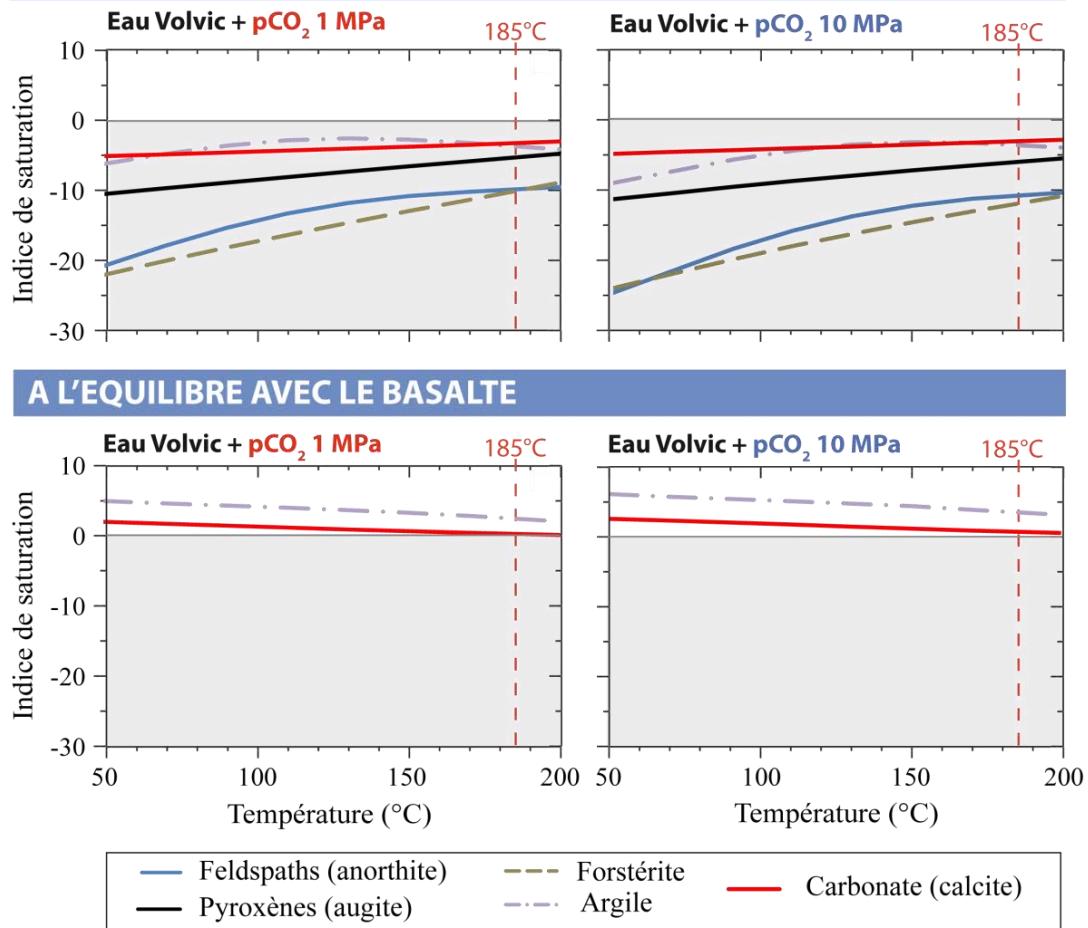


Figure 5.1. Simulation numérique de l'indice de saturation des minéraux primaires et secondaires observés dans nos échantillons (feldspaths, pyroxènes, olivine, carbonate et argile) en présence d'une eau Volvic® enrichie avec une $p\text{CO}_2$ de 1 MPa (exp. 1) et 10 MPa (exp. 2) pour une température comprise entre 50°C et 200°C. Les calculs sont réalisés sous PhreeqC v3 (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013) selon deux modèles: l'un non à l'équilibre avec les silicates présents dans le basalte (feldspaths, pyroxènes et olivines) et l'autre à l'équilibre avec ces mêmes minéraux. Pour la simplification des résultats, les indices de saturation présentés ici sont illustrés avec un minéral représentatif pour chaque phase : anorthite pour les feldspaths plagioclases, augite pour les pyroxènes, forstérite pour l'olivine, et calcite pour les carbonates; conformément à ce qui a été observé dans les échantillons de basaltes avant et après les expériences de percolation (voir section 2). Un indice de saturation positif indique la précipitation d'un minéral (zone blanche). Un indice de saturation négatif, sa dissolution (zone grisée).

2. “CO₂ mineralization in basaltic aquifers: control of the fluid flow and the pCO₂”

Steve Peuble^{1,*}, Marguerite Godard¹ and Philippe Gouze¹

¹*Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, CNRS, Place Eugène Bataillon cc060, F-34095 Montpellier Cedex 5, France*

**Corresponding author.*

Steve Peuble

Géosciences Montpellier

Université Montpellier 2, cc060

Place Eugène Bataillon

34 095 Montpellier

FRANCE

Tel office: + 33 (0)467 14 39 44

Email: steve.peuble@gm.univ-montp2.fr

In preparation for Chemical Geology

Abstract

The mineral sequestration of CO₂ in basaltic aquifers is one of the most promising solutions to mitigate CO₂ emissions to the atmosphere. In nature, the carbonation of basalts results in a series of complex fluid-rock interactions associated with the transport of chemical species at the fluid-mineral interface and possible feedback effects on the reservoir rock properties. This study aims to investigate the coupled reactive-transport processes involved during the injection of CO₂-charged fluids in basaltic aquifers. We performed a series of two reactive percolation experiments on porous basalt aggregates under *in situ* P-T conditions and at two different partial pressures of CO₂ (1 and 10 MPa). Results showed that a basalt alteration sequence (basaltic glass < olivine < feldspars < pyroxenes < oxides) control the mineralization of CO₂. The experiments also revealed the impact of pCO₂ on secondary minerals precipitation in the basalt. The low pCO₂ experiment resulted in the precipitation of porous microfilaments and swelling vermiculite-type clays that decreased the basalt permeability of 2 orders of magnitude after 29 days of injection. In contrast, the high pCO₂ experiment showed the formation of saponite and calcite. This implies strong variations in the fluid-rock interactions in basaltic aquifers depending on time (*i.e.* the basalt alteration sequence) but also on the distance from the injection well (controlling the fluid partial pressure of CO₂).

Keywords

CO₂ mineralization, basalt alteration sequence, hydrated minerals, carbonates, percolation experiments, porosity and permeability.

1. Introduction

The mineral sequestration of carbon dioxide (CO_2) should be a component of realistic and sustainable plans to cap or reduce CO_2 emissions to the atmosphere (IPCC, 2007). It involves trapping CO_2 in a mineral form (*e.g.* carbonates), making it interact with divalent metallic cations (*e.g.* Ca^{2+} , Fe^{2+} and Mg^{2+}) provided by silicates (Seifritz, 1990; Bachu et al., 1994). Basaltic rocks are well suited for *in situ* mineralization of CO_2 since they are rich in divalent metallic cations, abundant on the Earth surface (*e.g.* in continental and oceanic environments), and highly reactive with CO_2 (McGrail et al., 2006; Goldberg et al., 2008; Goldberg and Slagle, 2009). Basaltic aquifers are also targeted for the mineral storage of CO_2 because they are composed of high permeability-porosity layers (*e.g.* aa flows, vesiculated flow tops and/or rubbly flow bases) topped with low permeability caprocks (*e.g.* sills and massive lava) to prevent leakage of CO_2 to the subsurface before it is fully dissolved in the water (Manning and Ingebritsen, 1999 and references therein). The mineralization of CO_2 in basaltic aquifers is being tested in two pilot sites located in Iceland (Gislason et al., 2010; Matter et al., 2011) and in the USA (McGrail et al., 2006). It has been also widely observed in nature, where it plays a major role in the global carbon budget of the Earth (Mackenzie and Mackenzie, 1998; Alt and Teagle, 1999). Dessert et al. (2003) have estimated that 30-35 % of CO_2 naturally consumed by continental silicates weathering is attributed to basalts. On a more local scale, several studies have shown that part of the CO_2 released from volcanoes does not reach the atmosphere: it remains trapped in the basaltic rocks, dissociating into the groundwater and geothermal waters to precipitate carbonates (Gislason et al., 2002; Flaathen et al., 2009). Some laboratory experiments, numerical models and field observations have investigated the carbonation of basalts or silicates-bearing basalts (*e.g.* Daux et al., 1997; Oelkers and Gislason, 2001; Gislason and Oelkers, 2003; Andreani et al., 2009; Daval et al., 2009; Schaef and McGrail, 2009; Daval et al., 2010; Daval et al., 2011; Gudbrandsson et al., 2011; Gysi and Stefánsson, 2011; Kelemen et al., 2011; Aradóttir et al., 2012). They have revealed the effect of several physico-chemical parameters on the carbonation reactions like the temperature (Schaef and McGrail, 2009; Kelemen et al., 2011), the fluid pH (Gislason and Oelkers, 2003), the fluid composition (Daux et al., 1997; Daval et al., 2010) and/or secondary

minerals precipitation (Daval et al., 2009; Daval et al., 2011). But very few studies focused on the reservoir properties of basaltic aquifers during the injection and mineralization of CO₂ (Galeczka et al., 2014). And yet, these properties will have a key role in the carbonation of basalts, first controlling the transport of fluid in the host rock. Rogers et al. (2006) showed different reaction paths in a basaltic-hosted petroleum reservoir percolated by CO₂-charged fluids. They observed the sequential formation of Mg-Fe carbonates, followed by dolomite and finally calcite. These reaction paths may be controlled by the local hydrodynamic rock properties, as it has been previously demonstrated in porous olivine aggregates (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Peuble et al., submitted) and/or by the mobility of chemical species in porous basalts (Galeczka et al., 2014). In geological reservoirs, the partial pressure of CO₂ (pCO₂) is also expected to change significantly with distance from the injection well, which may determine the nature of secondary minerals formed in the system. Gysi and Stefansson (2011) modeled the precipitation of Mg-Fe carbonates and smectite close to the injection well (conditions of high pCO₂-low pH) and the formation of Ca-carbonates associated with smectite, iron hydroxide and zeolites far from the injection well (conditions of low pCO₂-high pH). But these simulations are partly inconsistent with some experiments showing the preferential precipitation of Ca-rich carbonates in basalts (Ca being incorporated before other cations like Mg, Mn and Fe), in presence of supercritical CO₂ at 60-100°C and 6.2-10.3 MPa (Schaeff et al., 2010). Thus, the coupled reactive-transport processes of CO₂ mineralization in basaltic aquifers remain poorly understood as well as basalts are complex assemblages of several silicates (*e.g.* olivine, feldspars, pyroxenes, glass) with different kinetics of dissolution and carbonation (Gislason and Eugster, 1987a; Gislason and Oelkers, 2003; Xu et al., 2004; Daval et al., 2010; Kelemen et al., 2011). Furthermore, other secondary minerals may form together with carbonates (*e.g.* zeolite, clays), which may have strong feedback effects on the reservoir rock properties (*e.g.* porosity, permeability). Oelkers et al. (2008) observed a total rock porosity reduction of 20 % after 10 years due to secondary mineral precipitation. This may compromise the long-term sustainability of CO₂ storage in basaltic aquifers.

Thus, this study aims to better understand the coupling of flow, transport processes, and chemical reactions during the injection of CO₂-fluids in basaltic aquifers. The originality of

our approach is to use an open and dynamic flow-through system to perform two reactive percolation experiments on basalt aggregates representative of the Hellisheiði pilot site in Iceland. The percolation device used in this study is equipped with pressure sensors to measure changes in rock permeability during fluid-rock interactions, which is critical to compare the experimental results with numerical models. Experiments were realized under *in situ* P-T conditions. We also investigated the impact of the CO₂ partial pressure on basalt alteration processes by using two different pCO₂ for the both experiments: 1 MPa (exp. 1) and 10 MPa (exp.2).

2. Methodology

2.1. Experiments

The starting material is a basalt collected from a dyke on the Stapafell Mountain, which is the on-land continuation of the Mid-Atlantic Ridge (Reykjaness peninsula, Southwest of Iceland; (Gudbrandsson et al., 2008; Alfredsson et al., 2013)). The collected samples do not show any alteration figures and have the typical MORB-type composition after thin sections observations (see Table 1 and Figure 1). They are mostly made of feldspars and pyroxenes with a little olivine and some traces of basaltic glass and opaque minerals . These observations are consistent with chemical analyses performed on similar samples (*i.e.* crystalline basalts collected from a dyke of Stapafell) giving 41.3 % volume of plagioclase labradorite, 34.0 % vol. of pyroxene augite, 15.8 % vol. of forsteritic olivine, 4.7 % vol. of iron oxides and 4.2 % vol. of glass (Gudbrandsson et al., 2011). MORB-type basalts have relatively heterogeneous permeability ranging between 10⁻²² m² in the matrix and 10⁻¹² m² in fractures (Fisher, 1998). However, the high fracture permeability is not expressed at the scale of the cylindrical samples used in this study (9 mm diameter x 16 mm length). Indeed, samples permeability was found to be inferior to the limit of percolation bench measurements (>10⁻²⁰ m²). Thus, the reactive percolation experiments were conducted on basalts compacted powders forming cohesive, porous and permeable samples. These cohesive and porous samples were prepared by crushing and sieving the basaltic rock to recover the 100-150 µm

sized fraction, which was then pressed at 10 MPa and 25°C into cylindrical stainless steel capsules. Samples porosity has been estimated between 18 and 29 % with an average grain density of ~ 3 g.cm $^{-3}$ (Table 2).

Percolation experiments have been conducted on the ICARE-3 flow through system described in detail by Peuble et al. (In prep.). This experimental device provides the injection of CO₂-rich fluids into porous and permeable aggregates under pressure and temperature conditions analogous to that of *in situ* storage (up to 40 MPa and 400°C). It is equipped with (*i*) an automatic fluid sampler to monitor chemical reactions in the system and (*ii*) high resolution pressure sensors to continuously measure rock permeability changes according to the Darcy's law. Experiments were realized at a total pressure of 20 MPa and a containment pressure of 22.4 MPa. The temperature of experiments was 185°C, which is the optimal temperature for the carbonation of some silicate minerals such as olivine (O'Connor et al., 2004; Gerdemann et al., 2007). The inlet fluid is a Volvic® mineral water *i.e.* a typical reservoir water of basaltic aquifers. It was injected through the basaltic core samples at a constant flow injection rate of 0.5 mL.h $^{-1}$. Two different pCO₂ were used in this study: a low p CO₂ of 1 MPa in experiment 1 and a high pCO₂ of 10 MPa in experiment 2. The pH of the Volvic® water is 7 at 25°C but it decreased down to 3.9 (exp. 1) and 3.4 (exp.2) when the water was mixed with the different pCO₂ and heated at 185°C according to PhreeqC numerical calculations (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013).

2.2. Characterization of fluid-rock interactions

The chemical composition of the inlet and outlet fluids was measured on an Agilent 7700x Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) present at the Geosciences Montpellier Laboratory (France). Table A1 resumed the concentrations of major elements (Al, Mg, Fe, Ca, Na and K, in ppm) in the fluids. Analyses were made after a fluids dilution of 2 in acidified MilliQ water (2% HNO₃). Measurements reproducibility is better than 5 % for all elements. The precision and accuracy of analyses were assessed by an internal standard (Indium 1 ppb) but also the SLRS-5 international standard, showing good agreement with the expected values (Yeghicheyan et al., 2013).

The bulk rock composition of the initial basaltic powders was measured by X-ray fluorescence at Geolabs (Canada; Table 1). The CO₂ and H₂O contents were determined at the IPGP Laboratory (Paris, France) using the step-heating method described in detail in Peuble et al. (In prep.).

Samples magnetic susceptibility was measured before and after the percolation experiments on a Bartington MS2 meter susceptibility system (Geosciences Montpellier) operating at a frequency of 0.565 kHz and for values of 1×10^{-8} to $9999 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$.

After the percolation experiments, core samples were sawn lengthwise and polished for SEM (Scanning Electron Microscope) and Raman analyses. Backscattered (BSE) and secondary electron (SE) images were collected on a FEI Quanta FEG 200 SEM operating with an acceleration voltage of 15 kV and an ambient pressure of 0.7 torr (University of Montpellier 2, France). Raman spectrometer XploRA (model from Horiba) equipped with a confocal microscope was used. The Raman signals were recorded in a spectral range of 0–3800 cm⁻¹ with an integration time of 45 s using a 532 nm green laser excitation, at 10 mW power, in combination with a 100x objective magnification (NA = 0.9) of an Olympus BX41 transmission and reflection illumination microscope (Olympus, France) for focus and collection of Raman-scattered light. The confocal hole was set to the minimum value and the Raman signal is collected using a front illuminated CCD detector cooled by thermoelectric Peltier air effect (produced by Horiba, 1024×256 chip size).

3. Results

3.1. Permeability and fluid chemistry

Initially, both basalt aggregates have similar permeability ranging between $3.72 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (sample B1) and $4.28 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (sample B2; see Table 2). Then, their permeability decreased in both experiments but with different slopes depending on the p CO₂ injected in the samples (Figure 2). In the low pCO₂ experiment, the first 5th days of injection are marked by a sharp decrease in permeability ($dk/dt \sim 6.02 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$), before slowing down to t~15 days

($dk/dt \sim 3.50 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$) and dropping again until the end of injection ($dk/dt \sim 3.86 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$). In the high pCO₂ experiment, the permeability decreased linearly for 10 days ($dk/dt \sim 4.10 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{day}^{-1}$) before stabilizing around $\sim 1.42 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ to the end of injection.

These permeability variations suggest that chemical reactions occurred in the both basaltic samples, in agreement with changes in the outlet fluids concentrations observed during the two percolation experiments (Figure 3 and Table A1). All the outlet fluids are enriched in sodium (Na), potassium (K), calcium (Ca), magnesium (Mg; except in exp. 1), iron (Fe) and aluminum (Al) suggesting the dissolution of feldspars (Na, Al, Ca, K), pyroxenes (Ca, Mg, Fe) and/or olivine (Fe, Mg) initially presents in the basalt.

Na is the most released cation in the outlet fluids of the both experiments. Changes in Na outlet concentrations are similar for the both experiments. They show a sharp decrease in the first 4th days of injection before stabilizing to ~ 27 ppm to the end of injection.

Ca is the 2nd most released cation during the experiments. Its outlet concentrations vary greatly between the low and the high pCO₂ experiments. In the low pCO₂ experiment, the Ca outlet concentrations are low and stable in the first 8th days of injection, before increasing linearly to ~ 33.04 ppm (at $t = 16.81$ days) and slightly decreasing down to ~ 28.22 ppm in the last 12 days of injection. In the high pCO₂ experiment, calcium shows four peaks of concentration at $t = 1.87$ (~ 49.63 ppm), 7.87 (~ 45.36 ppm), 14.21 (~ 49.48 ppm) and 17.94 days (~ 50.09 ppm). Each peak is respectively followed by constant Ca concentrations of ~ 44.86 , ~ 39.73 , ~ 39.40 and ~ 47.64 ppm.

The Mg outlet concentrations are significantly different between the two experiments. The outlet fluids of experiment 1 are depleted in magnesium with stable concentrations all long the injection (~ 0.72 ppm) while Mg is the 3rd most released cation in experiment 2. In this high pCO₂ experiment, the Mg outlet concentrations are constant in the first 2 days of injection (~ 24.25 ppm) and then are followed by three large peaks at $t = 7.87$ (~ 26.19 ppm), 14.21 (~ 31.87 ppm) and 20.88 (~ 31.04 ppm) days. Note that the Mg peaks frequency is similar to the Ca ones in experiment 2.

After magnesium, the basaltic samples released a lot of K. Like Na, changes in the K outlet concentrations are similar in the both experiments. They increased up to ~18.92 ppm (exp. 1) and ~16.95 ppm (exp. 2) in the first few days of injection before decreasing down to ~9 ppm at the end of the two experiments.

Iron is less released than potassium. As for Ca and Mg, the Fe outlet concentrations vary greatly depending on the pCO₂ injected in the basaltic samples. The Fe outlet concentrations of the low pCO₂ experiment slightly increased from ~0.03 to ~0.15 ppm while those of the high pCO₂ experiment showed a large peak in the early days of injection (~1.33 ppm at t = 1.87 day) before dropping down to ~0.5 ppm at t ~9 days. Then, the Fe outlet concentrations of the high pCO₂ experiment are characterized by similar changes as Ca and Mg. They show two peaks of concentration at t = 14.21 (~0.61 ppm) and 20.88 (~0.51 ppm) days, interrupted by quite stable values between the 16th and 18th day of injection (~0.27 ppm).

Aluminum is the less released cation in the both experiments. The Al outlet concentrations of experiment 1 reached a plateau at ~0.16 ppm in the first week, before decreasing linearly down to ~0.11 ppm (at t = 20.28 day) and finally steadyng at this value to the end of injection. In the 2nd experiment, the Al outlet concentrations decreased down to ~0.04 ppm until the 5th day of injection. Then, they are characterized by two plateaus: the first one at ~0.03 ppm during one week and the second one at ~0.01 ppm from the 14th day of injection.

3.2. Reacted samples

The initial basaltic samples were mainly composed of feldspars, pyroxenes and olivine with minor traces of basaltic glass and Fe-oxides (Figure 1). But after the experiments, SEM observations did not identify any basaltic glass in the samples suggesting its complete dissolution during fluids percolation. Olivine was also highly dissolved during the experiments as few relics of olivine were observed in the percolated aggregates. The appearance and alteration degree of other silicates (e.g. feldspars and pyroxenes) differ between the low and the high pCO₂ experiments. Similarly, different types of minerals precipitated in the samples depending on the pCO₂ injected in the aggregates (Figure 4).

Sample B1 exhibits a strong alteration of feldspars associated with the precipitation of Mg-Fe rich microfilaments according to SEM analyses. These microfilaments form clusters of several tens of microns with spherical and garland patches (Figures 4a and 4b). Pyroxenes are also altered in sample B1 but more weakly and more heterogeneously than feldspars. The alteration of pyroxenes results in the local development of hydrated minerals rapidly destabilized under the electron beam and with a sheet-like structure (Figure 4c). These hydrated phyllosilicates are rich in magnesium and with the typical Al/Si and Mg/Si ratios of vermiculite ($\text{Al/Si} \sim 0.4$; $\text{Mg/Si} \sim 0.6$) from SEM measurements (Mathieson and Walker, 1954).

As sample B1, the reacted sample B2 displays also the alteration of feldspars and pyroxenes in addition to the complete dissolution of basaltic glass and the strong dissolution of olivine. But the alteration degree of feldspars and pyroxenes is higher in sample B2 than in sample B1 (Figure 4d). No Mg-Fe rich microfilaments or vermiculite-type clay minerals have been identified in sample B2. Instead, we recognized a fibrous mineral formed on some altered surfaces of feldspars and pyroxenes (Figures 4e and 4f). Fibers have a micrometer size and are highly hydrated after their rapid destabilization under the electron beam. This mineral has been identified as saponite from Raman spectrometry analyses with the major peaks at 188 and 670 cm^{-1} coupled to the minor ones at 358 and 468 cm^{-1} (see Figure 5). According to Raman analyses, this mineral is associated with goethite with the major peak at 391 cm^{-1} and the minor ones at 292 and 546 cm^{-1} . The other secondary mineral formed in sample B2 is calcite from the major peak at 1085 cm^{-1} and the minor ones at 184, 284, 729 cm^{-1} the on Raman spectrum (see Figure 5). It forms micrograins located only in the small pores of the aggregate and at the vicinity of altered pyroxenes (Figures 4e and 4f).

Note that the initial oxides were not (or very little) altered in the both percolated aggregates and that samples magnetic susceptibility is quite similar before and after the experiments, thus indicating that there was no significant precipitation of magnetite during the percolation experiments (Table 2).

4. Discussion

4.1. Mass balance

Changes in the total mass of basaltic samples during the percolation experiments can be described using Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na and K written as oxides. Knowing the concentration of these elements in the inlet and the outlet fluids, mass balance calculations were performed without making assumptions on the extent of modal variations before/after the experiments and on the nature of secondary products:

$$\Delta \mathbf{M}(\mathbf{t}) = \sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i(\mathbf{t}) \quad \text{with} \quad \mathbf{m}_i(\mathbf{t}) = \int_0^t (\mathbf{c}_{i,in} - \mathbf{c}_{i,out}(\mathbf{t})) \cdot \mathbf{Q}(\mathbf{t}) \cdot d\mathbf{t} \quad (1)$$

$\Delta \mathbf{M}(\mathbf{t})$ is the total mass of the reacting sample (in mg), $\mathbf{c}_{i,in}$ and $\mathbf{c}_{i,out}$ are the concentrations of the i^{th} oxide (in ppm) in the injected and outlet fluids respectively, Q the injection rate (in L.h⁻¹) and \mathbf{m}_i the total mass of the i^{th} oxide (in mg) trapped in ($\mathbf{m}_i > 0$) or released from ($\mathbf{m}_i < 0$) the sample at time t . Results show an overall weight loss of 7.25 wt. % (exp.1) and 10.71 wt. % (exp. 2) relative to the initial mass of the percolated samples (see Figure 6). This mass change is mainly controlled by the weight loss of SiO₂ from the basaltic aggregates: 5.70 wt. % (in sample B1) and 7.43 wt. % (in sample B2); which indicates the strong dissolution of silicate minerals initially present in the samples (e.g. feldspars, pyroxenes, olivine and basaltic glass). This suggests that the fluid-rock reactions are mainly controlled by the dissolution of silicates in the basalt, which is further higher in the high pCO₂ experiment than in the low pCO₂ one based on the loss of total mass and SiO₂ from the system.

As SiO₂, the mass of other oxides varies with the partial pressure of CO₂ injected in the mafic rock. The low pCO₂ experiment is characterized by a significant loss of Na₂O (1.01 wt. % compared with the initial sample mass) followed by CaO (0.44 wt. %) and K₂O (0.41 wt. %), reflecting an intense dissolution of the two major silicate phases initially present in the basalt: the feldspars (for Na₂O and K₂O) and the pyroxenes (for CaO). However, this experiment shows a small weight loss of Al₂O₃ (0.01 wt. %) and FeO (0.003 wt. %); even with a mass gain of MgO (-0.32 wt. %). And yet, these oxides are also contained in silicates together with SiO₂, Na₂O, CaO and K₂O (e.g. the feldspars and the basaltic glass for Al₂O₃; the pyroxenes

and olivine for MgO and FeO). This illustrates shows an efficient trapping of these oxides in the percolated aggregate due to the precipitation of Al-Fe-Mg rich phases consistent with the secondary minerals observed in sample B1: the vermiculite-type clay and the Mg-Fe rich microfilaments (see Figure 4).

The high pCO₂ experiment reveals a weight loss of Na and K oxides almost similar with the low pCO₂ one: 1.01 wt. % for Na₂O; 0.33 wt. % for K₂O. This suggests that the total mass of dissolved feldspars during this experiment is quite similar to the previous one. Thus, the dissolution of feldspars does not seem to be controlled by the partial pressure of CO₂ injected into the rock. However, the high pCO₂ experiment shows a greater mass loss of calcium, magnesium and iron as in the low pCO₂ one: 1.22 wt. % of CaO, 0.70 wt. % of MgO and 0.02 wt. % of FeO. Unlike the dissolution of feldspars, that of pyroxenes is therefore controlled by the CO₂ partial pressure injected in the basalt: it is more efficient under a high pCO₂ of 10 MPa. The strong dissolution of pyroxenes is moreover probably underestimated in this sample due to the precipitation of secondary phases trapping part of the divalent cations released in the fluid such as calcium in the calcite and magnesium in the saponite (see Figure 4). Finally, although silicates dissolution is more efficient in this experiment, other oxides such as Al₂O₃ remain weakly released by the system: its weight loss is only 0.002 wt. %. This illustrates a strong trapping of aluminum in the secondary minerals formed during fluids injection (*e.g.*, the saponite).

4.2. Control of the pCO₂ on basalts alteration

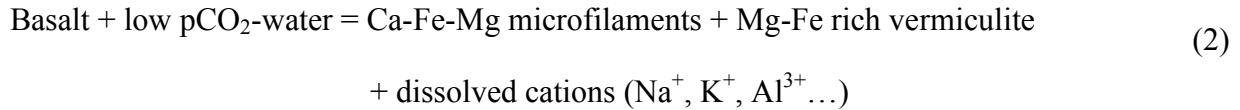
The results of this study show the high reactivity of basalts percolated by CO₂-rich fluids (in the pCO₂ range of 1 to 10 MPa). The basaltic glass and olivine were respectively, fully and highly, dissolved in the both aggregates. Feldspars were also dissolved during fluids injection. Their dissolution is marked by the high release of Na in the outlet fluids of the both experiments, and especially in the early days of injection ($t < 4$ days; Figure 3). This is probably due to the samples preparation when the cold pressing of the basalt powder has crushed silicates including feldspars, which are then more easily and rapidly dissolved in the first few days of injection. Once feldspars fragments have been removed from the samples (t

> 4 days), feldspars have a constant dissolution rate all long the experiments according to the stable outlet concentrations of Na and assuming that it was not incorporated in secondary minerals in the samples. This has two meanings concerning the mechanisms of feldspars dissolution. First, the dissolution of feldspars is controlled by local chemical equilibrium conditions, implying a constant dissolution rate over time. Second, the feldspars dissolution remains unaffected by the formation of secondary minerals on the feldspars surfaces (*e.g.* Mg-Fe microfilaments in sample B1; saponite in sample B2), which could reduce their dissolution rates by decreasing their reactive surface areas. This implies that the Mg-Fe microfilaments and the saponite are sufficiently porous to maintain an efficient and stable exchange rate of reactants and products of feldspars dissolution at the fluid-mineral interface. This is however not representative of dissolution mechanisms of other silicates also presents in the basalt like the olivine. Indeed, numerous studies observed a decreasing dissolution rate of olivine due to the polymerization of a silica layer on its surface and limiting its interaction with the fluid (*e.g.* Pokrovsky and Schott, 2000b; Hänchen et al., 2006; Daval et al., 2011; Hellmann et al., 2012). Mineral coating was even observed on weathered feldspars (Nugent et al., 1998) and basalts (Sissmann et al., 2014). It was interpreted as resulting from an interfacial dissolution-reprecipitation process, in which the stoichiometric dissolution of feldspars is followed by the precipitation of a silica layer (Hellmann et al., 2003). From the results of these studies, it can be assumed for the two percolation experiments that fluid flow evacuated the silicium from the feldspars surface before its reprecipitation as a ‘silica gel’ that could limit the dissolution rate of feldspars over time. Unlike sodium, potassium also initially contained in feldspars shows decreasing outlet concentrations from the 2-4th days of injection (Fig. 3). This illustrates the gradual incorporation of potassium in secondary minerals of the both mafic samples: the vermiculite (sample B1) and the saponite (sample B2).

As observed in figure 6, changes in mass of Na₂O and K₂O are quite similar in both experiments suggesting that the dissolution of feldspars is independent of the pCO₂ injected in the basalt (in the range of 1-10 MPa). Instead, the weight of other oxides (FeO, MgO, CaO and Al₂O₃) varies greatly between the two experiments; thereby differentiating two systems according to the pCO₂ injected in the basalt.

4.2.1. The low pCO_2 system

The low pCO_2 system (*e.g.* $pCO_2 = 1$ MPa) is characterized by the abundant precipitation of microfilaments trapping part of the Mg, Fe and Ca provided both by the olivine (Mg, Fe) and pyroxenes (Mg, Fe and Ca). The second newly formed mineral in this system is a vermiculite-type clay trapping part of the Mg-Fe released by the olivine and pyroxenes but also the Al released by the feldspars and the basaltic glass. Thus, the overall reaction of basalt interaction with a low pCO_2 -water is:



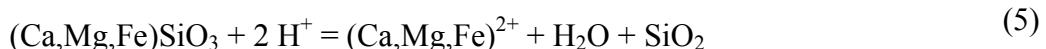
Precipitation of clays has been widely observed during the alteration of basalts and specifically under high pH conditions, which is consistent with the low pCO_2 system of this study (Kristmannsdóttir, 1982; Gislason and Eugster, 1987a, b; Gysi and Stefánsson, 2011; Alfredsson et al., 2013). The vermiculite was observed around few relics of pyroxenes, indicating that it was mainly formed from the alteration of pyroxenes in sample B1 (fig. 4c). But this alteration process is very heterogeneous in the basalt because some pyroxenes have been completely altered to clays while others around show no traces of alteration. This reflects a strong control of the fluid flow on the alteration of pyroxenes. Similar mechanisms have been observed during the natural alteration of olivine. Boudier et al. (2009) showed that the serpentinization of olivine is governed by open flow paths in mantle peridotites. But these preferential flow paths can be in turn controlled by the basalt alteration reactions. Indeed, the results of experiment 1 suggest that the swelling clays precipitation has decreased sample permeability of two orders of magnitude after 29 days by reducing the tortuosity and the hydraulic radius of the preferential fluid pathways in the rock. These experimental results are concordant with some numerical models predicting an overall decrease in basalt porosity because of secondary minerals precipitation (Marini, 2006; Oelkers et al., 2008). Although basalt released calcium and iron in the outlet fluids, no carbonate was found in sample B1, indicating that a pCO_2 of 1 MPa is probably too low to form a sufficient amount of

bicarbonate ions (HCO_3^- , see equation 3) then reacting with divalent cations to precipitate carbonates (equation 4).



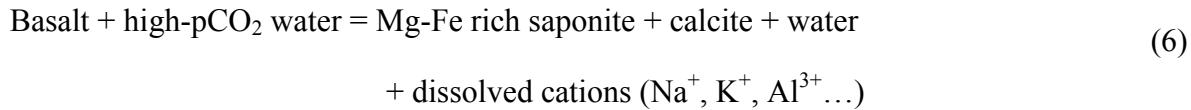
4.2.2. The high $p\text{CO}_2$ system

Instead, the high $p\text{CO}_2$ system (*e.g.* $p\text{CO}_2 = 10$ MPa) showed a significant precipitation of carbonates in the basalt (*e.g.* calcite) in particular because of a larger production of bicarbonates ions in the water (equation 3). The injection of a high $p\text{CO}_2$ -water also led to a greater dissolution of silicates, causing a greater release of divalent cations in the outlet fluids of experiment 2 (Figure 3). These two conditions are both involved in the efficient carbonation of basalt in sample B2, in agreement with the literature (*e.g.* Oelkers et al., 2008; Schaeff et al., 2010). SEM analyses have also shown that the newly formed carbonates are particularly rich in calcium (which is initially contained in pyroxenes) and generally located close to dissolved pyroxenes (Figures 4e and 4f). This suggests that pyroxenes are the main suppliers of divalent cations required for carbonates in sample B2, using the following dissolution reaction (equation 5):



This shows that pyroxenes are highly reactive silicates to precipitate carbonates in basalts. Miller et al. (2013) reported a carbonation rate of wollastonite of almost 50 % at 50-70°C, 9-16 MPa and with highly hydrated supercritical CO_2 . But the precipitation of carbonates in basalts is also dependent on the local fluid flow conditions as in porous olivine aggregates (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Peuble et al., submitted). Indeed, carbonates were preferentially formed in the reduced-flow zones of the basalt (*i.e.* the small pores of sample B2), ensuring local cationic supersaturation conditions required for the crystallization of carbonates (Giammar et al., 2005; Saldi et al., 2012). The high $p\text{CO}_2$ system is also characterized by the precipitation of a saponite trapping part of the Mg and Fe provided by the

pyroxenes and olivine. Thus, the overall reaction of basalt interaction with a high pCO₂-water can be written as:



Note that the saponite of in sample B2 (like the vermiculite of sample B1) incorporated a large part of the Al released by feldspars during their dissolution. This explains the low concentrations of Al in the outlet fluids of the both experiments despite the strong feldspars dissolution in the samples (Figures 3 and 4). This also shows that Al played a major role in basalts alteration (by favoring the precipitation of Al-bearing hydrated minerals), as it was recently demonstrated to speed up the hydrothermal alteration of olivine (Andreani et al., 2013). But regarding the basalt carbonation processes, Al-hydrated minerals have two negative impacts on the reactions. First, they would greatly reduce the basalt permeability as did the vermiculite-type clays of experiment 1. Second, they would trap part of divalent cations required for the carbonation such as did the saponite of experiment 2. Aluminum may therefore compromise the sustainability of basalts carbonation, especially since it can also inhibit the dissolution of basic silicates (*e.g.* basaltic glass; (Oelkers et al., 1994; Flaathen et al., 2010)). In this regard, it was proposed to use aqueous sulfate to reduce the activity of aluminum in the fluid and thus ensure an efficient dissolution rate of basaltic glass (Flaathen et al., 2010). Similarly, we propose that the use of aqueous sulfate may also inhibit the precipitation of Al-hydrated minerals in the basalt, which would increase the efficiency of CO₂ mineralization in these systems.

4.3. The basalt alteration sequence

Different silicates alteration degrees have been identified in the percolated basalts. Basaltic glass and olivine are altered in first, followed by feldspars and pyroxenes under high pCO₂ conditions. Fe-oxides are not (or very little) altered in the samples, even with a pCO₂ of 10 MPa. Thus, the basalt was altered in the following sequence: basaltic glass ~ olivine <

feldspars < pyroxenes < opaque minerals; which is consistent with previous field observations (*e.g.* Eggerton et al., 1987).

This alteration sequence then governed the precipitation of secondary minerals (including carbonates) in the basaltic samples by controlling the nature and the rate of chemical elements (including divalent cations) released in the fluid. Indeed, the early dissolution of basaltic glass and olivine triggered the rapid release of Si-Al (basaltic glass) and Mg-Fe-Si (olivine) in the fluids. The Mg and Fe cations provided by olivine may then react with bicarbonates ions to precipitate Mg-Fe rich carbonates (equation 4). Olivine has the highest potential for CO₂ mineralization because of its high proportion of divalent cations (1896-2014 kg.m³ after Xu et al. (2004)). But the proportion of olivine in the basalt is too low (~15%) to support an efficient carbonation rate at this stage of basalt alteration. Feldspars are dissolved after olivine and are the most abundant minerals in the basalt. They could ensure an efficient mineralization of CO₂ in the basalt but their carbonation potential is relatively low (~436 kg.m³ for plagioclase feldspars according to Xu et al. (2004)) due to their low proportion of divalent cations. Moreover, their dissolution is accompanied by a strong release of Al in the fluid, which can limit the carbonation processes as was previously discussed. The potential of basalt carbonation is therefore relatively low in the early stages of basalt alteration. It was not until the late dissolution of pyroxenes, moreover activated by a high pCO₂ of 10 MPa to effectively precipitate carbonates in the basalt (*i.e.* at t > 2 days in experiment 2 according to the Ca, Mg and Fe outlet concentrations; Fig.3). Pyroxenes have three advantages for the precipitation of carbonates in basaltic systems. They are (*i*) abundant in basalts, (*ii*) rich in divalent cations (implying a good potential of carbonation of ~1306 to ~1404 kg.m³ after Xu et al. (2004)) and (*iii*) more specifically in calcium, which has been demonstrated to increase the carbonation of mafic and ultramafic rocks (*e.g.* Saldi et al., 2012). Indeed, the precipitation rate of calcite is 5 to 6 orders of magnitude faster than that of magnesite for the same crystallization conditions (*e.g.* Pokrovsky and Schott, 2002; Saldi et al., 2012). This may explain that the carbonates formed in Sample B2 are particularly rich in calcium as in other studies (*e.g.* Schaef et al., 2010; Shibuya et al., 2013).

4.4. Potential and application for CO₂ sequestration

To extrapolate the results of this study to industrial storage sites, one should know whether the sampled outlet fluids can still dissolve basalt and precipitate carbonates or if they are already equilibrated with the silicate minerals. We therefore realized numerical modelling from the chemical composition of the outlet fluids sampled during both experiments. Calculations were made under the experimental pressure and temperature conditions using the PhreeqC geochemical code (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013). Two systems have been considered for the calculations: the 1st one containing only the outlet fluids (see Figures 7a and 7c); the 2nd one containing the outlet fluids in equilibrium with the three main minerals of basalt: plagioclase-type feldspars, augite-type pyroxenes and forsterite-type olivine (Figures 7b and 7d).

As regards the 1st simulation (outlet fluids only), results show negative saturation indices for the three silicates in the both experiments, implying that the sampled outlet fluids are not equilibrated with the basalt and they could still dissolve these minerals (see Figures 7a and 7b). But the average value of their saturation index varies between the both experiments. In the low pCO₂ experiment, olivine has the highest negative saturation index ($SI_{\text{olivine}} = -10.9$ in average) compared to pyroxenes ($SI_{\text{pyroxene}} = -8.2$) and feldspars ($SI_{\text{feld.}} = -5.5$). This implies that the low pCO₂ system prefers to dissolve first olivine, then pyroxenes and finally feldspars, while the high pCO₂ one prefers to dissolve simultaneously olivine ($SI_{\text{olivine}} = -11.5$) and pyroxenes ($SI_{\text{pyroxene}} = -11.1$) before feldspars ($SI_{\text{feld.}} = -8.2$). Saturation indices are also negative for all secondary phases observed in this study (*e.g.* clay and calcite), which means that these minerals cannot be formed directly from the sampled outlet fluids.

As regards the 2nd simulation, the results are different when the outlet fluids are now considered at equilibrium with the three silicates of basalt. The outlet fluids of the low pCO₂ system are not (or hardly) expected to precipitate saponite and calcite in agreement with SEM observations. They cannot form either vermiculite since its saturation index is negative ($SI_{\text{verm.}} = -2.3$), suggesting that the precipitation of vermiculite in sample B1 is a local process. It depended on the local alteration of pyroxenes providing the cations required for its

precipitation (*e.g.* Si, Mg and Fe). In the high pCO₂ system, numerical simulations show a possible precipitation of calcite all long the experiment (SI_{calcite} = 2.01), suggesting that carbonation is not limited to the sample scale. The high pCO₂ system does not seem to crystallize vermiculite (SI_{verm.} = -9.5), which is consistent with SEM analyses. However, it cannot form saponite either (SI_{saponite} = -2.6). As for the vermiculite of sample B1, this means that the formation of saponite in sample B2 is probably controlled by the local alteration of silicates (*e.g.* pyroxenes and feldspars) that supplies cations needed for its crystallization (*e.g.* Si, Al, Ca and Mg).

5. Conclusions

Both percolation experiments revealed the strong impact of the pCO₂ on basalts alteration processes with major implications for simulating the injection of CO₂ in basaltic aquifers. Two systems have been differentiated according to the pCO₂ injected in the basalt and thus with the distance from the injection well in basaltic reservoirs.

Close to the injection well, the CO₂-enriched fluid (*e.g.* pCO₂ ~10 MPa) will highly dissolve the basalt starting with the basaltic glass and olivine, then feldspars and finally pyroxenes. Part of the cations released during basalt alteration will precipitate as saponite but also as calcite in reduced-flow zones facilitating cationic supersaturation conditions. Far from the injection well, where the pCO₂ has sharply decreased over time and fluid-rock interactions (*e.g.* pCO₂ ~1 MPa), the basalt will be altered according to the same sequence (basaltic glass < olivine < feldspars < pyroxenes < oxides) but in smaller amount than close to the injection well. Alteration reactions will result in the formation of Mg-Fe rich microfilaments and vermiculite-type clays, replacing progressively feldspars and pyroxenes, respectively. Such clays will precipitate in preferential fluid pathways with strong feedbacks effects on the hydrodynamic rock properties leading to a sharp decrease in basalt permeability (~2 orders of magnitude after 29 days of injection). It is thus expected a significant reduction of rock permeability in the basaltic aquifer with distance from the injection well. Numerical simulations show, however, that the vermiculite-type clay precipitation is not a well-developed and abundant process: it depends on the local alteration of pyroxenes. In contrast,

the precipitation of carbonates under high pCO₂ conditions (*i.e.* close to the injection well) seems enough efficient and sustainable to permanently and safely mineralize CO₂ in basaltic aquifers over long time periods.

Table captions

Table 1: Bulk composition of the initial basaltic powder determined by XRF. The CO₂ and H₂O content of the starting material was determined by the step-heating method at IPGP (analytical blank subtracted).

Table 2: Experimental conditions and sample characteristics for the both experiments.

Figure captions

Figure 1: (a) Photograph and (b) SEM images of the basaltic sample collected from the Stapafell Mountain (Reykjanes peninsula, SW Iceland). Observations show that the sample contain approximately ~40 % of feldspars (feld.), ~30 % of pyroxenes (px.), ~15 % of olivine (ol.) and traces of basaltic glass (glass) and oxides (ox.).

Figure 2: Permeability k of the samples (in m²) over time (in days) for the two reactive percolation experiments. Symbols in inset.

Figure 3: (a) Na, (b) Ca, (c) Mg, (d) K, (e) Fe and (f) Al composition of the outlet fluids (in ppm) as a function of the time of sampling (days). The dotted line represents the composition of the inlet fluid. Symbols in inset.

Figure 4: SEM imaging of reacted samples after the experiments 1 (a, b, c, sample B1) and 2 (d, e, f, sample B2) performed at a low and a high partial pressure of CO₂, respectively. (a, b) Alteration of feldspars (feld.) and pyroxenes (px.) to Mg-Fe rich microfilaments forming clusters of several tens of microns. Oxides (ox) remain unaltered in the aggregate. (c) Formation of vermiculite-type clay (verm.) locally replacing completely the pyroxenes. (d, e, f) Strong dissolution of feldspars and pyroxenes in fibrous saponite. Few relics of olivine (ol.)

are observed in sample B2 (as in sample B1; not present in Figure 4). Small pores contain micrograins of calcite (cal.) close to the dissolved pyroxenes.

Figure 5: Raman analysis performed on the sample B2. The Raman spectra of goethite and saponite are shown for comparison after Kuebler et al. (2003). That of calcite is shown for comparison after Rividi et al. (2010).

Figure 6: Cumulated mass variations relative to the initial mass of samples (in wt.%) as a function of time (in days) for experiments 1 (a) and 2 (b). Total Mass corresponds to the sum of SiO_2 , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , FeO and Al_2O_3 . Symbols in inset.

Figure 7: Mineral saturation indices (SI) as a function of time (days) first considering only the sampled outlet fluids of (a) the low pCO_2 experiment 1 ($\text{pCO}_2 = 1 \text{ MPa}$) and (b) the high pCO_2 experiment 2 ($\text{pCO}_2 = 10 \text{ MPa}$), then considering the sampled outlet fluids in equilibrium with the 3 main silicates of basalt (e.g. plagioclase-type feldspars, augite-type pyroxenes and forsterite-type olivine) for (c) the low pCO_2 experiment 1 and (d) the high pCO_2 experiment 2. SI > 0 indicates conditions favorable for the precipitation of minerals (white area), SI < 0 conditions favorable for dissolution (grey area). Simulations were performed using the geochemical code PhreeqC (Parkhurst and Appelo, 1999, 2013) at the experimental conditions of this study. The model includes solid solutions assuming an ideal molecular mixing for forsteritic olivine (ol), plagioclase-feldspars (feld) and augite-pyroxenes (px). Three secondary minerals have been considered in the models: vermiculite-clay (verm.), calcite (cal) and saponite (sap). Calculations were performed with the LLNL database. Equilibrium constants and enthalpy variations of reactions were deduced from “thermo.com.V8.R6.230” (March 2000 – <http://www.phreeplot.org/ppihtml/llnl.dat.html>) at temperature ranging from 0°C to 300°C. Symbols in inset.

Appendix

Concentrations of major elements (Al, Mg, Fe, Ca, Na, K, in ppm) measured in the inlet and outlet fluids using the ICP-MS method (Geosciences Montpellier, France).

References

- Alfredsson, H.A. et al., 2013. The geology and water chemistry of the Hellisheiði, SW-Iceland carbon storage site. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12: 399-418.
- Alt, J.C., Teagle, D.A.H., 1999. The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1527-1535.
- Andreani, M., Daniel, I., Pollet-Villard, M., 2013. Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist*, 98(10): 1738-1744.
- Andreani, M. et al., 2009. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environmental Science & Technology*, 43(4): 1226-1231.
- Aradóttir, E.S.P., Sonnenthal, E.L., Björnsson, G., Jónsson, H., 2012. Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheiði geothermal field, Iceland. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9: 24-40.
- Bachu, S., Gunter, W.D., Perkins, E.H., 1994. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion Management*, 35: 269-279.
- Boudier, F., Baronnet, A., Mainprice, D., 2009. Serpentine mineral replacements of natural olivine and their seismic implications: oceanic lizardite versus subduction-related antigorite. *Journal of Petrology*, 51(1-2): 495-512.
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., Stille, P., 1997. Kinetics aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142: 109-126.
- Daval, D. et al., 2010. Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 2615-2633.
- Daval, D. et al., 2009. Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265(1): 63-78.

Daval, D. et al., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2): 193-209.

De Marsily, G., 1986. Quantitative hydrogeology, groundwater hydrology for engineers. New York.

Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L.M., Allegre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202: 257-273.

Eggleton, R.A., Foudoulis, C., Varkevisser, D., 1987. Weathering of basalt: Changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 35(3): 161-169.

Fisher, A.T., 1998. Permeability within basaltic oceanic crust. *Reviews of Geophysics*, 36: 143-182.

Flaathen, T.K., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2010. The effect of aqueous sulphate on basaltic glass dissolution rates. *Chemical Geology*, 277(3): 345-354.

Flaathen, T.K., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Sveinbjörnsdóttir, Á.E., 2009. Chemical evolution of the Mt. Hekla, Iceland, groundwaters: A natural analogue for CO₂ sequestration in basaltic rocks. *Applied Geochemistry*, 24(3): 463-474.

Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2014. An experimental study of basaltic glass–H₂O–CO₂ interaction at 22 and 50°C: Implications for subsurface storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 123-145.

Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H., 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41: 2587-2593.

Giammar, D.E., Bruant, J.R.G., Peters, C.A., 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology*, 217: 257-276.

Gislason, S.R., Eugster, H.P., 1987a. Meteoric water-basalt interactions I: a laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2827-2840.

Gislason, S.R., Eugster, H.P., 1987b. Meteoric water-basalt interactions. II: A field study in NE Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10): 2841-2855.

Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2003. Mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 3817-3832.

Gislason, S.R. et al., 2002. Effects of volcanic eruptions on the CO₂ content of the atmosphere and the oceans: the 1996 eruption and flood within the Vatnajökull Glacier, Iceland. *Chemical Geology*, 190(1): 181-205.

Gislason, S.R. et al., 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(10): 537–545.

Godard, M., Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: a reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 371: 92-102.

Goldberg, D., Slagle, A.L., 2009. A global assessment of deep-sea basalt sites for carbon sequestration. *Energy Procedia*, 1: 3675-3682.

Goldberg, D., Takahashi, T., Slagle, A.L., 2008. Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt. *PNAS*, 105(29): 9920-9925.

Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2008. Dissolution rates of crystalline basalt at pH 4 and 10 and 25-75°C. *Mineralogical Magazine*, 72: 155-158.

Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2011. An experimental study of crystalline basalt dissolution from $2 < \text{pH} < 11$ and temperatures from 5 to 75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 5496–5509.

Gysi, A.P., Stefánsson, A., 2011. CO₂-water–basalt interaction. Numerical simulation of low temperature CO₂ sequestration into basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17): 4728-4751.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazzoti, M., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4403-4416.

Hellmann, R., Penisson, J.-M., Hervig, R.L., Thomassin, J.-H., Abrioux, M.-F., 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-reprecipitation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 192-197.

Hellmann, R. et al., 2012. Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0): 203-216.

IPCC, 2007. Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.

Kelemen, P.B. et al., 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, *in situ* CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39: 546-576.

Kristmannsdóttir, H., 1982. Alteration in the IRDP drill hole compared with other drill holes in Iceland. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012), 87(B8): 6525-6531.

Mackenzie, F.T., Mackenzie, J.A., 1998. Our changing planet: an introduction to earth system science and global environmental change. Prentice Hall New Jersey.

Manning, C.E., Ingebritsen, S.E., 1999. Permeability of the continental crust: Implications of geothermal data and metamorphic systems. *Reviews of Geophysics*, 37(1): 127-150.

Marini, L., 2006. Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling, 11. Elsevier, Amsterdam, 470 pp.

Mathieson, A.M., Walker, G.F., 1954. Crystal structure of magnesium-vermiculite. *American Mineralogist*, 39(3): 231-255.

Matter, J. et al., 2011. The CarbFix Pilot Project - Storing Carbon Dioxide in Basalt. *Energy Procedia*, 4(5579-5585).

McGrail, P.B. et al., 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, 111: B12201.

Miller, Q.R.S. et al., 2013. Insights into silicate carbonation processes in water-bearing supercritical CO₂ fluids. International Journal of Greenhouse Gas Control, 15: 104-118.

Nugent, M.A., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Maurice, P.A., 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. Nature, 395(6702): 588-591.

O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gerdemann, S.J., Nilsen, D.N., 2004. Aqueous mineral carbonation, U.S. Department Energy Albany Research Center.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2001. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25 °C and pH= 3 and 11. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(21): 3671-3681.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO₂. Elements, 4: 333-337.

Oelkers, E.H., Schott, J., Devidal, J.-L., 1994. The effect of aluminum, pH, and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(9): 2011-2024.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99: 310.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3--a Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: Ch. A43. U.S. Geological Survey Techniques and Methods book 6. USGS.

Peuble, S., Godard, M., Gouze, P., Leprovost, R., Douchet, C., In prep. Control of pCO₂ on reaction paths in percolated ultramafic systems: an experimental study. Chemical Geology.

Peuble, S. et al., submitted. CO₂ geological storage in olivine rich basaltic aquifers: New Insights from flow-through experiments. Applied Geochemistry.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(19): 3313–3325.

Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science & Technology*, 36(3): 426-432.

Rogers, K.L., Neuhoff, P.S., Pedersen, A.K., Bird, D.K., 2006. CO₂ metasomatism in a basalt-hosted petroleum reservoir, Nuussuaq, West Greenland. *Lithos*, 92(1): 55-82.

Saldi, G., Schott, J., Pokrobsky, O., Gautier, Q., Oelkers, E., 2012. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83: 93-109.

Schaef, H.T., McGrail, B.P., Owen, A.T., 2010. Carbonate mineralization of volcanic province basalts. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2): 249-261.

Schaef, H.T., McGrail, P.B., 2009. Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, 24: 980-987.

Seifritz, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature*, 345: 486.

Shibuya, T. et al., 2013. Reactions between basalt and CO₂-rich seawater at 250 and 350°C, 500 bars: Implications for the CO₂ sequestration into the modern oceanic crust and the composition of hydrothermal vent fluid in the CO₂-rich early ocean. *Chemical Geology*, 359: 1-9.

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

Yeghicheyan, D. et al., 2013. A compilation of Silicon, Rare Earth Element and twenty-one other Trace Element concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*.

Table 1

Elements	Bulk samples		
SiO ₂ (wt. %)	48.50	±	0.01
TiO ₂	1.58	±	0.01
Al ₂ O ₃	14.35	±	0.01
Fe ₂ O ₃	12.32	±	0.01
MnO	0.19	±	0.01
MgO	9.29	±	0.01
CaO	12.16	±	0.01
Na ₂ O	1.86	±	0.01
K ₂ O	0.27	±	0.01
P ₂ O ₅	0.20	±	0.01
Total	100.72		
LOI	-0.42		
CO ₂ (wt. %)	< 0.05		
H ₂ O	0.24		

Table 2

Experimental setup		
Experiments	1	2
Sample name	Comp_B1	Comp_B2
Inlet fluid	Volvic® water	Volvic® water
Temperature (°C)	185	185
CO ₂ partial pressure (MPa)	1	10
Total pressure (MPa)	20	20
Duration of experiments (days)	28.33	24.02
Initial porosity (%)	18.9	28.3
Initial sample mass (g)	1.364	1.073
Final sample mass (g)	1.293	1.191
Initial magnetic susceptibility (10 ⁻⁸ m ³ .Kg ⁻¹)	3.67	3.65
Final magnetic susceptibility (10 ⁻⁸ m ³ .Kg ⁻¹)	2.51	1.31
Initial permeability (10 ⁻¹⁵ m ²)	3.72	4.28
Final permeability (10 ⁻¹⁵ m ²)	0.05	1.25

Figure 1

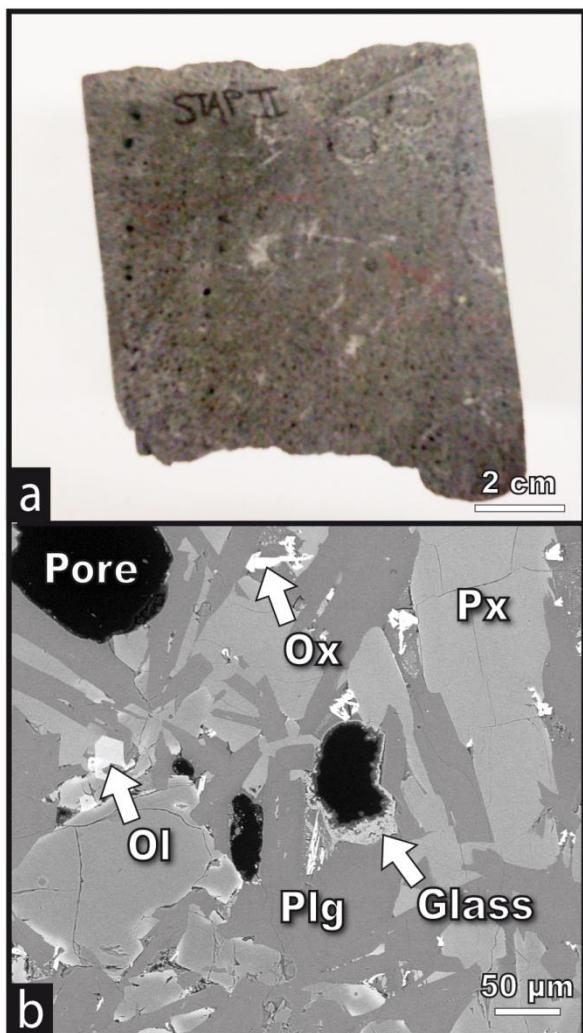


Figure 2

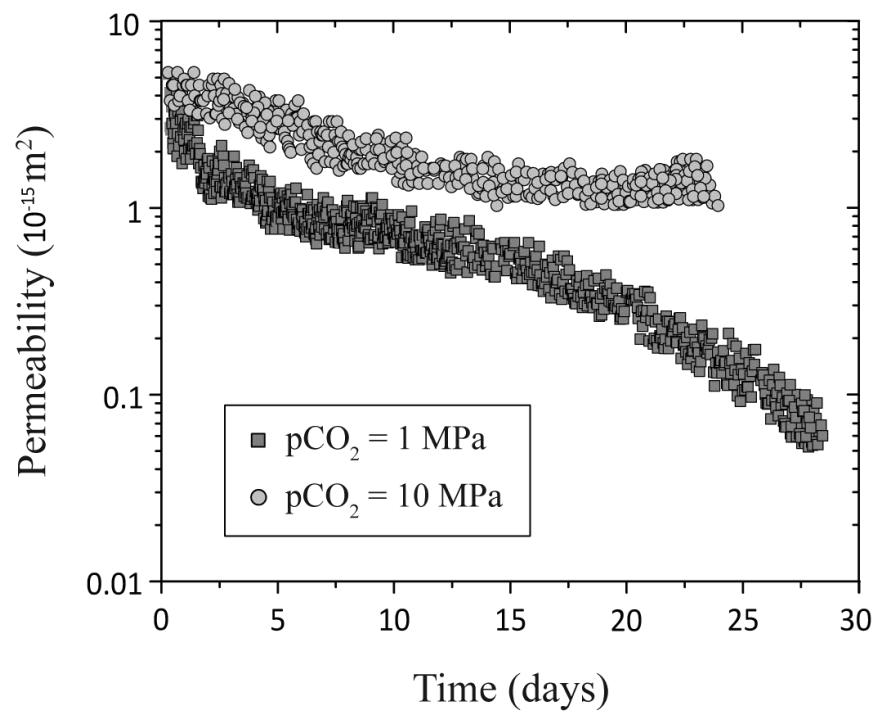


Figure 3

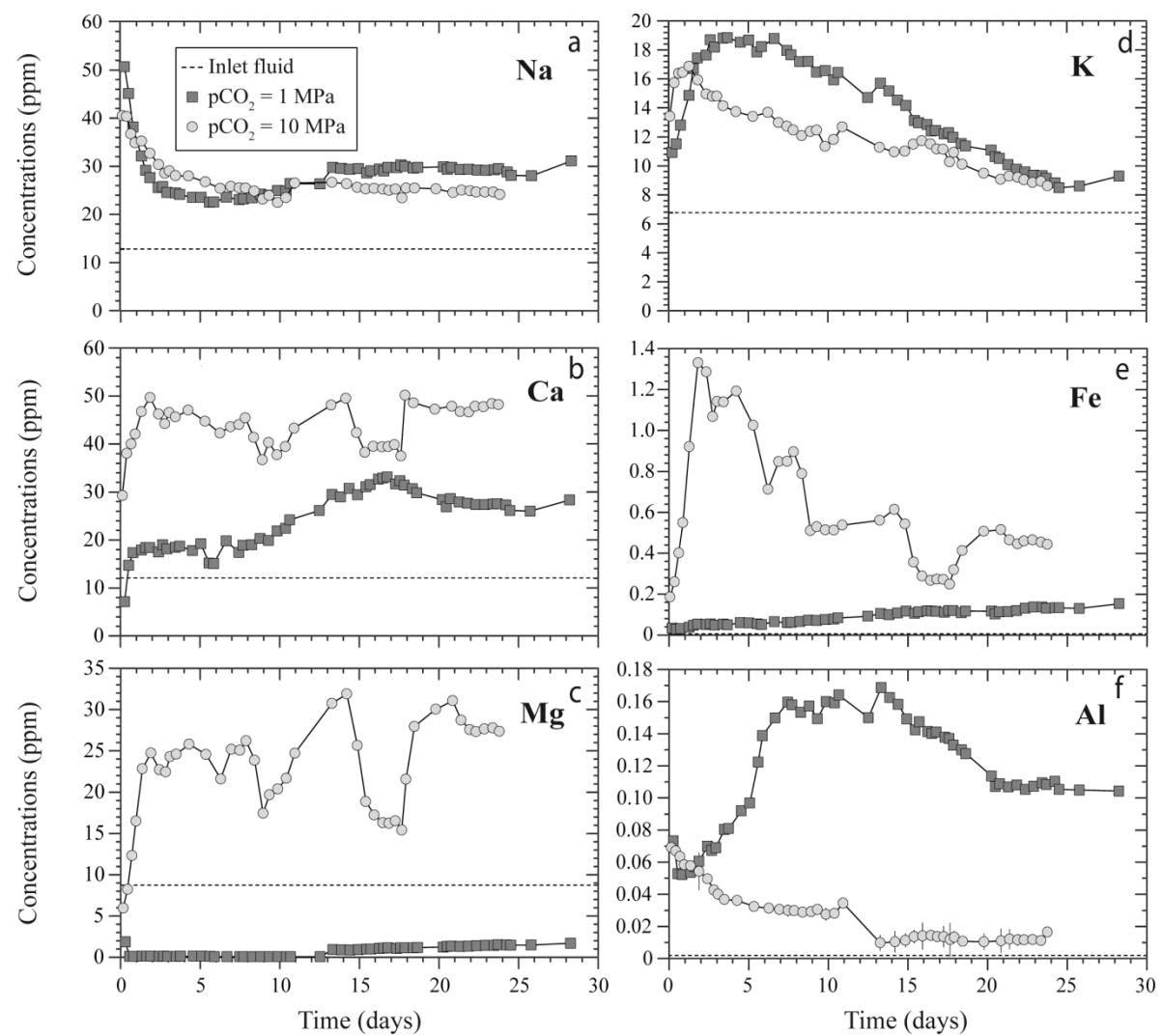


Figure 4

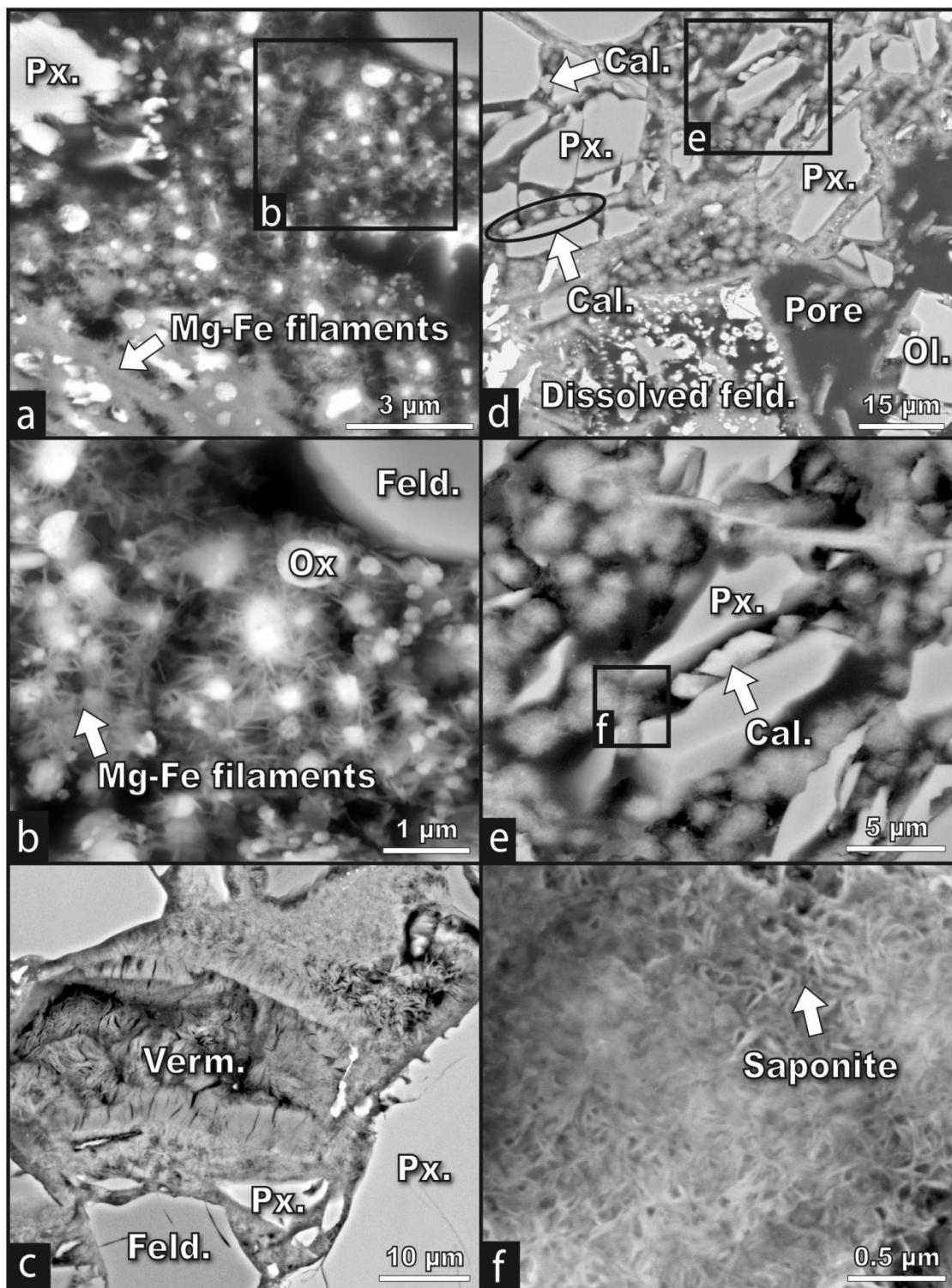


Figure 5

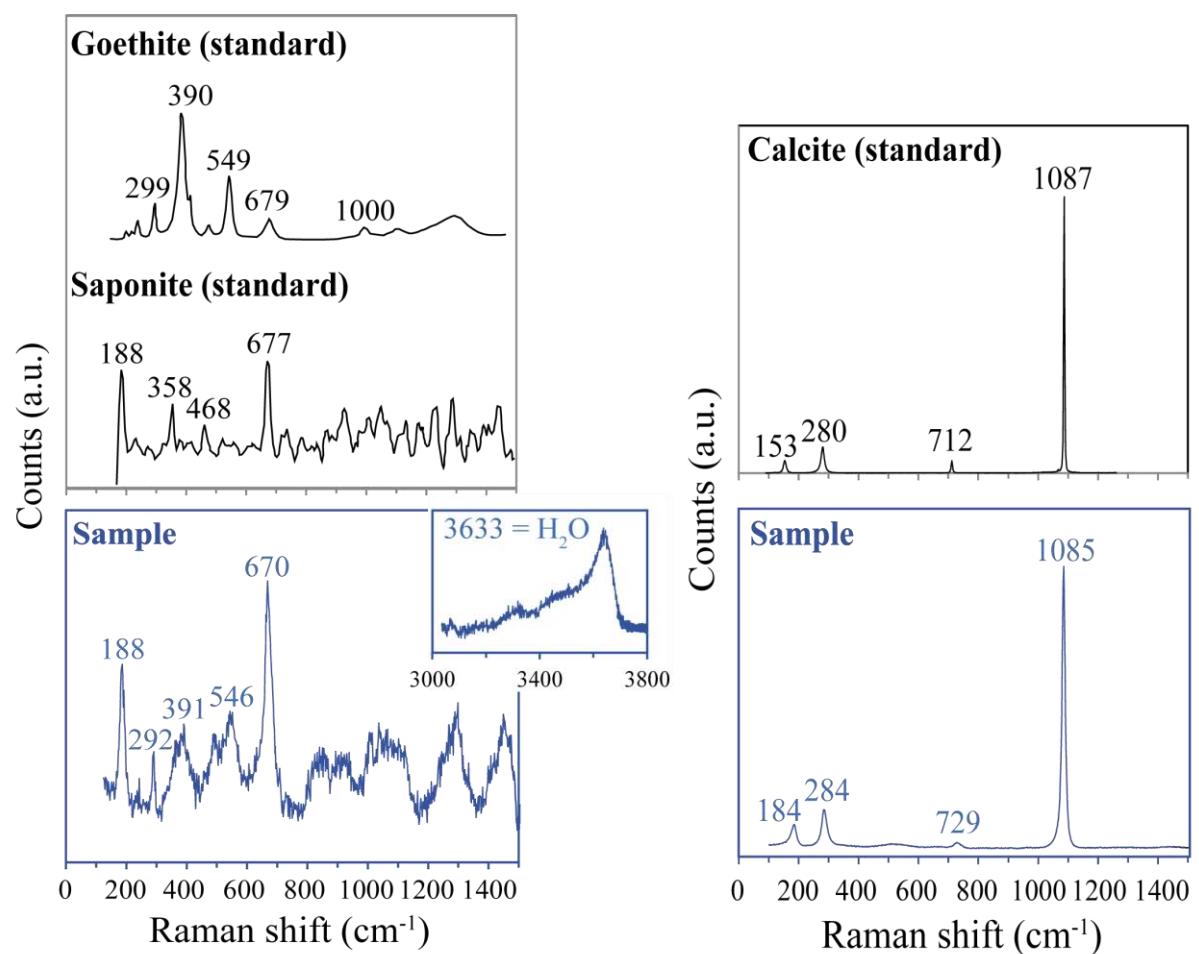


Figure 6

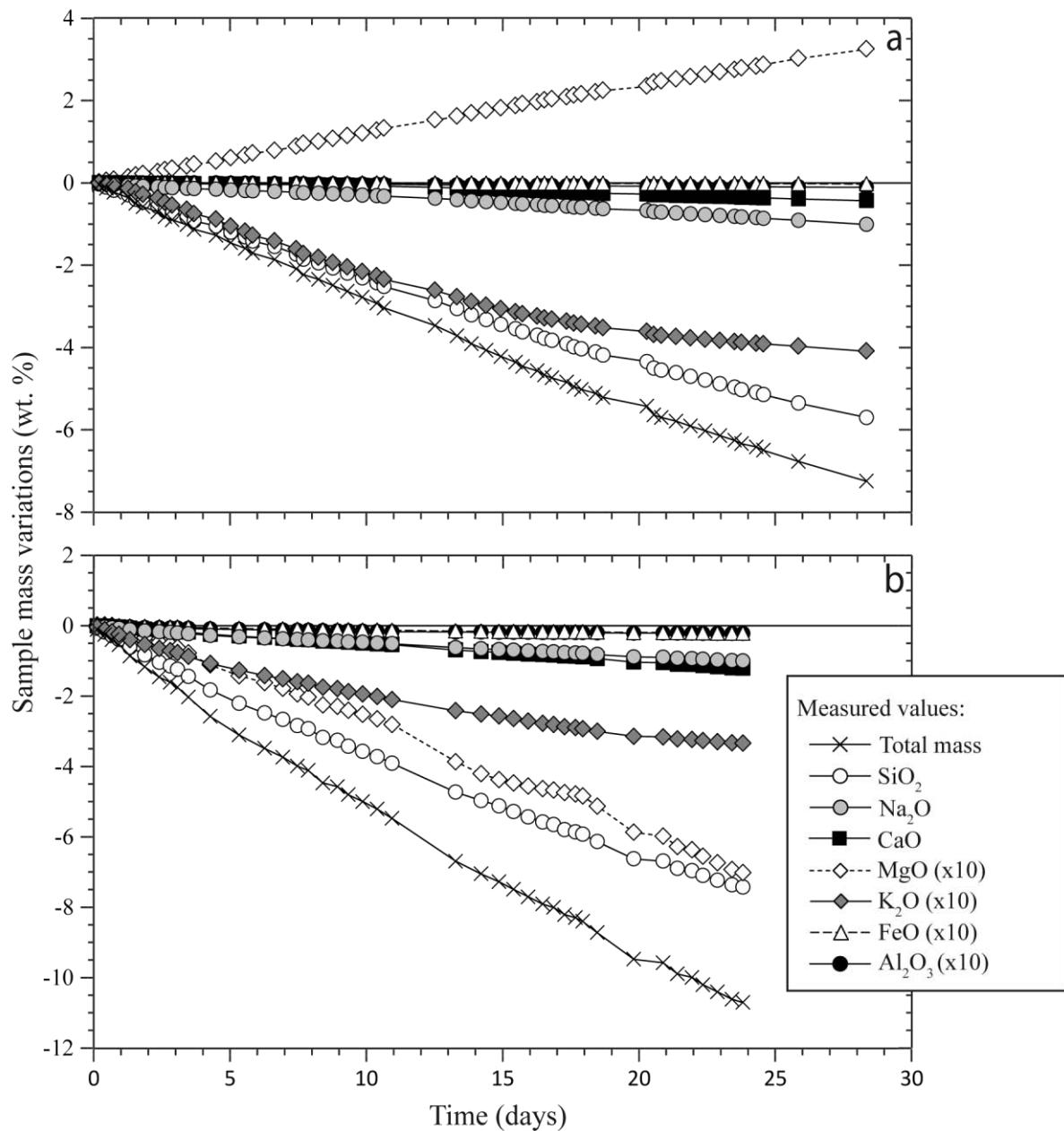
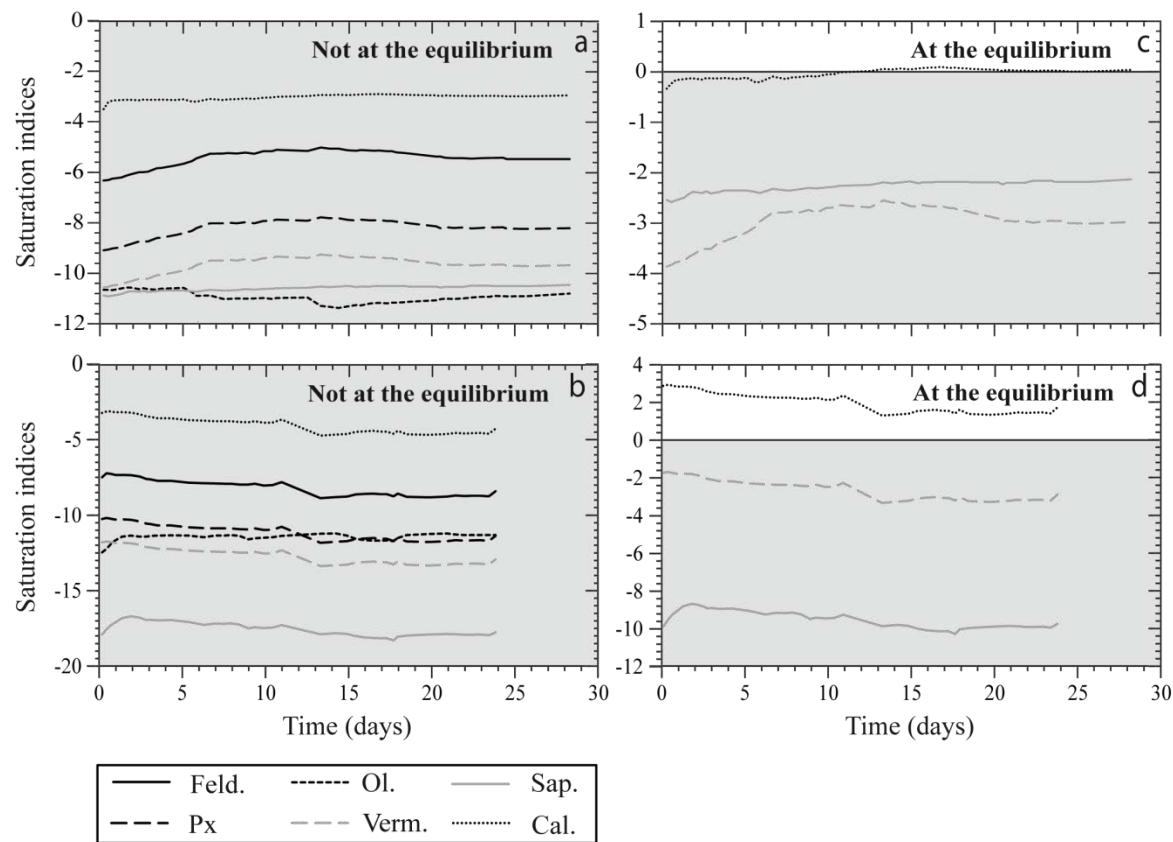


Figure 7



Appendix

ICP-MS data	Sampling time (days)	Fluid vol. (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)
	Det. Limit		8E-03	8E-06	3E-06	2E-06	0.01	1E-05	2E-05
	SLRS-5 exp. 1		1.89	0.04	2.53	0.10	10.66	5.32	0.10
	SLRS-5 exp. 2		1.93	0.05	2.53	0.09	10.83	5.27	0.84
	SLRS-5 std		1.92	0.05	2.52	0.09	10.32	5.46	0.86
Exp.	Injected fluid	-	14.95	2E-03	8.73	0.01	12.10	12.80	6.77
1	0.27	3.19	148.20	0.07	1.88	0.03	6.99	50.59	10.96
	0.53	3.20	165.49	0.05	0.14	0.03	14.57	45.08	11.57
	0.80	3.20	161.83	0.05	0.14	0.03	17.22	38.17	12.86
	1.33	6.41	161.67	0.05	0.15	0.04	17.78	32.16	14.93
	1.60	3.20	166.67	0.06	0.16	0.05	18.25	29.18	16.77
	1.87	3.20	154.17	0.06	0.16	0.05	18.25	27.67	17.51
	2.40	6.41	147.50	0.07	0.14	0.05	17.36	25.62	17.71
	2.67	3.20	148.55	0.07	0.15	0.05	18.85	25.81	18.77
	2.93	3.20	141.59	0.07	0.14	0.05	18.03	24.64	18.26
	3.47	6.41	142.13	0.08	0.14	0.05	18.34	24.51	18.89
	3.74	3.22	139.74	0.08	0.15	0.05	18.58	24.20	18.92
	4.54	9.62	135.55	0.09	0.15	0.06	17.66	23.59	18.60
	5.07	6.36	135.29	0.10	0.16	0.06	19.07	23.62	18.75
	5.60	6.36	129.29	0.12	0.12	0.05	15.04	22.58	17.92
	5.87	3.28	145.32	0.14	0.10	0.05	14.96	22.64	18.29
	6.67	9.60	145.16	0.15	0.11	0.06	19.70	23.63	18.85
	7.47	9.56	140.63	0.16	0.09	0.06	17.25	23.14	18.03
	7.73	3.18	137.59	0.16	0.09	0.06	18.77	23.29	17.73
	8.27	6.49	136.90	0.15	0.09	0.06	18.89	23.50	17.26
	8.80	6.37	137.64	0.16	0.09	0.07	20.20	24.27	17.27
	9.33	6.36	133.55	0.15	0.09	0.07	19.79	24.06	16.53
	9.88	6.49	135.18	0.16	0.10	0.07	21.75	25.04	16.64
	10.41	6.38	131.48	0.16	0.09	0.08	22.29	24.93	16.00
	10.67	3.20	136.05	0.16	0.10	0.08	24.06	26.47	16.51
	12.54	22.37	127.54	0.15	0.10	0.09	26.04	26.40	14.78
	13.34	9.57	143.19	0.17	0.97	0.10	29.33	29.78	15.76
	13.87	6.39	136.69	0.16	0.93	0.10	28.83	29.60	15.23
	14.41	6.47	133.64	0.16	0.90	0.11	30.61	29.40	14.59
	14.94	6.45	127.73	0.15	0.95	0.12	29.30	29.56	14.23
	15.48	6.45	120.50	0.14	1.03	0.11	30.96	28.66	13.18
	15.73	3.01	118.00	0.15	1.01	0.11	31.42	29.12	13.03
	16.27	6.45	119.44	0.14	1.10	0.12	32.56	29.44	12.90
	16.54	3.22	117.14	0.14	1.14	0.12	32.75	29.04	12.45

Exp	Sampling time (days)	Fluid vol. (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)
1 (suite)	16.81	3.24	118.60	0.14	1.15	0.11	33.04	29.81	12.49
	17.34	6.44	116.66	0.14	1.11	0.11	31.55	29.77	12.25
	17.61	3.22	118.27	0.14	1.16	0.12	32.22	30.32	12.34
	17.88	3.24	116.50	0.13	1.15	0.12	31.30	30.02	12.02
	18.40	6.23	113.45	0.13	1.17	0.11	30.57	29.67	11.58
	18.67	3.23	112.59	0.13	1.20	0.12	29.73	29.79	11.41
	20.28	19.35	105.96	0.11	1.26	0.12	28.27	29.93	11.12
	20.53	3.02	105.74	0.11	1.33	0.10	26.78	29.39	10.67
	20.80	3.20	107.25	0.11	1.37	0.11	28.48	29.82	10.56
	21.34	6.45	104.59	0.11	1.35	0.11	27.79	29.35	10.11
	21.87	6.43	103.30	0.11	1.38	0.12	27.53	29.38	9.81
	22.41	6.43	101.29	0.11	1.42	0.13	27.25	29.27	9.61
	22.94	6.43	100.69	0.11	1.46	0.14	27.25	29.19	9.40
	23.48	6.44	99.19	0.11	1.47	0.14	27.38	29.29	9.36
	23.74	3.11	98.60	0.11	1.54	0.13	27.44	29.57	9.18
	24.28	6.45	95.87	0.11	1.52	0.13	27.20	28.83	8.86
	24.54	3.11	92.81	0.11	1.49	0.13	26.04	28.14	8.53
	25.81	15.32	92.37	0.11	1.50	0.13	25.88	28.07	8.64
	28.30	29.84	98.51	0.10	1.73	0.15	28.22	31.16	9.33
2	0.13	3.20	139.2	0.07	5.99	0.19	29.16	40.48	13.48
	0.40	3.25	175.2	0.07	8.24	0.26	37.99	40.33	15.80
	0.67	3.23	180.0	0.06	12.34	0.40	39.94	36.73	16.46
	0.93	3.13	179.4	0.06	16.50	0.55	41.98	34.91	16.52
	1.33	4.80	188.3	0.06	22.81	0.92	46.70	35.24	16.95
	1.87	6.48	182.8	0.05	24.72	1.33	49.63	32.71	16.00
	2.40	6.37	182.2	0.05	22.72	1.29	46.16	30.42	15.03
	2.80	4.80	173.5	0.04	22.44	1.07	44.16	28.61	14.86
	3.07	3.23	175.6	0.04	24.30	1.14	46.49	29.10	14.87
	3.47	4.80	168.9	0.04	24.58	1.14	45.56	28.08	14.20
	4.28	9.62	166.5	0.04	25.78	1.19	46.97	28.03	13.80
	5.34	12.73	165.5	0.03	24.56	1.03	44.69	26.82	13.47
	6.27	11.17	156.7	0.03	21.60	0.71	42.22	25.48	13.75
	6.94	8.05	155.2	0.03	25.19	0.85	43.51	25.90	13.05
	7.47	6.43	154.7	0.03	25.04	0.85	43.95	25.55	12.79
	7.87	4.75	151.9	0.03	26.19	0.90	45.36	25.50	12.52
	8.40	6.38	148.5	0.03	23.85	0.79	41.31	24.91	12.13
	8.93	6.39	139.8	0.03	17.46	0.51	36.59	23.28	12.42
	9.34	4.82	144.2	0.03	19.68	0.53	40.22	23.99	12.53

Exp	Sampling time (days)	Fluid vol. (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)
2 (suite)	9.87	6.38	129.0	0.03	20.39	0.51	37.67	22.53	11.39
	10.40	6.39	132.4	0.03	21.67	0.51	39.37	23.57	11.86
	10.94	6.50	159.7	0.03	24.71	0.54	43.21	26.58	12.74
	13.28	28.03	147.3	0.01	30.73	0.56	48.03	26.72	11.33
	14.21	11.15	140.2	0.01	31.87	0.61	49.48	26.44	11.01
	14.87	7.95	134.9	0.01	25.63	0.54	42.29	25.66	11.06
	15.40	6.40	139.0	0.01	18.86	0.36	38.18	25.39	11.55
	15.94	6.40	135.8	0.01	17.24	0.29	39.44	25.48	11.78
	16.47	6.40	131.5	0.01	16.30	0.27	39.32	25.34	11.56
	16.87	4.79	124.5	0.01	16.25	0.27	39.38	25.05	11.22
	17.27	4.83	127.4	0.01	16.53	0.27	39.78	25.34	11.19
	17.67	4.82	111.4	0.01	15.42	0.25	37.42	23.50	10.32
	17.94	3.15	124.8	0.01	21.55	0.32	50.09	25.50	10.97
	18.47	6.38	123.0	0.01	27.94	0.41	48.51	25.54	10.15
	19.81	16.09	124.0	0.01	30.02	0.51	47.19	25.39	9.53
	20.88	12.85	118.0	0.01	31.04	0.51	47.81	24.59	9.11
	21.41	6.38	123.8	0.01	28.71	0.46	46.69	25.14	9.32
	21.94	6.37	118.5	0.01	27.56	0.45	46.57	24.97	9.24
	22.34	4.80	122.1	0.01	27.31	0.46	47.79	24.73	9.08
	22.87	6.38	119.0	0.01	27.64	0.46	47.71	24.74	8.89
	23.41	6.38	119.8	0.01	27.77	0.45	48.32	24.69	8.97
	23.81	4.81	111.6	0.02	27.34	0.44	48.16	24.19	8.66

3. Principaux résultats

Comme pour les olivines, les résultats obtenus au cours de cette étude témoignent de la grande réactivité des basaltes lorsqu'ils sont percolés par un fluide enrichi en CO₂. Les silicates initialement présents dans le basalte (feldspaths, pyroxènes, olivine ± verre basaltique) ont tous réagi avec le fluide injecté mais selon différents degrés et vitesses d'altération.

Le verre basaltique a été complètement dissous au cours des deux expériences. L'olivine a aussi été facilement altérée durant l'injection car peu de reliques de ce silicate ont été retrouvées dans les échantillons percolés. Les feldspaths et les pyroxènes sont les derniers minéraux silicatés à s'altérer dans les échantillons tandis que les oxydes ne présentent pratiquement aucune trace d'altération après les expériences de percolation réactive. Au final, l'injection d'un fluide enrichi en CO₂ (pCO₂ de 1-10 MPa) dans les agrégats de basalte s'est manifesté par la séquence d'altération suivante : verre basaltique < olivine < feldspaths < pyroxènes < oxydes. Cette séquence d'altération a déjà été observé dans des basaltes naturellement altérés (voir Eggleton et al., 1987). Notre étude montre qu'elle est à l'origine d'une séquence de précipitation de minéraux secondaires dans la roche. Ces deux séquences (altération des silicates et précipitation de minéraux secondaires) sont par ailleurs gouvernées par la pCO₂ injectée dans le basalte.

En présence d'une faible pCO₂ (~1 MPa), les minéraux formés en premier sont des microfilaments ferromagnésiens issus de l'altération des feldspaths. Ces filaments sont très poreux et ne semblent pas avoir d'impact sur le taux d'altération des feldspaths au cours du temps. L'altération plus tardive des pyroxènes se traduit par la précipitation d'une argile gonflante (de type vermiculite) localisée dans les principaux chemins d'écoulements de la roche. Cette argile diminue fortement la perméabilité de l'échantillon (> 2 ordres de grandeur au bout de 29 jours d'injection) en réduisant le rayon hydraulique et la tortuosité de ses plus gros pores. Aucun carbonate n'a été retrouvé dans ces conditions de faible pCO₂. Les

interactions fluide-roche sont dominées par des réactions d’hydratation des feldspaths et des pyroxènes.

Avec une forte pCO₂ (~10 MPa), les feldspaths et les pyroxènes sont davantage dissous dans la roche. Cela crée une porosité dans le milieu et participe au maintien d’une perméabilité constante dans l’agréat jusqu’à la fin de l’expérience. Deux types de minéraux secondaires ont été identifié dans ces conditions de forte pCO₂ : (*i*) une saponite localisée à la surface des feldspaths et des pyroxènes dissous et (*ii*) des micrograins de calcite situés dans les zones de faible écoulement du fluide (garantissant des conditions locales de sursaturation cationique). Ici, les interactions fluide-roche sont donc plutôt dominées par des processus de carbonatation (dissolution des silicates et précipitation des carbonates) que des réactions d’hydratation comme dans l’expérience à faible pCO₂.

4. Conclusions et perspectives

Ces travaux permettent de mieux prédire les processus d’altération des basaltes dans les réservoirs géologiques naturels en fonction du temps et de la distance au puits d’injection (voir le schéma bilan de la Figure 5.2 et les modèles numériques de Bacon et al. (2014)).

La dissolution précoce des olivines sous l’effet d’une forte pCO₂ (~10 MPa) à proximité du puits d’injection (< 10 m d’après les modèles numériques Bacon et al. (2014)) peut donner lieu à la précipitation de quelques carbonates riches en fer et en magnésium. Puis la dissolution des feldspaths peut entraîner la formation d’une zéolite sans qu’elle ait un impact direct sur la porosité ni même la perméabilité de la roche hôte à moyen terme. Enfin, la dissolution plus tardive des pyroxènes entraînera une libération significative de cations divalents dans le fluide (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺) qui conduiront à une précipitation efficace de carbonates dans le système. Ces carbonates seront particulièrement riches en calcium et généralement localisés dans les zones de faible écoulement du fluide.

Plus loin du puits d’injection (au-delà de 10 m d’après Bacon et al. (2014)), le taux de carbonatation du basalte diminuera progressivement avec la pCO₂ du fluide (~1 MPa). Les

silicates s'altéreront selon la même séquence qu'à proximité du puits d'injection mais ils formeront ici des minéraux secondaires hydratés riches en aluminium. En effet, l'altération des feldspaths entraînera la formation de microfilaments poreux tandis que celle des pyroxènes donnera lieu à des argiles gonflantes qui peuvent réduire la perméabilité de l'aquifère de plusieurs ordres de grandeur sur le long terme.

Ces expériences ont donc permis d'identifier deux systèmes d'interactions fluide-roche en fonction de la $p\text{CO}_2$ injectée dans les basaltes: un système caractérisé par l'hydratation pour une $p\text{CO}_2$ de 1 MPa et un système marqué par la carbonatation pour une $p\text{CO}_2$ de 10 MPa. Il serait maintenant particulièrement intéressant de poursuivre ces travaux avec des $p\text{CO}_2$ intermédiaires entre 1 et 10 MPa (comme pour les olivines de San Carlos ; voir Chap. III). Cela permettrait de simuler les processus d'altération des basaltes de façon plus précise et détaillée en plaçant notamment la limite « carbonatation/hydratation » dans l'aquifère basique. Autrement dit, à quelle distance précise du puits d'injection la carbonatation n'est plus le processus dominant et est remplacée par l'hydratation avec un risque de forte diminution de la perméabilité de la roche hôte à moyen ou long terme ?

Cette étude a également permis de montrer la complexité des interactions fluide-roche dans les basaltes qui représentent un assemblage de plusieurs phases silicatées avec leur propre cinétique et degré d'altération. Cela nous a empêché d'établir un bilan de masse pour calculer le taux de carbonatation dans ces systèmes comme nous l'avions fait lors des expériences sur les olivines (voir Chap. III et IV). Il serait donc aussi intéressant de réaliser d'autres expériences de percolation sur des systèmes plus simples, constitués d'une seule phase silicatée (feldspaths, pyroxènes ou verre basaltique), comme les agrégats d'olivines lors des deux séries d'expériences précédentes. Ces travaux seraient utiles pour comparer les taux de carbonatation entre les olivines, les feldspaths, les pyroxènes et les verres basaltiques et ainsi mieux prédire la minéralisation *in situ* du CO₂ dans les systèmes complexes que sont les basaltes.

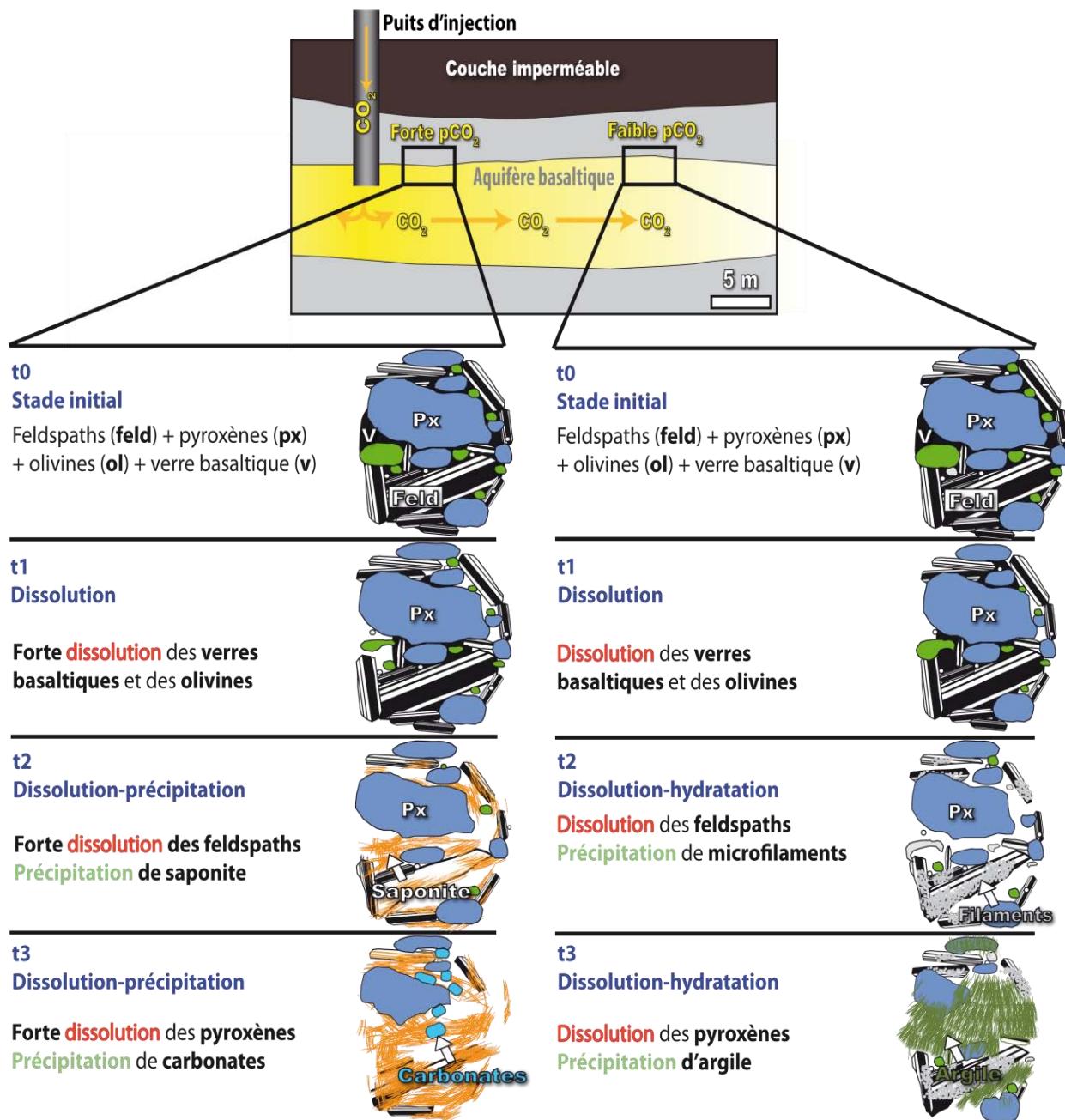


Figure 5.2. Modèle proposé pour les différentes interactions fluide-roche dans les aquifères basaltiques en fonction du temps et de la pCO₂ (c'est-à-dire de la distance par rapport au puits d'injection dans le réservoir). L'échelle du schéma de cette figure, qui permet de donner un ordre d'idée de la localisation globale des processus dans le réservoir, est déduite des simulations numériques de Bacon *et al.* (2014).

CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse avaient pour but de mieux comprendre les processus couplés de transport réactif lors de l'injection de CO₂ dans des aquifères basiques et ultrabasiques naturels. Plus précisément, trois principaux objectifs avaient été fixés: (*i*) déterminer l'évolution des chemins réactifs dans les roches silicatées pendant l'hydratation et la carbonatation, (*ii*) mesurer les effets en retour de ces réactions sur les propriétés physiques et hydrodynamiques du milieu, (*iii*) et quantifier la pérennité et le rendement des réactions en terme de minéralisation du CO₂ et de production éventuelle d'éléments volatils. La discussion générale présentée ci-après permet de faire un retour sur ces trois objectifs en dressant un bilan des principaux résultats obtenus au cours de cette thèse.

1. Evolution des chemins réactifs

1.1. Système mono-minéral: les agrégats d'olivines

1.1.1. Effet de la réactivité du fluide

Les deux séries d'expériences réalisées sur les olivines d'Hawaii et de San Carlos (Chap. III et V) ont montré l'effet de la pCO₂ sur la réactivité du fluide et sur les interactions fluide-roche dans les systèmes ultrabasiques. Cela implique une évolution des chemins réactifs dans les aquifères ultrabasiques par rapport à la composition et à la pCO₂ du fluide (voir Figure 3.5).

Lorsque le fluide est très riche en dioxyde de carbone (pCO₂ = 10 MPa) et donc très réactif vis-à-vis des systèmes ultrabasiques, la dissolution de l'olivine est très intense et associée à la précipitation de phases secondaires riches en silice (voir Chap. III); en accord avec de précédentes études (voir par exemple Daval et al., 2010a; Hellmann et al., 2012).

La précipitation de ces phases siliceuses dépend du pH du fluide puisqu'elles ont été uniquement observées dans des conditions de pH acides (<3.5) causées par l'injection d'une forte pCO₂ dans le système (10 MPa ; voir Chap. III).

En effet, aucune phase riche en silice n'a été identifiée dans les échantillons en présence d'une faible pCO₂ de 0.1-1 MPa (impliquant un pH > 4 ; voir Chap. III) ou d'une forte pCO₂ de 10 MPa mais où le fluide a préalablement été enrichi en bicarbonate de sodium (NaHCO₃) pour tamponner le pH vers des conditions plus neutres (pH~6.5 ; voir Chap. IV). Cela confirme bien les résultats obtenus précédemment par Pokrovsky et al. (2000b) montrant une polymérisation préférentielle de couches de silice amorphe sur des grains dissous d'olivines dans des conditions de pH acide. Mais les résultats obtenus dans ces travaux de thèse montrent que la formation de ces phases riches en silice dépend aussi des conditions hydrodynamiques du milieu poreux qui définissent les conditions d'équilibres chimiques dans le système. En effet, la forme et le mécanisme de croissance des phases siliceuses diffèrent en fonction de la taille et de la géométrie des pores dans la roche et, par conséquent, des conditions d'écoulement du fluide dans le milieu poreux (Chap. III). Les chemins préférentiels d'écoulement du fluide dans la roche sont remplis de longs filaments incurvés de silice, formés perpendiculairement aux surfaces dissoutes de l'olivine. Cela suggère un mécanisme de croissance par lessivage progressif de l'olivine au cours de sa dissolution sous des conditions de forts déséquilibres chimiques fluide-roche. En revanche, les chemins d'écoulements mineurs de la roche (comme les microcracks de l'olivine) renferment de petits liserés de silice amorphe localisés à quelques micromètres des figures de dissolution de l'olivine (« *etch-pits* »). La formation de ces liserés ferait plutôt appel ici à un mécanisme de « dissolution-précipitation » dans les zones de faible écoulement du fluide favorisant des conditions d'équilibre chimique locales, et où le transport du fluide est contrôlé par la diffusion. Cela faciliterait, en effet, le développement de gradients de concentration et, par conséquent, des conditions de sursaturation en silice favorables à la précipitation des liserés dans les microcracks de l'olivine.

Mais, que ce soit dans les chemins d'écoulements majeurs ou mineurs de la roche, les phases riches en silice observées dans ces travaux de thèse sont radicalement différentes de celles traditionnellement décrites dans les réacteurs fermés, où la silice précipite directement sous la forme de couches localisées autour des grains d'olivine (Sissmann et al., 2013) et, où elles peuvent devenir passivantes à basse température (Daval et al., 2011). On peut donc envisager

ici que le flux advectif du fluide transporte la silice secondaire hors de la surface des grains d’olivine. Cela pourrait avoir un feedback positif sur la cinétique de dissolution de ce silicate ferromagnésien à court terme. A plus long terme, on peut malgré tout supposer que ces phases riches en silice auront les mêmes effets négatifs sur l’efficacité de la carbonatation de l’olivine que la couche de silice « passivante » décrite dans les systèmes fermés (Daval et al., 2011; Sissmann et al., 2013) ; puisqu’elles réduiront la surface réactive des silicates ainsi que les propriétés réservoirs de la roche hôte (porosité, perméabilité ; voir Chap. III).

Dans les conditions d’une faible pCO₂ (< 1 MPa), la dissolution de l’olivine est moins efficace et aucune phase secondaire riche en silice n’a été observée dans les échantillons percolés. Les carbonates néoformés sont aussi moins abondants et plus riches en calcium et en fer (calcite, sidérite). En effet, ces carbonates cristallisent plus rapidement et plus facilement que la magnésite qui a été largement observée dans l’expérience à forte pCO₂ (Gautier, 2012; Hänchen et al., 2008; Saldi et al., 2012). On peut aussi supposer que moins de Mg est libéré dans le fluide en présence d’une faible pCO₂ de 0.1-1 MPa (du fait d’une plus faible dissolution de l’olivine), ce qui favorise la précipitation de carbonates ferrocalciques à partir du Ca et du Fe initialement contenus dans le fluide injecté. Les grains de calcite et de sidérite sont associés à la formation d’une protoserpentine issue de l’hydratation des grains d’olivine (voir Chap. III). Ces phyllosilicates ont aussi été observés dans des conditions de pH neutres à basiques (pH > 7.2) présentes en sortie d’échantillons, ce qui témoigne d’une diminution de la réactivité du fluide en terme de potentiel de carbonatation au cours de sa percolation dans la roche (voir Chap. IV).

1.1.2. Contrôle du débit d’injection

La réactivité du fluide n’est pas le seul paramètre à déterminer la nature et l’efficacité des interactions fluide-roche dans les systèmes ultrabasiques. Les travaux réalisés au cours du Chapitre IV ont montré le rôle du débit d’injection du fluide sur les réactions de carbonatation et d’hydratation des olivines. Cela suppose aussi un contrôle des propriétés hydrodynamiques du milieu sur l’évolution des chemins réactifs dans les aquifères ultrabasiques et qui se caractérisent ici par deux stades d’interactions au cours du temps.

Un premier stade marqué par une dissolution massive des micrograins d’olivine initialement présents dans le système. Ce stade n’a pas d’influence sur la masse totale de la roche mais participe au développement d’hétérogénéités locales selon la géométrie du milieu poreux (taille, forme, connectivité des pores) et les conditions chimiques locales (pH, potentiel redox, etc.), ce qui entraîne la précipitation de certaines phases secondaires plutôt que d’autres dans le système (oxydes de fer au lieu de sidérite, par exemple). Ce stade est relativement bref (~1 jour dans le cas des expériences sur les olivines d’Hawaii ; Chap. IV) et reste indépendant du débit d’injection du fluide dans la roche.

Et un deuxième stade d’équilibre d’apparent entre la dissolution de l’olivine et la précipitation de carbonates dans le système, contrôlé par le débit d’injection du fluide dans l’échantillon. Durant ce stade, le taux de carbonatation de l’olivine augmente avec le débit mais cette relation n’est pas linéaire car il est seulement multiplié par 1.6 lorsque le débit est décuplé. De plus, lorsque ce taux de carbonatation est rapporté au volume total de fluide injecté dans la roche, c’est l’expérience à faible débit ($Q = 0.1 \text{ mL.h}^{-1}$) qui a le plus fort potentiel de minéralisation *in situ* du CO₂ (~0.065 % CO₂ fixé sous forme de carbonates par millilitre de fluide injecté ; soit un taux de carbonatation 5 fois supérieur à celui obtenu dans les expériences à fort débit ; Chap. IV). Cela suggère que la carbonatation de l’olivine dépend d’une compétition à l’échelle locale entre le transport des espèces chimiques dans le fluide et les cinétiques des réactions de dissolution-précipitation proprement dites. La carbonatation du CO₂ dans les systèmes ultrabasiques est ainsi plus efficace lorsque le débit d’injection est plus faible. Cela permet en effet d’augmenter le temps de résidence des espèces chimiques à l’interface fluide-roche, d’autant que les calculs des taux de réactions ont montré que les processus ne sont pas ici limités par le transfert des espèces jusqu’aux sites réactifs (même en présence d’un faible débit de 0.1 mL.h^{-1}) mais plutôt par les cinétiques de réactions (et surtout celle de la dissolution de l’olivine fournissant les cations divalents nécessaires aux carbonates).

Comme le taux de carbonatation, la composition chimique des carbonates est aussi dépendante du débit d’injection et/ou des chemins d’écoulements du fluide dans la roche

(Chap. IV). En effet, la magnésite n'a été observée que dans les zones de faible écoulement du fluide garantissant une dissolution efficace de l'olivine (donc un fort apport de Mg) avec des conditions locales de sursaturation cationique. En revanche, les carbonates riches en Fe et Ca peuvent plus facilement précipiter dans les zones de fort écoulement car leurs cinétiques de précipitation est plus rapide que la magnésite (Hänen et al., 2008; Pokrovsky and Schott, 2002; Saldi et al., 2012) et ces zones bénéficient d'un fort apport de calcium provenant du fluide injecté.

1.1.3. Contrôle des hétérogénéités structurales de la roche et du flux

De même que pour la réactivité du fluide et/ou son débit d'injection, les hétérogénéités structurales de la roche ainsi que le flux peuvent aussi contrôler les processus de carbonatation des olivines et donc l'évolution des chemins réactifs dans les aquifères ultrabasiques. En effet, les travaux réalisés au cours du Chapitre IV ont révélés une dissolution anisotrope de l'olivine (contrôlée par ses propriétés cristallographiques) et une croissance orientée des carbonates par rapport au flux du fluide.

La dissolution anisotrope de l'olivine est marquée par le développement de figures de corrosion limitées aux plans (010). Elle s'explique par la présence abondante d'oxygènes de type O₍₁₎ le long de ces plans ; atomes avec le plus fort potentiel électronégatif au sein du cristal d'olivine et donc la plus grande attractivité vis-à-vis des protons H⁺ lors de la dissolution de ce minéral (Awad et al., 2000). Les plans (010) sont aussi ceux avec la plus grande surface réactive au sein du cristal d'olivine ce qui facilite leurs interactions avec le fluide (Donnay and Harker, 1937).

La croissance orientée des carbonates (dolomite et magnésite) s'explique par le fait que ces minéraux ont besoin de conditions de sursaturation cationique pour nucléer, croître et se développer. Or, ces conditions sont favorisées perpendiculairement à la direction globale du flux dans la roche (c'est-à-dire là où le champ de vitesse du fluide tend vers zéro). Les

carbonates vont donc se former perpendiculairement à la direction globale d'injection du fluide dans la roche.

Ce qui est encore plus intéressant, c'est que ces résultats ont été acquis sur un agrégat d'olivine ayant une structure anisotrope (héritée de la préparation de l'échantillon avant l'expérience de percolation), représentative de celle retrouvée dans les périclites du manteau supérieur (comme les ophiolites d'Oman ; (Ben Isma I and Mainprice, 1998)) qui forment de bons réservoirs potentiels pour la séquestration minérale du CO₂. En effet, le pressage anisotrope et à température ambiante de la poudre d'olivine (avant le frittage) a orienté les axes [010] parallèlement à la contrainte principale (donc à la direction globale d'écoulement du fluide dans la roche) et a favorisé le développement d'un réseau de fractures le long des plans (100). Cela permet une extrapolation des résultats obtenus dans ce manuscrit vers des modèles numériques à plus grande échelle (en connaissant la structure d'un réservoir ultrabasique et les propriétés hydrodynamiques qui y sont associées) pour mieux prédire les processus de minéralisation *in situ* du CO₂ dans les aquifères naturels.

On peut donc supposer que la dissolution de l'olivine aura préférentiellement lieu le long des plans (010) qui forment une fabrique horizontale au sein des périclites du manteau supérieur. Puis les produits de dissolution de l'olivine (Si, Mg, Fe) seront préférentiellement évacués le long des plans de fractures (100) qui forment de grands chemins d'écoulements verticaux dans ces roches (Boudier et al., 2009). Les plans (100) et (001) de l'olivine, tous deux orientés parallèlement à la direction globale d'injection du fluide dans le réservoir, seront les sites préférentiels de croissance des carbonates dans l'aquifère ultrabasique (voir Figure 4.1).

Ce scénario suggère donc une « hiérarchisation » des processus de carbonatation dans les réservoirs ultrabasiques selon le flux, la géométrie du milieu poreux, l'anisotropie et l'hétérogénéité de la roche hôte. Les réactions de dissolution de l'olivine et de précipitation de carbonates ne se limitent pas les unes les autres dans les aquifères ultrabasiques puisqu'elles interviennent à des endroits différents selon les propriétés cristallographiques de la roche et l'écoulement du fluide dans le milieu poreux. Les carbonates ne se développent pas sur les

surfaces de dissolution de l'olivine et ne peuvent donc pas affecter son taux de dissolution au cours du temps. Au contraire, les processus de dissolution-précipitation « s'auto-entretiennent » mutuellement puisque c'est la consommation de protons H^+ sur les plans de dissolution (010) qui permet de libérer des cations divalents dans le fluide et de favoriser ensuite la précipitation de carbonates sur les plans (100) et (001) de ce même minéral.

1.2. Agrégat poly-minéral : les systèmes basaltiques

1.2.1. Effet de la réactivité du fluide

Comme pour les olivines, les expériences réalisées sur les basaltes de Staphafell montrent différents chemins réactifs en fonction de la réactivité du fluide c'est-à-dire de la pCO_2 injectée dans l'échantillon (voir Chapitre V).

La carbonatation des basaltes est relativement efficace en présence d'un fluide très réactif ($pCO_2 = 10$ MPa) et est associée à une forte dissolution des silicates initialement présents dans la roche (feldspaths, pyroxènes, olivine et verre basaltique). Cela est dû à la forte pCO_2 du fluide injecté qui libère une grande quantité de protons (servant à dissoudre les silicates) et d'ions HCO_3^- (utilisés dans la précipitation des carbonates). Les carbonates néoformés dans ces conditions sont principalement constitués de calcium (calcite), probablement pour les mêmes raisons que les olivines d'Hawaii et de San Carlos (voir la section 1.1.2 de ce Chapitre).

De même que les olivines, la carbonatation des basaltes est aussi dépendante des propriétés hydrodynamiques du milieu car les carbonates ont principalement été observés dans les petits pores de la roche, formant des zones de faible écoulement du fluide et favorisant des conditions locales de sursaturation cationique. Ces carbonates sont associés à la formation d'une saponite issue de la dissolution conjointe des feldspaths et des pyroxènes (voir Figure 5.2).

Dans les conditions de faible pCO₂ (~1 MPa), les interactions fluide-roche sont dominées par des processus d'hydratation menant à la formation (*i*) de microfilaments poreux à la surface des feldspaths altérés et (*ii*) d'argiles gonflantes (type vermiculite) à la place des pyroxènes dissous. Ces minéraux hydratés témoignent d'une diminution de la réactivité du fluide au cours de sa percolation dans les basaltes en accord avec les résultats obtenus sur les agrégats d'olivine (voir Chap. III et IV).

1.2.2. Séquence d'altération

Les roches basaltiques forment un assemblage complexe de plusieurs phases silicatées avec chacune sa propre vitesse et son propre degré d'altération. Les deux expériences réalisées au cours du Chapitre V ont montré l'existence d'une séquence d'altération au sein des basaltes caractérisée par: verre basaltique < olivine < feldspaths < pyroxènes < oxydes.

Cette séquence d'altération détermine l'évolution des chemins réactifs et la précipitation de minéraux secondaires dans les basaltes en fonction de la nature et de la quantité de cations libérés dans le fluide au cours du temps. Ainsi, si quelques carbonates ferromagnésiens peuvent précipiter dès les premiers stades d'altération du basalte (suite à la dissolution précoce de l'olivine), l'essentiel des carbonates précipitera durant la dissolution plus tardive des pyroxènes et aura une forte teneur en calcium. En effet, les carbonates identifiés ici dans les échantillons de basaltes sont de type calcite et localisés à proximité des pyroxènes dissous (Chap. V). La carbonatation des basaltes est donc principalement contrôlée par celle des pyroxènes présents dans la roche. Même si ces derniers ont un potentiel de carbonatation inférieur à d'autres silicates basiques comme l'olivine (1306-1404 Kg de CO₂ fixé par m³ de minéral pour les pyroxènes contre 1896-2014 Kg de CO₂ fixé par m³ de minéral pour les olivines, d'après Xu et al. (2004)), les pyroxènes ont toutefois deux avantages pour la minéralisation *in situ* du CO₂. Premièrement, ils sont abondants dans les basaltes (~30% de pyroxènes pour les basaltes de Stapafell). Deuxièmement, ils sont riches en cations divalents et plus particulièrement en calcium, ce qui est favorable à la précipitation de calcite dont la cinétique de précipitation est plus rapide que celle de la magnésite (voir Chap. V).

2. Effets en retour des réactions sur les propriétés réservoirs de la roche

Les trois séries d'expériences décrites dans ce manuscrit ont toutes été réalisées sur des bancs de percolation équipés de capteurs de pression différentiels permettant de mesurer les évolutions de perméabilité des échantillons au cours du temps. Ces expériences ont révélé une diminution de la perméabilité de la roche (de 2 à 3 ordres de grandeur au bout de quelques heures à quelques semaines d'injection) résultant de la précipitation de minéraux secondaires, elle-même contrôlée par les propriétés hydrodynamiques, chimiques et/ou minéralogiques du milieu (voir Chap. VI section 1).

Les calculs des bilans de masse réalisés sur les agrégats d'olivine ont permis de démontrer que la diminution de perméabilité n'est pas induite par la précipitation de carbonates (qui n'entraîne qu'une faible réduction de la porosité des échantillons de moins de 20% pour les olivines magmatiques d'Hawaii voire 10 % pour celles de San Carlos ; voir Chap. III et IV) mais par d'autres phases secondaires dans le système. Parmi ces phases, il y a (*i*) les microfilaments de silice issus de la dissolution de l'olivine en présence d'une forte pCO₂ de 10 MPa (Chap. III), (*ii*) les protoserpentines formées à partir de l'hydratation de l'olivine (avec un pH > 7.2 ; Chap. IV), ou encore (*iii*) les argiles gonflantes issues de l'hydratation des pyroxènes dans les basaltes de Stapafell avec une pCO₂ de 1 MPa (Chap. V). Ces minéraux secondaires ont tous des propriétés physiques qui conduisent à une réduction drastique de la perméabilité de la roche en diminuant le rayon hydraulique des pores. Ils forment des feuillets ou des filaments bien développés dans les pores des échantillons et généralement disposés perpendiculairement à la surface des silicates dissous (comme les protoserpentines formées à la surface des olivines dissoutes ; Chap. III et IV). Certains phases hydratées (comme les argiles gonflantes de type vermiculite) précipitent le long des chemins d'écoulement majeurs du fluide dans la roche ce qui réduit encore plus efficacement la perméabilité de l'échantillon au bout de quelques jours d'injection (Chap. V).

Ces résultats sont cohérents avec certains modèles thermodynamiques qui prévoient une diminution nette de la porosité des roches basiques et ultrabasiques lors de leurs interactions avec des fluides plus ou moins riches en CO₂ (Kelemen et al., 2011; Marini, 2006; Oelkers et al., 2008). Kelemen et al. (2011) prédisent ainsi une augmentation du volume global des périclites de 33 % lors de leur serpentinitisation jusqu'à près de 44 % lors de leur carbonatation. De même, Marini et al. (2006) ont simulé que 10 ans après l'injection de CO₂ dans un aquifère basaltique, le volume net de la roche peut augmenter de plus de 20 % suite à la précipitation de minéraux secondaires dans le système de type carbonates, argile et zéolite.

La formation de minéraux secondaires non carbonatés (phases riches en silice, argile et zéolite) peut donc compromettre le potentiel de stockage des aquifères basiques et ultrabasiques sur le long terme. Mais les résultats obtenus ici montrent que ces risques sont toutefois limités pour les réservoirs géologiques, car la formation de ces phases nécessite (*i*) une faible réactivité du fluide (Chap. III et V) et/ou (*ii*) des conditions de faible écoulement du fluide, c'est-à-dire contrôlées par la diffusion (Chap. III et IV). Cela signifie que ces phases se forment préférentiellement (*i*) dans des conditions chimiques situées loin du puits d'injection (plusieurs dizaines de mètres d'après les travaux de Bacon et al. (2014)) et/ou (*ii*) dans les chemins d'écoulements mineurs de la roche hôte. Elles n'auront donc que peu d'impacts sur la porosité et la perméabilité des aquifères, c'est-à-dire sur les propriétés de stockage et d'écoulement du fluide dans le réservoir. Elles n'affecteront pas non plus le taux de précipitation de carbonates dans le système car leur précipitation apparaîtra généralement après celle des carbonates dans les aquifères naturels *i.e.* une fois que le fluide injecté aura déjà bien réagi avec la roche hôte et/ou que sa pCO₂ aura fortement diminuée (<< 1 MPa).

Notons aussi que certains carbonates peuvent avoir des effets en retour négatifs sur les propriétés hydrodynamiques des aquifères ultrabasiques à long terme. Il s'agit des dolomites et des magnésites, respectivement formées le long des plans (100)_{ol} et (001)_{ol} de l'olivine ; tous deux orientés verticalement et donc parallèlement à la direction principale d'écoulement du fluide dans les périclites du manteau supérieur (voir Chap. IV). Au contraire, les plans de dissolution (010)_{ol} de l'olivine forment une fabrique horizontale au sein de ces roches. Ces

hétérogénéités structurales couplées aux réactions de carbonatation peuvent modifier les propriétés d'écoulements du fluide dans ces systèmes sur le long terme avec un colmatage préférentiel des conduits verticaux (précipitation de carbonates) et une ouverture progressive des chemins horizontaux (dissolution de l'olivine).

3. Rendement et pérennité des processus

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont montré une minéralisation efficace du CO₂ dans les roches basiques et ultrabasiques. Pour chaque mole d'olivine dissoute, deux moles de carbonates précipitent dans le système d'après les calculs du bilan de masse réalisés sur les olivines d'Hawaii (Chap. IV). Plus précisément, les deux séries d'expériences sur les systèmes monominéral (olivines de San Carlos et d'Hawaii) ont montré un taux de carbonatation de $0.34 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 0.5 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 0.1 \text{ MPa}$) et $3.17 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 0.5 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$) pour les olivines de San Carlos (Chap. III) et de $4.1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 0.1 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$) et $6.1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 1 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$) pour celles d'Hawaii (Chap. IV).

Si l'on compare les résultats entre les deux séries d'expériences, on observe un taux de carbonatation de 1.1 à 1.7 fois supérieur pour les olivines d'Hawaii par rapport à celles de San Carlos dans les mêmes conditions de pCO₂ (10 MPa) et avec une même gamme de débit d'injection (entre 0.1 et 1 mL.h⁻¹). Ces variations peuvent s'expliquer par des différences dans la minéralogie et/ou dans la composition chimique du fluide entre les deux séries d'expériences.

En ce qui concerne la minéralogie, les échantillons d'Hawaii ont deux différences notables avec ceux de San Carlos. Premièrement, ils contiennent une fraction de basalte (minéral très réactif vis-à-vis du CO₂ ; voir Chap. V) qui a pu se dissoudre facilement et favoriser ainsi une carbonatation plus efficace du CO₂ dans le système. Mais cette fraction est présente en trop faible quantité dans les échantillons d'Hawaii (<< 1 % de basalte) pour pouvoir expliquer les fortes variations exprimées dans les taux de carbonatation entre les deux séries d'expériences.

Deuxièmement, les olivines d'Hawaii sont plus riches en fer (Fo_{87}) que celles de San Carlos (Fo_{90}). Cette différence permet d'expliquer que les carbonates formés dans les agrégats d'Hawaii ont une forte teneur en fer (sidérite, ankérite) tandis que ceux présents dans les échantillons de San Carlos sont riches en magnésium (magnésite). Elle peut aussi être à l'origine d'un taux de carbonatation plus fort chez les olivines d'Hawaii que celles de San Carlos car les carbonates riches en fer ont une cinétique de précipitation plus rapide que ceux riches en magnésium (Pokrovsky and Schott, 2002; Saldi et al., 2012).

Outre la minéralogie, la composition du fluide initial peut aussi justifier une carbonatation plus efficace du CO_2 dans les échantillons d'Hawaii. En effet, les expériences sur les olivines d'Hawaii ont été réalisées avec une eau MilliQ présentant un fort déséquilibre chimique avec le système ultrabasique ; contrairement aux expériences sur les olivines de San Carlos (voir Chap. III et IV). Cela a engendré une plus forte dissolution de l'olivine dans les échantillons d'Hawaii que ceux de San Carlos: taux de dissolution de $2.04 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 0.5 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 0.1 \text{ MPa}$) à $6.39 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 0.5 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$) pour les olivines de San Carlos (Chap. III) ; et de $3.5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 0.1 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$) à $5.4 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($Q = 1 \text{ mL.h}^{-1}$; $p\text{CO}_2 = 10 \text{ MPa}$) pour celles d'Hawaii (Chap. IV). Davantage de cations divalents (de type Mg^{2+} , Fe^{2+}) ont donc pu être libérés dans le fluide pour les échantillons d'Hawaii (par rapport à ceux de San Carlos), ce qui a facilité la précipitation de carbonates dans ces échantillons. De plus, l'eau MilliQ injectée dans les agrégats ultrabasiques d'Hawaii a été préalablement enrichie avec du bicarbonate de sodium ($\text{NaHCO}_3 = 0.57 \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui permet de tamponner le pH du fluide dans des conditions neutres ($\text{pH} \sim 6.5$ malgré la forte $p\text{CO}_2$ de 10 MPa) et de favoriser ainsi la formation de carbonates dans le système (voir Chap. IV).

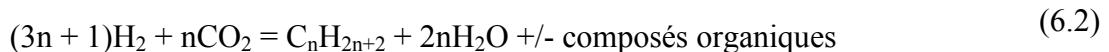
Au final, la carbonatation plus efficace du CO_2 dans les échantillons d'Hawaii (par rapport à ceux de San Carlos) s'explique par (*i*) une plus grande quantité de fer dans les olivines, (*ii*) une dissolution plus efficace de l'olivine (du fait d'un fluide injecté en fort déséquilibre chimique avec le système) et/ou (*iii*) l'utilisation de bicarbonate de sodium pour tamponner le pH de la solution vers des conditions neutres.

A l'échelle d'un puits d'injection, les taux de carbonatation cités précédemment correspondent à une minéralisation efficace du CO₂ de 90 (Q = 0.5 mL.h⁻¹; pCO₂ = 0.1 MPa) à 105 (Q = 0.5 mL.h⁻¹; pCO₂ = 10 MPa) Mtonnes de CO₂ par Km³ d'olivines et par an pour San Carlos ; et de 120 (Q = 0.1 mL.h⁻¹; pCO₂ = 10 MPa) à 345 (Q = 1 mL.h⁻¹; pCO₂ = 10 MPa) Mtonnes de CO₂ par Km³ d'olivines et par an pour Hawaii. Ces taux de carbonatation sont donc suffisamment efficaces pour couvrir les émissions de CO₂ de certaines industries comme la centrale géothermique d'Hellisheidi en Islande (~40 000 tonnes de CO₂ par an ; (Alfredsson et al., 2013)).

Néanmoins, ces taux de carbonatation restent inférieurs à ceux traditionnellement publiés dans la littérature pour des mêmes conditions de température, pCO₂ et pH (entre 10⁻⁷ et 10⁻⁴ s⁻¹ d'après Kelemen et al. (2011)). Ces variations sont vraisemblablement dues à des conditions physico-chimiques différentes entre les expériences traditionnellement menées en réacteurs fermés (c'est-à-dire dans un milieu clos, statique et dominé par le fluide) et celles réalisées sur nos bancs de percolation et dont les conditions sont plus proches du milieu naturel (transport de fluides dans un système ouvert et dominé par la roche).

En ce qui concerne les basaltes, il n'a pas été possible de calculer leur taux de carbonatation via la méthode des bilans de masses (comme cela a été fait pour les expériences sur les olivines d'Hawaii et de San Carlos), car ils forment un assemblage trop complexe de plusieurs phases minérales silicatées. En revanche, la présence abondante de grains de calcite retrouvés dans l'agrégat de basalte percolé par un fluide riche en CO₂ (pCO₂ ~10 MPa) témoigne d'un bon potentiel de carbonatation du CO₂ dans ces systèmes basiques (voir Chapitre V). Ce fort potentiel de carbonatation (tout comme celui des olivines d'Hawaii et de San Carlos) n'est pas seulement limité à la taille des échantillons. En effet, tous les fluides collectés en sortie d'échantillons au cours de 3 séries d'expériences se sont révélés être sursaturés vis-à-vis des carbonates d'après les modèles numériques réalisés sous PhreeqC (Parkhurst and Appelo, 1999; Parkhurst and Appelo, 2013). Cela signifie qu'ils seraient encore capables de précipiter des carbonates s'ils continuaient de percoler ces systèmes basiques et ultrabasiques.

Enfin, il est à noter un potentiel supplémentaire des olivines pour fixer le CO₂ sous une autre phase minérale que les carbonates. Toutes les expériences réalisées sur les olivines de San Carlos ont révélé une précipitation abondante de grains de carbone amorphe en entrée d'échantillons (et surtout dans ceux percolés par une faible pCO₂ de 0.1-1MPa ; voir Chap. III). Ces processus sont intéressants car ils suggèrent une production éventuelle de composés carbonés comme le méthane (CH₄) avant que le carbone réduit ne soit minéralisé sous forme de grains dans les pores de la roche. Ce sont des processus dits de Fischer-Tropsch (Berndt et al., 1996), basés sur la réduction de CO₂ en composés carbonés en présence d'hydrogène (qui lui est formé à partir de la dissociation de l'eau – voir réaction 6.1).



Ces données ouvrent de nouvelles perspectives pour l'étude de la minéralisation *in situ* du CO₂ dans les aquifères (ultra-)basiques avec la production de nouveaux composés chimiques (de type hydrogène ou méthane) attractifs d'un point de vue économique et énergétique afin de compenser une partie des coûts engendrés par l'injection de CO₂ dans ces systèmes.

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS

ET PERSPECTIVES

Ces travaux ont montré le fort potentiel des roches basiques et ultrabasiques pour piéger durablement le CO₂ et limiter ses rejets vers l'atmosphère. En effet, les taux de carbonatation obtenus au cours de cette thèse s'avèrent être suffisamment efficaces pour réduire les émissions de CO₂ de certaines industries comme la centrale géothermique d'Hellisheidi (Islande).

Les trois séries d'expériences réalisées sur des échantillons (ultra-)basiques ont confirmé que les processus de carbonatation sont contrôlés par une série de paramètres physico-chimiques comme la pression partielle de CO₂, la surface réactive des silicates (potentiellement limitée par la précipitation de phases secondaires riches en silice) et la minéralogie de la roche ; en accord avec les données déjà publiées dans la littérature.

Mais ces travaux ont aussi révélé que la carbonatation *in situ* du CO₂ dépend de paramètres supplémentaires tels que le rapport fluide/roche dans le système, le transport du fluide, les propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, les hétérogénéités structurales de la roche et les variations locales de la composition chimique du fluide au cours de sa percolation dans le système. Jusqu'à présent, ces nouveaux paramètres n'étaient pas pris en compte dans les expériences de carbonatation traditionnellement menées en réacteurs fermés. Et pourtant, les trois séries d'expériences réalisées ici montrent qu'ils pourront jouer des rôles clefs sur la minéralisation *in situ* du CO₂ dans les aquifères (ultra-)basiques naturels.

Les résultats présentés dans ce manuscrit montrent aussi que les réactions de carbonatation et d'hydratation, qui aboutissent à la précipitation de minéraux secondaires dans le système, peuvent contrôler en retour les propriétés réservoirs de la roche hôte (porosité, perméabilité). Mais les minéraux secondaires responsables de ces effets se forment généralement dans des conditions chimiques et/ou hydrodynamiques éloignées de la zone d'injection du fluide.

Afin de mieux prédire et simuler le devenir du CO₂ injecté dans les aquifères (ultra-)basiques naturels, les modèles numériques devront donc intégrer de nouveaux paramètres comme (*i*) l'évolution des chemins réactifs en fonction de la distance au puits d'injection, des

hétérogénéités locales et/ou des propriétés hydrodynamiques du milieu et (*ii*) les possibles effets en retour des réactions sur la porosité et la perméabilité du réservoir.

Même si ces travaux de thèse ont permis de mieux comprendre les mécanismes *in situ* d'hydratation et de carbonatation des roches basiques et ultra-basiques, quelques points sombres demeurent en ce qui concerne ces processus (notamment les effets d'une pCO₂ intermédiaire entre 1 et 10 MPa ou encore de très forts débits d'injection sur les réactions). Des expériences et des analyses supplémentaires sont donc nécessaires pour éclaircir les points sombres soulevés au cours de ces travaux de thèse.

Parmi les pistes possibles, il serait intéressant de réaliser de nouvelles séries d'expériences sur des systèmes simples (agrégats d'olivine), dans des conditions similaires à celles de San Carlos, mais à des pCO₂ intermédiaires entre 1 et 10 MPa. Cela permettrait d'avoir une idée plus précise de l'évolution des chemins réactifs dans les réservoirs naturels en fonction de la distance au puits d'injection.

Une piste d'étude intéressante serait aussi de mieux caractériser les processus d'oxydo-réduction dans ces systèmes au cours des interactions fluide-roche. Il faudrait notamment étudier plus en détail la structure électronique des métaux présents dans les roches basiques et ultrabasiques (comme le fer ou le manganèse) et son impact sur la formation de carbone réduit dans le système. Mieux comprendre ces mécanismes est un enjeu essentiel pour la séquestration minérale du CO₂ dans les aquifères (ultra-)basiques, car cela représente un potentiel supplémentaire de stockage du CO₂ (sous forme minérale) mais cela suggère aussi une production d'éléments volatils intéressants d'un point de vue économique et énergétique. Dans ce contexte, d'autres expériences de percolation réactive doivent être menées, dans les mêmes conditions que l'étude sur les olivines de San Carlos, en mesurant les gaz produits lors des réactions chimiques par spectrométrie Raman ou chromatographie en phase gazeuse.

Une autre série d'expériences toute aussi intéressante serait d'étudier les mécanismes de carbonatation de l'olivine avec une gamme de débit plus large que celle d'Hawaii (0.1-1

mL.h^{-1}) pour mieux comprendre le rôle des propriétés hydrodynamiques du milieu sur les réactions chimiques dans le système. Ces expériences pourraient être réalisées dans les mêmes conditions que pour les olivines d’Hawaii mais avec des débits d’injection 100 à 1000 fois plus grands (en utilisant des échantillons fracturés ou des poudres compactées). Cela permettrait de caractériser les interactions fluide-roche dans les chemins d’écoulement majeurs des aquifères pour notamment voir si la précipitation de minéraux secondaires (carbonates, protoserpentine) reste possible dans de telles conditions.

Des travaux supplémentaires pourraient aussi être menés sur des échantillons naturels de péridotites carbonatées (collectés en Oman par exemple) pour continuer d’étudier les réactions de carbonatation et d’hydratation à l’échelle atomique et nanométrique (via des analyses EBSD-FIB, MET et/ou de nanotomographie). Cela permettrait de mieux caractériser l’effet des hétérogénéités locales du milieu poreux sur les réactions d’interactions fluide-roche mais aussi de comparer nos résultats expérimentaux aux systèmes naturels.

Enfin, développer des expériences sur les basaltes permettrait de mieux comprendre les conditions de minéralisation *in situ* du CO₂ dans ces systèmes complexes. La première série d’expériences conduite ici a montré que la carbonatation des basaltes dépend des mêmes paramètres que l’olivine (pCO₂, propriétés hydrodynamiques du milieu poreux). A présent, il serait intéressant d’étudier l’effet du débit d’injection et des hétérogénéités locales de la roche sur les réactions de carbonatation et d’hydratation dans ces systèmes complexes. Mais pour mieux comprendre le rôle de chaque phase silicatée dans la carbonatation des basaltes, ces nouvelles expériences devraient être réalisées sur des poudres compactées monominérales de feldspaths, de pyroxènes et de verre basaltique.

Annexes

1. Tableaux

1.1. Olivines de San Carlos

Annexe A1: Composition chimique globale des olivines de San Carlos

Elements	Initial composition	Standard (valeurs mesurées)	Standard (Valeurs certifiées)
SiO ₂ (wt. %)	40.69	47.71	47.77
TiO ₂	0.01	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	0.03	15.21	15.35
Fe ₂ O ₃	10.32	11.54	11.26
MnO	0.13	0.18	0.17
MgO	48.82	9.30	9.68
CaO	0.10	13.58	13.24
Na ₂ O	< 0.01	1.74	1.75
K ₂ O	< 0.01	n.d.	n.d.
NiO	0.34	0.002	0.002*
Cr ₂ O ₃	0.05	0.01	0.01*
Total	100.49		
LOI	-0.75		
CO ₂ (wt. %)	< 0.05		
H ₂ O	0.04		

n.d.: non déterminé

* Valeurs certifiées avec le standard international GSD-11.

Les autres valeurs étant certifiées avec le standard international BIR-1.

Annexe A2: Composition chimique des minéraux initiaux et des produits de réactions

Echantillon	CO2_0 - Section polie Analyses du 5/07/2012		CO2_1 - Section polie Analyses du 5/07/2012			CO2_2 - Section polie Analyses du 17/05/2013		CO2_3 - Section polie Analyses du 17/05/2013	
	Elements (wt.%)	Olivine 3	Olivine 2	Proto-srp. 2	Calcite 1	Siderite 1	Calcite 2	Siderite 2	Magnesite 14
n									
SiO ₂		40.71 ± 0.91	41.25 ± 0.16	42.79 ± 1.25	5.71	5.64	5.37 ± 1.97	0.21 ± 0.20	0.25 ± 0.11
TiO ₂		< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.07	0.08	< 0.05	< 0.05	< 0.04
Al ₂ O ₃		< 0.08	< 0.08	0.10 ± 0.03	0.16	0.23	0.26 ± 0.15	0.19 ± 0.02	< 0.09
FeO		9.64 ± 0.94	8.91 ± 0.76	7.26 ± 1.68	0.73	66.81	1.45 ± 0.64	69.40 ± 2.50	1.74 ± 1.62
MnO		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.27 ± 0.00	0.29 ± 0.38
MgO		49.08 ± 0.77	49.20 ± 0.74	36.18 ± 1.46	1.45	0.87	1.03 ± 0.32	1.72 ± 0.06	42.61 ± 1.82
CaO		0.05 ± 0.08	0.08 ± 0.00	< 0.01	44.06	0.61	44.53 ± 3.64	0.11 ± 0.01	4.60 ± 1.52
Na ₂ O		< 0.08	< 0.08	< 0.07	0.20	0.19	0.09 ± 0.02	< 0.12	< 0.06
K ₂ O		n.a.	n.a.	n.a.	0.06	n.a.	n.a.	0.06 ± 0.00	< 0.03
NiO		0.29 ± 0.04	0.36 ± 0.05	0.27 ± 0.07	0.09	0.13	0.07 ± 0.04	0.05 ± 0.02	0.10 ± 0.05
Cr ₂ O ₃		< 0.11	< 0.11	< 0.10	< 0.11	< 0.09	< 0.11	< 0.09	< 0.10
Total		99.77	99.79	86.60	52.52	74.57	52.79 0.40	72.01	49.60
CO ₂					47.48*	25.43*	47.21*	27.99*	50.40*
H ₂ O				13.40*					

* CO₂ et H₂O calculés en assumant que le total est 100 wt. %

Annexe A3: Propriétés pétrophysiques des échantillons fabriqués pour les expériences sur les olivines de San Carlos

Echantillon	SC_1	SC_2	SC_3	SC_4*	SC_5	SC_6	SC_7*	SC_8*	SC_9	SC_10*
Masse initiale (g)	1.69	0.77	1.37	1.46	1.23	1.60	1.45	1.71	2.02	1.72
Porosité initiale (%)	5.46	22.33	8.87	10.57	11.75	9.39	10.36	11.30	11.42	10.96
Permeabilité initiale (10^{-15} m^2)	-	-	-	4.5	-	-	3.3	1.5	-	1.9
Susceptibilité magnétique initiale ($10^{-8} \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$)	16.9	21.65	17.4	19.2	15.3	18.1	18.2	17.6	16.8	16.9
Nom de l'échantillon dans l'expérience	-	-	-	CO2_3	-	-	CO2_4	CO2_2	-	CO2_1
Expérience	-	-	-	3	-	-	4	2	-	1
Masse finale (g)	-	-	-	1.48	-	-	1.49	1.73	-	1.74
Perméabilité finale (10^{-15} m^2)	-	-	-	0.05	-	-	1	0.02	-	0.005
Susceptibilité magnétique finale ($10^{-8} \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$)	-	-	-	21.8	-	-	18.4	17.4	-	16.9

* Echantillons utilisés dans les expériences de percolation réactive

Annexe A4: Conditions expérimentales

Echantillon	CO2_1	CO2_2	CO2_3	CO2_4
Expérience	1	2	3	4
Durée (jours)	3.87	6.52	13.89	32.31
Banc utilisé	ICARE 3	ICARE 3	ICARE 3	ICARE 3
Température (°C)	185	185	185	185
pCO2 (MPa)	0.1	1	10	5
P totale (MPa)	25	25	20	20
pH calculé	4.48	3.85	3.37	3.57
Composition du fluide injecté (mol.L ⁻¹)	Eau Volvic®	Eau Volvic®	Eau Volvic®	Eau Volvic®
Débit d'injection Q (mL.h ⁻¹)	0.5	0.5	0.5	0.5

Annexe A5: Analyses ICP-MS. Composition du fluide injecté et des fluides prélevés en sortie d'échantillons

ICPMS	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
	Limite de détection		0.815	0.001	0.0003	0.001	1E-04	0.005	0.012	0.002	0.003	0.003	0.001	0.001	0.054	0.006	0.011	0.057	0.427
	SLRS-5 exp. 1		1.98	0.048	0.0009	2.35	0.004	0.09	10.34	5.47	0.80	0.02	0.03	0.30	0.19	0.04	0.38	14.98	0.37
	SLRS-5 exp. 2		1.95	0.048	0.0015	2.64	0.004	0.10	9.75	5.27	0.89	0.01	0.03	0.34	0.21	0.05	0.24	16.05	0.18
	SLRS-5 exp. 3		1.94	0.051	0.0023	2.80	0.004	0.11	10.59	5.61	1.00	0.01	0.04	0.37	0.39	0.05	0.49	17.87	3.61
	SLRS-5 exp. 4		1.87	0.050	0.0020	2.59	0.004	0.10	9.68	5.49	0.88	0.01	0.05	0.36	0.26	0.06	0.50	18.22	1.27
	SLRS-5 (standard)		1.92	0.049	0.0019	2.52	0.004	0.09	10.32	5.46	0.86	0.01	0.28	0.34	0.22	0.06	0.48	17.50	0.99
Exp.	Eau Volvic (fluide inj.)		14.95	0.002	0.0011	8.73	0.034	0.01	12.10	12.80	6.77	0.19	0.24	4.66	0.65	0.29	41.79	4.75	95.49
1	-0.13	3.2	15.07	< l.d.	< l.d.	7.75	0.035	< l.d.	12.00	12.77	6.07	0.21	0.18	3.65	0.15	< l.d.	0.04	< l.d.	< l.d.
avr.-12	0.00	3.2	5.60	0.031	< l.d.	5.36	0.036	0.01	8.87	11.10	4.74	0.11	0.14	8.55	1.35	0.99	189.3	24.19	55.55
	1.07	3.2	43.70	0.071	0.0002	13.47	0.04	0.17	12.64	16.11	6.17	1.23	0.52	0.38	9.35	1.35	117.1	30.87	77.14
	1.34	3.2	42.69	0.051	0.0001	13.83	0.04	0.20	11.83	15.21	5.89	0.83	0.52	0.31	6.39	1.53	79.53	20.79	79.02
	1.61	3.2	47.29	0.048	0.0001	15.61	0.04	0.33	12.60	16.78	6.52	0.75	0.58	0.24	4.71	1.68	71.66	18.50	92.69
	1.87	3.2	48.34	0.032	0.0001	14.44	0.04	0.30	10.96	15.79	5.93	0.58	0.61	0.22	3.70	1.31	58.07	14.08	66.93
	2.14	3.2	48.04	0.025	0.0001	13.70	0.03	0.33	10.20	14.50	5.63	0.44	0.61	0.17	2.97	1.14	51.33	10.16	71.73
	2.41	3.2	50.88	0.021	0.0001	14.47	0.03	0.44	10.76	14.93	5.85	0.37	0.67	0.16	3.27	1.24	50.25	8.88	77.28
	2.68	3.2	61.39	0.017	0.0002	15.19	0.03	0.57	11.39	16.35	6.51	0.39	0.78	0.15	3.44	1.25	58.90	9.20	84.16
	2.94	3.2	54.93	0.014	0.0001	13.96	0.03	0.61	10.28	13.88	5.41	0.30	0.70	0.11	2.97	1.02	46.72	7.90	72.02
	3.20	3.1	60.42	0.013	0.0001	14.54	0.03	0.65	10.77	15.02	5.73	0.30	0.76	0.11	3.30	1.05	48.39	6.55	79.78
	3.47	3.2	58.32	0.012	0.0001	14.20	0.03	0.58	10.57	14.12	5.50	0.25	0.73	0.13	3.10	1.01	46.39	5.73	82.85
	3.74	3.2	62.04	0.011	0.0001	14.78	0.03	0.70	10.81	14.58	5.58	0.26	0.75	0.11	3.17	1.02	45.94	5.02	80.52
2	-0.13	3.2	14.85	0.001	0.0020	8.58	0.0002	< l.d.	11.31	11.90	6.92	0.18	0.23	4.17	0.17	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.
avr.-12	0.00	3.2	17.71	0.022	< l.d.	7.81	0.09	0.08	11.15	18.75	7.69	0.12	0.31	0.87	1.10	1.04	880.3	4.02	111.6
	0.27	3.2	106.6	0.005	< l.d.	11.44	0.02	0.08	10.18	16.07	8.59	0.13	1.78	0.36	4.69	1.22	724.8	8.50	105.4
	0.53	3.2	153.6	0.006	< l.d.	15.71	0.03	0.28	12.16	14.64	7.67	0.11	2.34	0.46	4.30	0.89	317.0	12.08	163.8
	0.80	3.2	137.7	0.003	< l.d.	17.15	0.03	0.25	11.10	13.91	7.02	0.08	1.99	0.25	2.97	0.70	156.1	5.73	135.8
	1.06	3.2	129.5	0.002	< l.d.	18.60	0.03	0.24	10.67	13.72	6.73	0.06	1.80	0.19	2.15	0.63	107.7	3.76	116.0
	1.34	3.3	126.8	0.002	< l.d.	19.98	0.03	0.21	10.62	13.69	6.66	0.05	1.71	0.17	1.78	0.57	81.32	2.55	96.27
	1.61	3.2	120.6	0.002	< l.d.	21.07	0.02	0.26	10.17	13.16	6.36	0.04	1.59	0.13	1.49	0.54	66.84	2.32	86.43
	1.87	3.2	124.0	0.002	< l.d.	22.29	0.03	0.26	10.25	13.85	6.44	0.04	1.61	0.12	1.49	0.54	62.62	1.97	90.18
	2.14	3.2	133.1	0.004	< l.d.	25.03	0.03	0.31	10.87	14.97	6.89	0.03	1.66	0.12	1.63	0.60	62.69	1.69	99.64
	2.40	3.2	163.1	0.002	< l.d.	24.28	0.03	0.23	10.19	14.70	6.53	0.02	2.01	0.13	1.72	0.55	56.52	2.08	91.74
	2.67	3.2	176.7	0.002	< l.d.	24.35	0.04	0.26	10.01	14.67	6.38	0.02	2.08	0.12	1.70	0.55	53.65	2.25	95.32

Tableau Annexes A5

San Carlos

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
2 suite	2.93	3.2	185.5	0.002	< l.d.	24.40	0.05	0.27	9.92	14.79	6.37	0.02	2.14	0.12	1.56	0.53	49.13	2.19	83.90
	3.20	3.2	193.4	0.002	< l.d.	24.71	0.05	0.35	9.74	15.03	6.33	0.02	2.12	0.11	1.78	0.53	48.99	1.89	90.75
	3.47	3.2	194.3	0.002	< l.d.	24.21	0.05	0.30	9.56	14.86	6.24	0.02	1.93	0.10	1.40	0.49	44.75	1.35	88.53
	3.74	3.3	190.1	0.002	< l.d.	23.97	0.06	0.28	9.32	14.54	6.07	0.01	1.83	0.09	1.25	0.46	41.67	1.31	76.05
	4.01	3.2	192.5	0.002	< l.d.	24.12	0.06	0.29	9.40	14.80	6.13	0.01	1.78	0.08	1.23	0.47	42.25	1.13	87.97
	4.54	6.4	176.4	0.002	< l.d.	23.94	0.06	0.27	9.12	14.53	5.95	0.01	1.72	0.08	1.14	0.46	39.71	1.05	77.37
	4.80	3.2	186.5	0.001	< l.d.	24.05	0.06	0.39	9.10	14.06	5.89	0.01	1.65	0.08	1.44	0.44	38.62	0.98	67.22
	5.07	3.2	182.5	0.003	< l.d.	24.95	0.06	0.47	9.25	14.28	6.06	0.01	1.67	0.08	1.80	0.50	43.16	1.68	69.40
	5.60	6.4	211.6	0.002	< l.d.	25.17	0.07	0.47	9.44	14.27	6.13	0.01	1.86	0.08	1.52	0.46	41.52	1.14	58.70
	5.87	3.2	178.1	0.002	< l.d.	25.10	0.07	0.51	9.40	14.01	6.06	0.02	1.59	0.08	1.79	0.46	40.21	1.08	49.20
6.14	3.3	260.7	0.002	< l.d.	25.67	0.07	0.49	9.62	13.99	6.26	0.02	2.35	0.07	1.87	0.52	40.72	1.41	45.18	
	6.41	3.2	227.3	0.002	< l.d.	24.98	0.07	0.47	9.58	13.58	6.09	0.01	1.98	0.07	1.58	0.46	39.81	0.87	42.44
3 nov.-12	-0.13	3.2	15.1	0.003	< l.d.	8.6	< l.d.	0.01	12.6	12.9	6.9	0.17	0.24	5.27	0.2	0.01	0.5	1.7	8.8
	0.00	3.2	19.2	0.002	0.0010	10.7	0.09	0.05	12.8	13.7	18.5	0.25	0.28	1.83	2.1	1.5	748.3	240.7	218.2
	0.53	6.4	55.4	0.007	0.0004	42.7	0.10	0.25	7.4	9.4	4.9	0.07	0.78	6.61	11.9	24.6	1691	344.6	533.7
	0.80	3.2	62.9	0.004	0.0004	46.1	0.03	0.03	7.1	9.7	5.1	0.05	0.91	9.03	15.7	14.3	1112	328.4	162.9
	1.06	3.2	75.4	0.003	0.0006	52.6	0.02	0.02	8.4	11.2	5.8	0.05	1.02	8.73	23.3	10.3	899.3	289.7	132.8
	1.60	6.4	81.1	0.004	0.0004	55.0	0.02	0.02	9.8	13.1	7.1	0.05	1.11	7.18	12.9	7.3	736.7	220.4	115.3
	1.86	3.1	82.3	0.004	0.0006	56.8	0.03	0.02	10.5	13.8	7.6	0.03	1.09	5.76	6.3	6.6	768.8	159.1	96.7
	2.39	6.4	83.4	0.005	0.0005	60.2	0.03	0.02	9.7	14.2	8.3	0.03	1.14	4.84	5.1	5.9	662.5	147.5	111.8
	2.67	3.3	86.6	0.004	0.0004	63.6	0.03	0.02	9.0	13.2	7.3	0.02	1.12	4.21	3.9	5.4	620.7	135.3	105.3
	2.93	3.1	87.1	0.003	0.0004	64.1	0.03	0.02	8.5	12.8	7.1	0.02	1.19	3.75	3.1	5.2	568.6	135.6	100.5
	3.47	6.5	79.5	0.003	< l.d.	58.6	0.03	0.03	8.3	12.5	6.8	0.01	1.05	2.43	2.8	3.9	452.4	275.8	94.1
	4.00	6.3	79.1	0.002	< l.d.	55.0	0.03	0.08	7.8	12.0	6.6	0.02	1.00	0.78	2.4	3.3	377.6	125.3	82.8
	4.80	9.6	77.7	0.002	0.0005	50.6	0.03	0.19	7.4	11.8	6.5	0.02	1.01	0.47	2.1	3.4	365.7	52.6	78.3
	5.60	9.6	77.3	0.006	0.0005	40.2	0.03	0.10	4.7	11.5	6.6	0.04	1.01	4.70	11.3	4.7	582.3	158.1	98.2
	5.87	3.2	87.9	0.009	0.0006	38.3	0.02	0.04	4.0	10.9	10.4	0.09	1.08	3.90	40.6	3.6	510.5	111.8	73.0
	6.13	3.1	92.0	0.004	< l.d.	39.5	0.02	0.02	4.0	11.1	9.3	0.07	1.10	3.58	46.9	3.6	533.8	113.8	69.3
	6.40	3.2	90.0	0.003	0.0006	36.9	0.02	0.01	4.3	11.1	10.8	0.09	1.02	3.79	68.5	2.8	445.5	105.8	70.2
	6.67	3.2	98.1	0.004	0.0009	36.8	0.02	0.01	4.1	11.4	20.2	0.20	1.13	3.81	63.1	2.7	446.4	119.5	72.4
	6.93	3.1	97.2	0.004	0.0005	38.7	0.02	0.01	4.0	11.4	13.5	0.11	1.05	3.50	79.3	2.6	462.8	108.3	67.1
	7.47	6.4	100.7	0.002	0.0006	39.2	0.02	0.01	4.0	11.2	6.3	0.03	1.07	3.48	89.9	2.5	447.2	103.9	64.9

Tableau Annexes A5
San Carlos

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
3 suite	8.01	6.5	106.1	0.007	0.0008	40.0	0.02	0.02	4.3	11.7	9.1	0.06	1.06	3.48	82.0	2.1	405.4	96.2	61.1
	8.54	6.4	100.5	0.008	0.0010	38.7	0.02	0.02	4.0	11.0	8.4	0.05	1.00	2.99	96.2	1.7	343.2	77.2	57.3
	9.07	6.4	97.6	0.006	0.0007	42.9	0.02	0.01	4.2	10.9	7.7	0.04	0.94	2.67	82.7	1.7	375.7	71.9	54.7
	9.60	6.4	96.1	0.003	0.0006	48.7	0.02	0.01	4.5	11.5	10.8	0.07	0.93	2.46	53.8	1.5	381.8	62.0	50.0
	9.87	3.2	95.8	0.002	0.0006	46.5	0.01	0.01	4.3	11.7	21.6	0.18	0.91	2.30	42.1	1.3	344.9	50.4	48.4
	10.40	6.4	95.1	0.002	0.0007	47.7	0.02	0.01	4.3	11.4	11.9	0.08	0.90	2.16	25.3	1.2	349.5	50.5	47.4
	10.67	3.2	95.4	0.004	0.0005	48.0	0.02	0.01	4.6	12.5	32.0	0.27	0.90	2.02	18.2	1.1	339.1	42.2	48.7
	10.94	3.2	91.1	0.003	0.0006	45.5	0.02	0.01	4.3	11.2	15.6	0.12	0.85	1.86	15.5	1.0	305.7	39.8	46.9
	11.47	6.4	94.9	0.002	0.0004	47.3	0.02	0.01	4.2	11.3	9.5	0.06	0.88	1.90	14.7	1.0	327.8	40.6	49.1
	11.74	3.3	87.1	0.002	0.0005	43.9	0.01	0.01	3.9	10.8	14.8	0.10	0.82	1.68	15.6	1.0	341.9	32.1	45.0
	12.01	3.2	85.8	0.007	0.0006	42.6	0.01	0.01	3.8	10.6	16.3	0.13	0.79	1.53	16.5	1.0	352.6	34.4	49.5
	12.81	9.5	89.4	0.006	0.0008	44.3	0.02	0.01	4.0	10.6	6.2	0.03	0.81	1.58	15.1	1.0	379.6	40.3	51.4
	13.60	9.5	91.7	0.002	0.0005	44.8	0.02	0.01	4.3	11.1	14.3	0.10	0.84	1.54	14.2	0.9	376.4	38.8	50.7
	13.87	3.2	86.8	0.002	0.0006	41.8	0.01	0.01	3.7	10.3	8.7	0.05	0.75	1.43	14.1	0.9	383.2	32.3	48.5
4 nov.-12	0.00	3.2	16.6	0.004	0.0003	9.2	0.12	2.85	12.9	12.6	6.7	0.03	0.23	0.03	0.9	12.6	1398	4.5	113.9
	0.25	3.1	40.0	0.001	0.0002	16.0	0.02	0.07	10.0	11.1	5.3	0.05	0.74	0.34	0.9	0.2	35.1	10.0	123.7
	0.53	3.4	43.5	0.002	0.0002	21.9	0.03	0.09	11.4	12.7	6.6	0.04	0.77	0.25	0.8	0.2	39.6	12.6	56.4
	0.80	3.2	42.9	0.002	0.0002	23.2	0.03	0.09	11.6	12.7	6.6	0.03	0.76	0.23	0.8	0.2	38.3	11.1	49.5
	1.06	3.2	46.3	0.001	0.0002	21.9	0.03	0.12	10.6	12.5	6.3	0.04	0.81	0.26	1.0	0.2	36.6	6.0	2325
	1.33	3.2	41.7	0.001	< l.d.	24.0	0.03	0.10	11.1	12.7	6.4	0.03	0.71	0.22	0.8	0.3	39.2	5.9	672.2
	1.60	3.3	42.7	0.001	< l.d.	28.2	0.03	0.17	11.0	12.3	6.4	0.03	0.73	0.21	0.8	0.3	40.1	5.3	187.3
	1.86	3.1	45.7	0.001	0.0001	34.5	0.04	0.22	10.1	12.2	6.3	0.03	0.75	0.19	0.8	0.3	47.7	4.9	89.4
	2.13	3.3	50.2	0.001	0.0001	41.3	0.04	0.30	9.7	12.3	6.4	0.03	0.90	0.18	0.9	0.4	61.9	5.3	59.3
	2.79	7.9	55.7	0.001	0.0002	43.1	0.04	0.50	8.4	12.5	6.2	0.04	1.00	0.20	1.3	0.5	104.8	4.7	57.9
	3.04	3.0	50.5	0.001	0.0002	30.1	0.03	0.40	7.7	12.3	5.9	0.04	0.90	0.17	1.3	0.5	115.8	3.6	54.2
	3.31	3.3	42.0	0.001	< l.d.	21.0	0.03	0.46	8.6	12.0	5.8	0.04	0.76	0.17	1.3	0.5	88.2	2.3	49.9
	3.58	3.2	42.0	0.003	0.0002	18.4	0.02	0.40	8.9	12.5	5.8	0.03	0.78	0.15	1.2	0.6	81.0	2.6	41.8
	3.85	3.3	41.5	0.001	0.0002	17.9	0.02	0.36	8.9	12.5	5.8	0.03	0.75	0.14	1.2	0.7	74.5	2.2	47.6
	4.10	3.0	40.7	0.001	0.0002	17.9	0.02	0.35	8.9	12.4	5.7	0.02	0.71	0.12	1.0	0.8	72.2	2.2	58.3
	4.38	3.3	41.5	0.002	0.0002	18.9	0.02	0.31	9.3	12.6	5.9	0.02	0.71	0.12	0.9	0.8	65.9	3.1	47.0
	4.65	3.3	41.6	0.002	0.0002	20.2	0.02	0.33	9.0	12.3	5.7	0.02	0.73	0.11	0.9	0.9	65.6	1.6	38.0
	4.91	3.0	44.2	0.002	0.0002	23.4	0.02	0.36	8.3	12.2	5.6	0.01	0.73	0.12	0.9	1.2	74.4	1.5	41.2

Tableau Annexes A5
San Carlos

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
4	5.18	3.3	41.9	0.008	0.0001	24.9	0.02	0.36	6.8	10.6	4.9	0.03	0.68	0.12	0.8	1.3	83.0	4.8	38.0
suite	5.44	3.0	51.8	0.001	0.0002	32.0	0.03	0.49	7.3	12.1	5.5	0.03	0.82	0.12	1.1	1.8	118.2	1.3	37.9
	5.71	3.3	53.6	0.001	< l.d.	34.3	0.03	0.46	7.0	12.0	5.5	0.03	0.85	0.11	1.0	2.3	151.8	1.0	41.8
	6.22	6.1	49.9	0.002	0.0001	25.3	0.03	0.57	6.9	12.0	5.2	0.03	0.76	0.12	1.4	2.6	170.2	1.0	47.2
	6.50	3.3	43.6	0.001	0.0001	17.9	0.02	0.56	7.5	12.1	5.1	0.03	0.66	0.13	1.4	2.6	134.6	0.7	46.4
	6.75	3.0	39.4	0.002	0.0001	15.6	0.02	0.41	7.5	11.4	4.8	0.02	0.63	0.11	1.1	2.5	107.7	0.5	47.2
	7.03	3.4	39.8	0.005	0.0001	15.6	0.02	0.36	7.7	11.5	4.8	0.02	0.57	0.10	1.0	2.6	99.5	0.9	49.3
	7.56	6.3	38.8	0.001	0.0001	15.9	0.02	0.39	7.5	11.5	4.8	0.01	0.56	0.09	0.9	2.6	89.5	0.5	41.3
	7.84	3.3	41.3	0.001	0.0002	19.4	0.02	0.35	7.5	11.5	4.8	0.02	0.59	0.10	1.0	3.0	97.2	0.5	37.7
	8.09	3.0	44.9	0.002	< l.d.	23.3	0.02	0.45	7.2	11.8	4.9	0.02	0.61	0.10	1.0	3.8	128.0	0.6	39.4
	8.36	3.3	47.7	0.009	0.0002	27.1	0.03	0.45	6.8	11.5	4.8	0.02	0.65	0.10	1.0	4.7	175.3	0.3	48.4
	8.64	3.3	48.5	0.002	0.0001	28.8	0.03	0.46	6.5	11.3	4.8	0.01	0.70	0.10	0.9	5.6	239.0	0.4	47.0
	8.95	3.8	43.3	0.001	0.0001	18.2	0.03	0.59	5.7	11.5	4.4	0.02	0.60	0.12	1.6	6.2	264.4	0.4	48.7
	9.49	6.5	50.2	0.002	0.0003	16.5	0.03	0.64	8.7	13.2	5.0	0.03	0.86	0.11	1.5	6.5	229.8	0.4	55.1
	9.93	5.2	48.9	0.001	0.0001	16.0	0.03	0.45	7.5	13.0	4.8	0.02	0.72	0.09	1.2	7.0	223.3	0.5	49.3
	10.47	6.5	48.8	0.002	0.0002	14.2	0.03	0.57	9.2	14.3	5.3	0.02	0.64	0.11	1.4	6.7	187.8	1.0	51.0
	10.74	3.2	42.0	0.002	0.0001	12.5	0.03	0.37	8.6	12.8	4.8	0.02	0.52	0.08	0.9	5.5	133.0	0.8	41.1
	11.01	3.2	41.9	0.002	0.0002	12.7	0.03	0.38	8.7	12.8	4.8	0.01	0.52	0.08	0.9	5.2	120.1	0.6	40.9
	11.52	6.2	42.1	0.001	0.0002	14.6	0.03	0.37	8.8	12.5	4.6	0.01	0.48	0.08	0.9	5.4	113.7	1.0	39.2
	11.79	3.2	46.0	0.001	0.0002	20.0	0.04	0.46	8.3	12.6	4.7	0.02	0.58	0.08	0.9	7.2	159.7	0.6	40.1
	12.07	3.4	48.4	0.002	0.0002	23.3	0.04	0.57	7.7	12.4	4.5	0.01	0.56	0.09	1.1	9.1	228.2	2.9	46.9
	12.33	3.0	49.7	0.004	0.0003	25.7	0.05	0.38	7.5	12.5	4.5	0.02	0.61	0.09	0.9	11.4	326.7	0.3	44.2
	12.60	3.3	49.3	0.001	0.0002	26.4	0.06	0.35	7.2	12.1	4.4	0.01	0.57	0.07	0.8	13.1	458.7	0.1	42.6
	12.88	3.3	42.1	0.002	0.0003	17.2	0.05	0.49	6.3	11.9	4.3	0.02	0.51	0.10	1.4	12.3	450.8	0.3	47.1
	13.14	3.2	38.3	0.002	< l.d.	13.4	0.04	0.46	8.0	12.1	4.3	0.02	0.46	0.08	1.3	10.0	307.2	0.4	47.9
	13.41	3.2	40.1	0.002	0.0004	17.7	0.04	0.44	7.9	11.9	4.3	0.01	0.48	0.09	1.1	10.9	307.0	0.4	45.6
	13.90	5.9	38.8	0.002	0.0002	14.6	0.04	0.50	6.1	11.6	3.9	0.01	0.46	0.10	1.2	12.5	365.8	0.4	45.4
	14.17	3.2	34.4	0.002	0.0001	11.7	0.03	0.39	7.1	11.7	4.1	0.02	0.41	0.08	1.1	10.2	270.5	0.3	43.4
	14.44	3.2	34.3	0.002	0.0002	11.2	0.03	0.33	7.4	11.9	4.1	0.01	0.38	0.08	0.9	8.9	209.1	0.5	40.2
	14.71	3.2	33.8	0.001	0.0002	11.5	0.03	0.27	7.7	12.1	4.3	0.01	0.43	0.07	0.9	8.2	180.0	0.3	36.2
	14.97	3.2	32.8	0.003	0.0003	11.1	0.03	0.25	7.6	11.8	4.1	0.01	0.37	0.07	0.9	7.6	153.0	0.4	38.7
	15.51	6.4	32.6	0.003	0.0002	12.1	0.03	0.32	7.7	11.8	4.2	0.01	0.39	0.08	1.0	7.2	131.3	0.6	36.1

Tableau Annexes A5
San Carlos

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
4	15.77	3.2	35.8	0.002	0.0002	16.2	0.03	0.29	7.9	11.8	4.2	0.01	0.40	0.08	0.8	8.0	144.4	0.5	33.1
suite	15.93	1.9	34.7	0.003	0.0002	13.3	0.02	0.30	6.8	12.0	4.1	0.02	0.39	0.08	1.1	8.8	181.4	0.6	28.6
	16.18	3.0	31.6	0.002	0.0003	10.7	0.02	0.24	8.0	12.0	4.3	0.01	0.37	0.06	0.8	6.5	115.9	0.6	33.0
	16.67	5.9	31.3	0.003	0.0002	11.2	0.02	0.19	8.3	12.4	4.2	0.01	0.37	0.07	0.8	5.7	96.2	1.3	21.3
	17.21	6.4	41.8	0.002	0.0002	23.0	0.03	0.68	7.7	12.1	4.3	0.01	0.45	0.10	1.6	17.3	656.0	0.3	53.7
	17.76	6.6	36.9	0.002	0.0004	17.0	0.03	0.49	6.7	12.2	4.2	0.03	0.39	0.15	2.0	17.9	702.1	0.4	42.9
	18.29	6.4	32.5	0.002	0.0002	13.2	0.03	0.74	6.8	12.0	4.1	0.02	0.35	0.13	2.7	15.9	490.7	0.6	52.6
	18.70	4.8	29.7	0.003	0.0001	11.1	0.02	0.44	7.2	11.5	4.0	0.02	0.32	0.10	1.5	11.6	275.0	0.8	39.2
	19.23	6.4	29.8	0.002	0.0002	11.2	0.02	0.34	7.6	11.6	4.0	0.02	0.34	0.08	1.3	9.7	186.0	2.3	33.3
	19.78	6.6	29.8	0.002	0.0003	13.6	0.02	0.31	8.1	11.9	4.2	0.02	0.35	0.08	1.1	8.8	159.4	0.9	32.8
	20.30	6.3	31.3	0.003	0.0004	13.1	0.02	0.34	7.2	12.0	4.3	0.02	0.36	0.08	1.4	9.1	171.1	0.7	35.8
	20.80	5.9	27.6	0.003	0.0001	10.1	0.02	0.27	7.6	11.9	4.3	0.02	0.30	0.09	1.0	7.0	125.5	1.2	35.3
	21.32	6.3	27.2	0.001	0.0001	10.6	0.02	0.25	8.7	12.7	4.7	0.01	0.37	0.07	1.0	6.9	111.8	0.8	30.4
	21.58	3.2	22.8	0.001	0.0002	9.0	0.02	0.30	6.0	12.3	3.2	0.01	0.31	0.07	1.0	13.6	318.0	0.4	29.7
	22.39	9.6	19.6	0.001	< l.d.	7.1	0.02	0.35	5.0	11.7	3.1	0.02	0.26	0.06	1.5	12.0	320.6	0.9	32.8
	22.64	3.1	18.5	0.001	< l.d.	6.0	0.02	0.27	6.0	12.3	3.4	0.02	0.25	0.08	1.1	9.5	216.3	0.6	31.3
	23.19	6.6	16.0	0.001	< l.d.	5.0	0.02	0.14	5.8	11.0	3.1	0.01	0.21	0.04	0.6	6.5	135.6	0.4	25.3
	23.58	4.7	18.3	0.001	0.0001	7.8	0.02	0.15	6.3	12.2	3.4	0.02	0.25	0.06	0.7	7.1	137.7	0.7	23.7
	24.12	6.4	20.5	0.001	0.0001	11.9	0.03	0.18	6.1	12.2	3.3	0.02	0.28	0.06	0.6	10.2	239.9	0.8	19.1
	24.38	3.2	22.7	0.001	< l.d.	14.3	0.04	0.48	5.9	11.9	3.3	0.01	0.31	0.09	1.7	16.8	585.3	0.9	36.1
	24.65	3.2	18.3	0.002	< l.d.	8.1	0.03	0.61	4.9	11.9	3.2	0.02	0.25	0.11	2.5	19.5	853.2	0.8	43.3
	25.17	6.3	15.0	0.001	< l.d.	5.6	0.02	0.51	5.7	11.7	3.2	0.01	0.19	0.07	1.5	13.8	572.9	0.4	45.1
	25.59	5.1	15.1	0.001	0.0001	5.2	0.02	0.22	6.0	11.6	3.2	0.02	0.21	0.05	0.9	10.5	380.1	0.2	39.7
	26.13	6.4	14.7	0.000	< l.d.	5.7	0.02	0.22	6.2	11.9	3.2	0.02	0.20	0.05	0.9	9.3	317.3	0.3	32.9
	26.38	3.1	14.8	0.001	< l.d.	7.5	0.02	0.24	6.0	11.4	3.1	0.01	0.21	0.07	1.0	8.5	258.6	0.6	29.0
	27.18	9.6	14.6	0.001	< l.d.	5.5	0.02	0.22	5.2	11.5	3.2	0.01	0.21	0.05	1.0	8.2	273.0	0.5	32.0
	27.51	3.9	13.2	0.001	< l.d.	4.5	0.01	0.20	5.6	11.4	3.1	0.02	0.18	0.06	0.9	6.0	173.4	0.6	29.6
	28.04	6.4	12.9	0.001	< l.d.	4.4	0.01	0.10	5.9	11.4	3.1	0.02	0.18	0.03	0.5	4.8	127.3	0.4	27.4
	28.57	6.4	14.0	0.001	< l.d.	6.6	0.02	0.19	5.9	11.4	3.1	0.01	0.19	0.05	0.7	5.3	139.1	0.6	28.7
	29.38	9.7	13.9	0.000	< l.d.	5.4	0.02	0.23	5.1	11.6	3.1	0.01	0.18	0.05	0.9	6.4	191.7	0.4	34.1
	29.91	6.4	12.5	0.001	0.0000	4.4	0.02	0.18	5.5	11.4	3.1	0.01	0.16	0.05	0.7	4.8	130.8	0.5	31.8
	30.38	5.6	12.1	0.001	< l.d.	3.2	0.01	0.15	4.9	11.3	2.7	0.01	0.17	0.05	0.7	3.5	87.6	0.4	27.8

Tableau Annexes A5
San Carlos

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Ti (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)
4	31.18	9.6	13.6	< l.d.	< l.d.	4.5	0.02	0.05	5.4	11.9	3.0	0.01	0.21	0.04	0.3	3.7	91.8	0.4	13.9
suite	31.45	3.3	16.8	0.002	0.0001	8.2	0.02	0.16	5.7	11.6	3.1	0.02	0.24	0.05	0.8	6.3	205.7	0.5	40.8
	31.99	6.4	17.6	0.003	< l.d.	6.8	0.02	0.33	5.5	11.2	3.5	0.01	0.24	0.05	1.5	6.3	222.0	0.7	37.8
	32.25	3.2	17.6	0.002	< l.d.	5.6	0.02	0.25	6.8	11.4	3.8	0.01	0.22	0.07	1.3	4.2	122.2	1.1	31.2

n.a.: non analysé; l.d.: limite de détection

Annexe A5 (suite)

Suite	Tps échant. (jours)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Y (ppt)	Zr (ppt)	La (ppt)	Ce (ppt)	Pr (ppt)	Nd (ppt)	Sm (ppt)	Er (ppt)	Tm (ppt)	Yb (ppt)	Lu (ppt)	Hf (ppt)	Pb (ppt)	Th (ppt)	U (ppt)	
	L.D.	0.001	0.03	0.003	0.002	0.012	1E-05	2E-04	6E-04	3E-03	4E-03	1E-03	3E-04	2E-04	6E-05	1E-05	1E-04	4E-05	8E-05	3E-02	2E-04	1E-04	
	SLRS-5 ₍₁₎	0.39	3.34	1.25	1.02	49.59	0.05	105.9	33.55	198.0	241.6	45.31	183.5	31.65	10.20	1.38	9.18	1.50	0.82	68.13	20.61	96.78	
	SLRS-5 ₍₂₎	0.44	6.81	0.30	1.19	53.81	0.05	114.7	31.96	210.5	251.6	48.87	191.5	31.25	10.82	1.70	10.29	1.71	1.07	71.73	12.34	89.92	
	SLRS-5 ₍₃₎	0.48	7.04	0.32	1.28	55.27	0.06	116.0	35.82	220.3	274.5	53.86	216.5	38.09	11.34	1.39	11.64	2.87	1.59	<1.d.	15.08	96.29	
	SLRS-5 ₍₄₎	0.46	6.95	0.31	1.25	55.34	14.88	113.9	29.69	218.9	271.8	50.64	211.4	35.25	11.83	1.57	10.18	1.88	1.12	84.45	12.19	94.98	
	SLRS-5 _{std}	0.45	6.56	0.32	1.24	53.80	0.05	112.0	20.00	207.2	252.3	49.10	192.1	33.70	10.90	1.50	10.10	1.70	0.00	83.00	13.60	93.00	
Exp.	Volvic	8.45	8.69	1.26	5.84	61.52	0.06	3.82	6.42	3.29	3.57	0.54	2.89	0.64	0.38	<1.d.	0.58	0.34	0.66	81.50	2.51	283.4	
1	-0.13	7.20	4.02	1.21	4.84	55.83	0.06	3.77	3.05	<1.d.	<1.d.	0.16	0.71	<1.d.	0.30	<1.d.	0.23	0.11	0.41	<1.d.	4.13	300.6	
	0.00	7.74	9.91	1.93	4.94	52.61	0.05	1.46	1.89	2.19	1.31	0.23	1.85	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	22.32	0.06	4.12	
	1.07	9.44	101.9	0.25	5.47	63.74	0.06	5.07	15.72	4.45	4.22	0.67	3.22	1.18	0.23	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.60	<1.d.	9.01	0.79
	1.34	7.46	79.13	0.14	4.73	57.17	0.06	2.14	12.05	1.44	1.22	0.21	0.87	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.37	<1.d.	8.15	0.97
	1.61	6.49	65.90	0.10	4.56	54.57	0.05	1.42	10.52	1.64	1.55	0.16	1.46	0.67	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.85	<1.d.	7.01	1.32	
	1.87	6.17	66.11	0.04	4.39	52.67	0.05	0.68	9.76	0.39	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.71	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.06	<1.d.	7.46	1.00
	2.14	5.94	59.34	0.04	4.57	52.33	0.05	0.37	7.89	0.41	0.25	0.07	0.69	0.40	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.66	<1.d.	6.01	1.17	
	2.41	5.56	49.11	0.04	4.29	51.75	0.05	0.41	6.10	0.33	0.32	<1.d.	<1.d.	0.18	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.62	<1.d.	5.86	1.41	
	2.68	5.71	50.10	0.03	4.73	52.50	0.05	0.28	7.22	0.41	0.23	<1.d.	1.00	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.60	<1.d.	7.88	1.26	
	2.94	5.52	43.48	0.02	4.46	52.31	0.05	0.96	6.25	1.29	0.97	0.21	1.14	0.75	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.71	<1.d.	6.49	1.71	
	3.20	6.29	47.35	0.03	4.94	57.39	0.06	0.77	<1.d.	0.68	0.34	<1.d.	0.88	0.38	0.05	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.94	<1.d.	7.61	1.54	
	3.47	5.86	38.12	0.06	4.80	56.35	0.06	0.51	6.56	0.93	0.60	<1.d.	0.68	1.00	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.46	<1.d.	7.58	1.40	
	3.74	5.42	31.80	0.03	4.27	51.38	0.05	0.54	4.92	0.68	0.64	<1.d.	0.55	0.61	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.54	<1.d.	6.61	1.39	
2	-0.13	7.85	7.90	1.22	5.67	60.94	0.06	3.03	4.86	2.26	1.36	0.52	<1.d.	0.53	0.60	<1.d.	0.53	<1.d.	0.81	8.35	<1.d.	278.2	
	0.00	7.44	19.07	1.20	5.44	57.07	0.06	2.17	5.58	2.13	0.94	0.39	1.03	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.57	0.60	93.60	<1.d.	3.10	
	0.27	11.06	294.5	2.76	6.83	55.16	0.06	1.99	6.45	2.69	1.59	0.33	1.34	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.36	0.53	<1.d.	<1.d.	1.40	
	0.53	9.99	179.0	1.95	6.22	67.82	0.07	2.18	6.64	2.28	1.27	0.28	1.52	0.56	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.34	<1.d.	<1.d.	1.72	
	0.80	8.75	103.7	0.70	5.72	63.18	0.06	1.12	7.37	1.54	0.79	0.20	1.53	0.66	<1.d.	0.04	<1.d.	<1.d.	1.01	94.33	<1.d.	1.62	
	1.06	8.11	62.56	0.29	5.52	60.83	0.06	0.94	5.47	1.49	0.72	<1.d.	<1.d.	1.23	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.32	0.80	98.63	<1.d.	1.66	
	1.34	7.93	47.17	0.21	5.48	60.22	0.06	0.82	8.06	1.24	0.40	<1.d.	1.18	1.35	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.24	88.51	<1.d.	1.71	
	1.61	7.63	36.38	0.14	5.23	57.20	0.06	1.01	5.81	0.71	0.85	0.36	1.24	1.42	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.36	1.08	<1.d.	1.34	
	1.87	7.72	32.32	0.12	5.24	57.11	0.06	0.78	7.60	0.89	0.62	0.20	1.27	1.16	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.11	90.21	<1.d.	1.05	
	2.14	8.34	31.01	0.13	5.59	61.25	0.06	1.45	7.41	1.49	1.61	0.41	1.46	1.02	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.28	1.03	<1.d.	2.24	
	2.40	7.99	26.96	0.09	5.22	57.58	0.06	1.13	5.82	1.12	1.32	0.14	<1.d.	1.48	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.61	79.03	<1.d.	1.59		
	2.67	7.96	24.93	0.08	5.18	56.70	0.06	1.01	5.91	0.91	0.80	0.19	<1.d.	1.38	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.02	<1.d.	0.63	99.06	<1.d.	1.56

Tableau Annexes A5
San Carlos

Suite	Tps échant. (jours)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Y (ppt)	Zr (ppt)	La (ppt)	Ce (ppt)	Pr (ppt)	Nd (ppt)	Sm (ppt)	Er (ppt)	Tm (ppt)	Yb (ppt)	Lu (ppt)	Hf (ppt)	Pb (ppt)	Th (ppt)	U (ppt)	
2 suite	2.93	7.92	23.07	0.08	5.09	55.95	0.06	0.82	7.01	1.69	1.22	0.22	1.59	0.98	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.82	87.00	<1.d.	1.59
	3.20	8.00	22.34	0.06	5.07	55.97	0.06	0.81	7.62	1.78	1.36	0.18	2.88	1.20	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.17	91.91	<1.d.	1.55	
	3.47	7.97	19.88	0.13	4.99	55.86	0.06	1.62	5.64	1.14	0.59	0.20	1.64	1.21	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.73	92.71	<1.d.	1.30	
	3.74	7.84	18.28	0.05	4.90	54.66	0.05	1.14	7.29	0.57	0.76	0.23	1.74	1.21	<1.d.	0.04	<1.d.	<1.d.	0.65	<1.d.	<1.d.	1.64	
	4.01	7.95	18.17	0.11	4.97	54.88	0.05	0.95	8.05	1.63	0.35	0.42	1.38	<1.d.	<1.d.	0.04	<1.d.	<1.d.	0.35	<1.d.	<1.d.	1.86	
	4.54	7.76	17.03	0.06	4.80	53.21	0.05	1.14	5.27	1.09	1.00	0.50	0.89	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.09	87.45	<1.d.	1.38	
	4.80	7.82	16.26	0.08	4.82	53.29	0.05	0.88	6.53	0.88	0.82	<1.d.	0.53	<1.d.	<1.d.	1.08							
	5.07	8.00	16.12	0.11	4.92	54.42	0.05	1.93	4.40	1.76	1.13	0.36	1.53	1.69	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.83	<1.d.	<1.d.	1.60	
	5.60	8.04	15.95	0.05	4.96	54.30	0.05	1.24	4.49	1.60	1.34	0.30	2.62	2.09	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.53	<1.d.	<1.d.	1.96	
	5.87	8.00	15.38	0.06	4.94	53.94	0.05	1.94	7.09	2.04	1.30	0.37	1.40	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.56	<1.d.	<1.d.	1.40	
6.14	8.11	15.13	0.04	5.04	55.17	0.06	1.72	7.73	2.23	1.93	0.36	1.28	1.12	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.35	<1.d.	<1.d.	1.36		
	6.41	7.78	14.57	0.04	4.91	53.84	0.05	0.85	6.10	1.36	1.11	0.28	1.79	1.38	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.83	<1.d.	<1.d.	1.06	
3	-3.00	9.3	9.1	1.6	6.3	62.0	0.06	5.9	7.2	6.2	7.7	1.3	5.9	1.3	0.5	<1.d.	0.7	1.1	0.4	238.0	0.1	279.9	
	0.00	9.8	11.1	1.5	6.4	64.0	0.06	5.3	6.5	43.7	178.9	2.8	10.5	1.8	0.3	0.1	0.2	1.6	0.5	719.8	1.5	22.4	
	0.53	6.0	19.0	0.8	4.1	37.9	0.04	12.5	4.4	26.6	14.2	2.5	11.9	3.0	0.8	0.1	0.7	1.6	1.1	829.9	0.3	18.7	
	0.80	5.8	14.8	0.4	4.1	37.9	0.04	4.8	4.3	37.0	10.3	0.6	5.8	1.0	0.3	<1.d.	0.7	1.4	1.0	415.1	0.4	15.3	
	1.06	7.2	15.4	0.4	4.9	45.4	0.05	3.9	3.1	20.5	9.1	1.6	6.2	1.7	0.5	0.1	<1.d.	1.5	0.6	396.1	0.3	18.6	
	1.60	9.1	18.1	0.3	6.2	57.7	0.06	4.9	3.3	26.7	8.7	1.2	5.1	1.9	0.7	<1.d.	<1.d.	1.2	0.7	380.6	0.3	21.6	
	1.86	9.9	20.8	0.3	6.8	63.7	0.06	3.5	4.8	34.2	10.2	0.6	3.4	1.1	<1.d.	<1.d.	0.4	1.4	<1.d.	316.1	0.1	28.8	
	2.39	9.8	23.2	0.3	7.7	64.2	0.06	3.2	4.6	7.9	4.6	0.5	3.7	1.6	0.3	<1.d.	0.4	1.4	0.3	493.4	0.2	21.7	
	2.67	9.7	24.4	0.2	6.7	62.3	0.06	3.7	6.8	13.2	7.5	1.2	6.6	1.3	0.2	<1.d.	0.4	1.3	1.2	455.8	0.6	20.8	
	2.93	9.4	24.3	0.2	6.5	60.9	0.06	2.7	5.8	6.4	3.3	0.3	1.8	0.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.3	2.1	287.4	0.1	19.5	
	3.47	9.2	19.8	0.2	6.5	60.7	0.06	3.0	4.3	4.4	3.3	0.5	1.1	1.4	0.3	<1.d.	<1.d.	1.2	0.6	236.3	0.1	16.3	
	4.00	8.9	17.7	0.5	6.2	57.9	0.06	1.9	4.5	5.3	2.2	<1.d.	1.3	0.9	0.2	<1.d.	<1.d.	1.4	0.4	129.1	0.1	9.0	
	4.80	8.7	15.5	0.3	6.1	57.8	0.06	1.4	3.3	1.7	1.5	<1.d.	1.2	0.6	0.2	<1.d.	<1.d.	1.5	<1.d.	142.1	0.4	6.2	
	5.60	7.6	16.0	0.2	6.2	46.4	0.05	5.7	9.6	15.1	8.9	1.6	11.0	0.7	0.8	<1.d.	<1.d.	1.2	3.2	722.8	0.6	12.8	
	5.87	7.9	14.9	0.2	5.6	45.1	0.05	16.8	18.6	50.9	130.3	4.2	17.6	3.6	1.5	0.2	1.2	1.5	1.2	611.5	3.1	15.4	
	6.13	7.9	14.7	0.1	5.6	45.5	0.05	4.2	9.7	46.8	108.9	7.6	5.7	2.8	0.7	<1.d.	<1.d.	1.6	0.4	476.8	0.7	15.4	
	6.40	8.2	15.0	0.1	5.9	48.4	0.05	3.5	8.2	49.8	127.0	3.7	4.6	1.5	<1.d.	<1.d.	0.3	1.3	3.9	414.8	0.7	12.1	
	6.67	8.6	14.8	0.1	6.2	50.2	0.05	5.1	12.6	115.2	439.3	5.8	19.3	2.7	<1.d.	<1.d.	0.3	1.3	5.7	767.3	2.0	12.9	
	6.93	8.5	13.9	0.1	5.9	48.9	0.05	4.3	7.1	60.2	199.8	2.7	10.4	1.5	0.2	<1.d.	<1.d.	1.8	0.6	531.8	0.8	13.3	
	7.47	8.7	13.4	0.1	5.9	50.5	0.05	2.5	3.0	12.0	12.5	0.6	4.5	1.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.6	0.4	428.0	0.1	13.2	

Tableau Annexes A5
San Carlos

Suite	Tps échant. (jours)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Y (ppt)	Zr (ppt)	La (ppt)	Ce (ppt)	Pr (ppt)	Nd (ppt)	Sm (ppt)	Er (ppt)	Tm (ppt)	Yb (ppt)	Lu (ppt)	Hf (ppt)	Pb (ppt)	Th (ppt)	U (ppt)	
3	8.01	9.0	13.5	0.1	6.1	51.4	0.05	11.7	16.0	34.2	99.8	4.2	15.7	3.8	0.9	0.2	0.6	1.5	0.8	568.5	2.9	14.4	
suite	8.54	8.6	12.9	0.1	5.8	50.1	0.05	12.3	15.4	35.8	90.9	4.2	12.4	3.7	1.3	0.2	1.4	2.0	1.1	575.1	2.7	12.6	
	9.07	8.6	12.6	0.1	5.6	50.2	0.05	3.8	5.6	19.2	53.9	1.6	7.0	2.5	0.5	<1.d.	<1.d.	1.7	1.0	404.1	0.5	12.4	
	9.60	9.0	12.5	0.1	6.0	52.5	0.05	3.6	7.7	32.0	123.2	2.3	8.5	1.9	<1.d.	<1.d.	<1.d.	2.0	0.3	404.6	1.4	12.3	
	9.87	9.5	12.8	0.1	6.3	54.8	0.05	3.4	10.1	94.7	384.0	5.7	20.7	3.0	0.5	<1.d.	0.3	2.1	0.5	525.3	1.9	12.0	
	10.40	9.2	12.2	0.1	5.9	52.2	0.05	2.4	5.9	40.5	150.8	2.3	9.6	2.4	0.6	<1.d.	<1.d.	1.9	0.6	391.8	1.2	10.7	
	10.67	9.9	12.8	0.1	6.7	56.8	0.06	5.5	14.9	136.4	593.1	8.5	29.0	4.0	<1.d.	<1.d.	0.8	2.0	<1.d.	683.1	2.5	15.2	
	10.94	9.1	11.9	0.1	5.9	51.7	0.05	3.3	10.5	52.8	222.6	3.6	13.9	3.3	<1.d.	0.1	0.5	2.0	1.1	471.1	1.6	10.0	
	11.47	9.2	12.5	0.1	5.8	51.6	0.05	2.6	6.5	20.7	82.0	2.0	4.8	1.7	0.3	<1.d.	<1.d.	1.6	0.4	348.7	0.8	8.5	
	11.74	8.7	13.0	0.1	5.5	48.4	0.05	7.5	7.7	45.7	187.7	3.3	13.9	4.4	0.8	0.0	0.8	2.2	<1.d.	427.6	1.4	10.0	
	12.01	8.6	12.8	0.1	5.5	47.1	0.05	2.7	9.2	47.8	205.1	3.9	13.9	1.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.4	1.2	481.0	1.6	11.2	
	12.81	8.5	12.4	0.1	5.2	46.0	0.05	5.5	14.2	11.4	23.2	2.0	8.4	2.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	2.1	0.9	418.3	1.2	9.2	
	13.60	8.9	12.4	0.1	5.5	47.5	0.05	3.8	8.3	32.9	140.6	2.0	11.7	1.9	0.2	<1.d.	<1.d.	1.9	<1.d.	431.7	0.9	10.6	
	13.87	8.2	11.7	0.1	5.0	44.5	0.04	2.0	5.7	19.0	53.9	0.9	3.9	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.9	0.5	340.8	0.6	8.1		
4	0.00	8.9	16.7	0.4	5.9	62.9	4.58	2.7	3.3	1.8	0.8	<1.d.	2.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.6	54.2	0.2	3.0	
	0.25	7.7	26.9	0.3	4.8	56.6	6.56	0.8	7.2	<1.d.	<1.d.	2.0	15.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.9	174.3	<1.d.	2.0	
	0.53	8.5	25.1	0.2	5.9	64.1	6.03	0.5	8.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	0.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	143.0	<1.d.	1.6	
	0.80	8.3	24.3	0.2	6.0	64.5	5.52	0.6	6.5	<1.d.	<1.d.	0.4	5.0	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	129.1	<1.d.	1.4	
	1.06	7.7	27.2	0.2	5.7	60.1	5.60	1.1	7.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.9	1.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	140.0	0.1	2.2	
	1.33	7.8	25.4	0.2	5.8	61.8	5.38	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	146.2	<1.d.	<1.d.	
	1.60	7.8	24.1	0.1	5.9	63.3	5.39	0.7	6.3	499.6	<1.d.	0.3	2.1	1.0	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.4	129.0	<1.d.	1.9
	1.86	7.8	24.1	0.2	5.8	62.7	5.44	0.7	8.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.6	0.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	145.2	<1.d.	1.8
	2.13	8.0	24.8	0.1	5.9	63.2	5.61	1.0	7.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.1	0.8	165.2	0.1	2.5
	2.79	7.5	25.5	0.1	5.6	58.9	6.53	0.9	8.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.9	0.4	0.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	183.2	<1.d.	2.9
	3.04	7.3	23.1	0.1	5.4	51.7	5.47	0.7	6.3	<1.d.	0.5	187.2	<1.d.	2.9									
	3.31	7.1	18.9	0.1	5.5	55.2	4.78	0.4	8.0	<1.d.	0.6	162.6	0.1	2.3									
	3.58	6.9	18.4	0.1	5.4	54.6	5.32	2.6	11.0	3.6	1.8	<1.d.	2.9	<1.d.	<1.d.	0.0	0.3	<1.d.	0.5	221.7	0.4	1.7	
	3.85	6.9	19.6	0.1	5.3	54.2	5.34	0.9	7.6	<1.d.	0.3	158.7	<1.d.	1.5									
	4.10	7.0	21.4	0.1	5.3	54.5	5.63	0.5	6.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	155.7	<1.d.	1.6	
	4.38	7.2	19.7	0.1	5.4	56.0	5.46	1.0	5.0	<1.d.	<1.d.	0.1	1.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.2	188.8	<1.d.	1.3	
	4.65	7.1	19.3	0.1	5.3	55.7	5.75	<1.d.	5.0	<1.d.	0.5	170.1	<1.d.	1.6									
	4.91	7.1	20.0	0.2	5.3	56.6	6.08	1.0	6.0	<1.d.	<1.d.	0.1	2.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	170.8	<1.d.	1.9	

Tableau Annexes A5
San Carlos

Suite	Tps échant. (jours)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Y (ppt)	Zr (ppt)	La (ppt)	Ce (ppt)	Pr (ppt)	Nd (ppt)	Sm (ppt)	Er (ppt)	Tm (ppt)	Yb (ppt)	Lu (ppt)	Hf (ppt)	Pb (ppt)	Th (ppt)	U (ppt)
4	5.18	6.3	18.6	0.1	4.6	48.4	5.42	2.1	7.3	<1.d.	<1.d.	5.7	29.0	0.6	0.3	<1.d.	0.3	<1.d.	0.5	218.2	0.2	2.0
suite	5.44	7.2	22.3	0.0	5.2	54.0	6.30	<1.d.	5.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	2.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	161.1	0.1	2.7
	5.71	7.2	24.1	0.0	5.2	54.0	6.80	0.6	5.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.5	151.1	<1.d.	2.6
	6.22	6.7	20.9	0.1	4.9	46.5	5.99	1.3	6.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.9	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.9	287.1	0.2	2.3
	6.50	6.5	18.2	0.0	4.7	48.5	5.17	0.8	4.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	168.3	<1.d.	1.2
	6.75	6.2	16.5	0.0	4.5	47.0	5.11	0.7	7.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	2.9	0.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	179.5	0.3	1.2
	7.03	6.3	17.0	0.1	4.5	48.1	5.34	1.8	6.3	0.4	<1.d.	0.1	1.8	0.4	<1.d.	0.0	<1.d.	<1.d.	0.6	171.5	<1.d.	1.2
	7.56	6.3	16.6	0.1	4.5	48.9	5.43	1.6	7.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.9	0.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	158.3	0.2	1.7
	7.84	6.4	17.6	0.1	4.6	51.3	6.00	0.8	6.4	0.8	<1.d.	<1.d.	2.1	0.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	174.1	0.3	1.6
	8.09	6.4	18.1	0.1	4.5	49.7	6.16	1.3	7.0	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.7	<1.d.	0.1	<1.d.	0.3	<1.d.	0.6	185.8	0.2	1.5
	8.36	6.3	18.6	0.0	4.5	48.5	6.47	1.0	5.0	0.9	0.5	0.5	1.4	1.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	159.8	0.3	2.3
	8.64	6.4	19.4	0.1	4.5	48.8	6.95	7.3	6.9	2.0	<1.d.	<1.d.	2.6	0.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.1	1.0	186.3	0.4	2.5
	8.95	5.4	16.2	0.0	3.9	37.0	4.95	0.6	4.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	150.4	<1.d.	1.9
	9.49	6.5	18.9	0.7	4.1	45.6	5.35	0.8	17.9	<1.d.	2.5	126.9	4.8	1.2								
	9.93	6.3	18.7	0.5	4.0	39.5	5.61	0.5	14.5	<1.d.	2.5	97.8	2.0	1.3								
	10.47	6.8	19.5	0.1	4.4	47.1	4.90	0.5	25.1	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.7	125.8	1.4	1.2
	10.74	6.2	17.4	0.1	4.0	44.4	4.43	0.7	56.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.2	<1.d.	0.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	3.2	101.4	0.5	1.5
	11.01	6.3	17.9	0.1	4.0	44.2	4.50	<1.d.	28.4	<1.d.	0.2	<1.d.	1.7	99.9	0.4	1.2						
	11.52	6.0	17.6	0.1	3.9	44.5	4.85	0.6	22.5	<1.d.	2.1	67.8	0.2	1.2								
	11.79	6.2	18.4	0.1	3.9	44.8	5.18	0.6	17.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	2.0	77.6	<1.d.	1.4
	12.07	6.1	19.0	0.4	3.8	43.8	5.23	1.1	14.1	3.8	4.2	5.8	10.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.6	118.4	0.6	1.9
	12.33	6.1	20.3	0.1	3.8	42.8	5.28	1.2	9.5	0.4	<1.d.	1.1	2.6	<1.d.	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.9	97.7	0.5	2.0
	12.60	6.0	20.7	0.1	3.7	41.9	5.62	0.3	8.0	<1.d.	<1.d.	0.3	1.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.9	45.2	0.4	2.0
	12.88	5.8	17.1	0.1	3.6	34.3	3.93	1.4	9.2	3.1	2.3	1.0	6.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.5	99.7	0.6	2.5
	13.14	5.7	15.7	0.0	3.7	40.9	3.49	1.3	7.3	1.8	2.4	0.2	2.6	1.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.0	142.5	0.4	1.9
	13.41	5.6	15.4	0.1	3.5	42.1	4.92	1.2	7.2	0.6	<1.d.	0.3	2.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	96.6	0.4	1.9
	13.90	5.4	15.4	0.1	3.3	33.7	4.63	0.3	8.7	<1.d.	1.4	<1.d.	3.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	78.9	0.3	1.5
	14.17	5.5	14.5	0.0	3.4	37.1	3.61	0.8	8.2	1.2	1.5	<1.d.	0.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.0	0.5	85.5	0.4	1.1
	14.44	5.6	14.9	0.1	3.5	39.1	3.68	1.1	10.0	<1.d.	<1.d.	2.1	12.0	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.1	107.8	0.2	1.2
	14.71	5.7	15.0	0.1	3.5	39.7	3.66	<1.d.	6.7	<1.d.	0.8	0.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	84.3	<1.d.	0.9	
	14.97	5.6	14.9	0.1	3.5	39.6	3.77	1.4	8.2	2.6	3.3	0.8	2.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.2	0.5	137.4	0.4	1.6
	15.51	5.6	14.8	0.1	3.5	40.2	4.17	0.3	6.4	<1.d.	<1.d.	0.5	0.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	91.4	0.2	0.9

Tableau Annexes A5
San Carlos

Suite	Tps échant. (jours)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Y (ppt)	Zr (ppt)	La (ppt)	Ce (ppt)	Pr (ppt)	Nd (ppt)	Sm (ppt)	Er (ppt)	Tm (ppt)	Yb (ppt)	Lu (ppt)	Hf (ppt)	Pb (ppt)	Th (ppt)	U (ppt)	
4	15.77	5.8	15.7	0.1	3.6	42.4	4.94	0.9	7.4	1.2	2.1	<1.d.	0.8	95.7	0.2	0.9							
suite	15.93	5.7	267.6	0.1	3.3	35.9	2.90	2.6	7.5	4.0	7.6	0.6	3.9	0.4	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	177.6	0.3	2.4
	16.18	5.7	14.1	0.0	3.7	41.0	3.07	<1.d.	7.4	3.5	3.3	0.4	<1.d.	<1.d.	0.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	83.5	<1.d.	1.7
	16.67	5.9	97.1	0.0	3.2	40.5	3.21	2.4	5.3	6.1	11.9	1.5	5.8	0.8	0.4	<1.d.	<1.d.	0.1	0.7	271.7	0.3	2.2	
	17.21	5.9	18.3	0.0	3.7	42.7	4.81	1.3	7.4	3.4	3.0	0.5	1.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	139.7	0.2	2.6	
	17.76	5.7	100.2	0.1	3.5	35.9	3.40	2.3	8.4	2.9	10.0	0.9	3.4	<1.d.	0.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	229.2	<1.d.	3.0	
	18.29	5.6	15.4	0.0	3.6	35.9	3.14	0.9	7.6	2.6	2.5	0.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	138.1	<1.d.	1.8		
	18.70	5.6	14.3	0.0	3.5	38.9	2.86	1.4	6.7	4.6	6.4	1.2	5.4	<1.d.	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	155.2	0.6	1.4	
	19.23	5.8	14.7	0.0	3.6	41.2	3.02	1.5	7.5	1.9	3.7	0.9	<1.d.	<1.d.	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	153.5	0.2	1.2	
	19.78	5.8	14.7	0.0	3.6	41.9	3.30	1.5	7.7	1.7	4.2	0.5	<1.d.	0.8	0.1	<1.d.	<1.d.	0.0	0.5	131.1	0.6	1.5	
	20.30	5.9	14.7	0.0	3.6	37.3	2.67	1.5	8.1	3.3	5.6	0.8	1.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	131.9	0.5	1.5	
	20.80	5.7	14.2	0.0	3.7	39.1	2.32	1.3	6.5	2.4	5.0	0.9	<1.d.	0.9	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	117.9	<1.d.	2.4	
	21.32	5.8	17.2	0.0	3.8	42.1	2.48	0.7	4.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	109.2	0.1	1.3	
	21.58	3.7	13.6	0.0	2.3	28.8	2.32	0.6	2.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.9	0.5	<1.d.	<1.d.	0.1	<1.d.	0.7	101.5	0.2	1.0	
	22.39	3.7	13.0	0.0	2.3	23.5	1.50	0.8	1.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	0.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.2	79.6	<1.d.	1.3	
	22.64	3.9	13.9	0.0	2.5	27.9	1.53	0.8	2.7	<1.d.	<1.d.	0.4	1.9	<1.d.	0.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.5	89.6	0.2	0.7	
	23.19	3.6	12.2	0.1	2.3	26.4	1.46	1.0	4.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.7	0.4	<1.d.	<1.d.	0.1	<1.d.	0.4	74.6	0.2	1.1	
	23.58	4.1	112.6	0.0	2.5	30.7	1.83	1.1	1.7	<1.d.	1.5	0.4	2.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	130.1	0.1	0.9	
	24.12	4.0	349.3	0.0	2.4	29.7	1.84	1.4	3.5	<1.d.	1.1	<1.d.	2.4	0.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	151.4	0.1	1.3	
	24.38	3.9	14.9	0.0	2.5	30.5	2.04	0.6	2.7	<1.d.	0.5	142.9	0.1	1.3									
	24.65	3.7	13.6	0.0	2.3	23.5	1.40	0.5	2.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.6	121.9	0.1	1.6
	25.17	3.7	13.0	0.0	2.4	27.1	1.39	0.6	1.5	<1.d.	0.5	105.4	0.1	0.9									
	25.59	3.6	13.3	0.0	2.4	27.7	1.49	0.5	3.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	87.5	<1.d.	1.0	
	26.13	3.7	12.8	0.0	2.4	28.5	1.58	0.8	0.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	81.9	0.1	1.1	
	26.38	3.5	12.4	0.0	2.3	28.7	1.72	0.9	3.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	120.1	<1.d.	1.0	
	27.18	3.6	12.4	0.0	2.4	24.5	1.25	0.5	4.9	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	69.8	0.3	1.1
	27.51	3.6	12.3	0.0	2.4	26.8	1.37	1.1	5.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.5	104.4	<1.d.	1.0
	28.04	3.6	13.1	0.0	2.4	27.2	1.50	0.5	1.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	1.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.2	63.5	0.2	1.1	
	28.57	3.6	12.9	0.0	2.4	29.3	1.85	0.6	2.9	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	<1.d.	0.1	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.5	94.1	0.2	0.9	
	29.38	3.5	13.0	0.0	2.4	24.0	1.28	<1.d.	1.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.9	0.6	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.3	67.4	0.2	0.9	
	29.91	3.5	12.9	0.0	2.4	26.5	1.22	0.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.7	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.1	58.2	0.1	0.6	
	30.38	3.0	17.6	0.0	2.0	23.4	1.11	0.6	1.0	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.2	111.4	0.2	0.6	

Tableau Annexes A5
San Carlos

Suite	Tps échant. (jours)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)	Y (ppt)	Zr (ppt)	La (ppt)	Ce (ppt)	Pr (ppt)	Nd (ppt)	Sm (ppt)	Er (ppt)	Tm (ppt)	Yb (ppt)	Lu (ppt)	Hf (ppt)	Pb (ppt)	Th (ppt)	U (ppt)
4	31.18	3.4	247.5	0.0	2.2	26.8	1.56	0.5	3.5	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.4	58.5	0.2	1.0
suite	31.45	3.7	218.6	0.0	2.4	29.4	1.90	1.4	6.3	1.8	2.6	<1.d.	2.3	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	176.5	0.5	1.7
	31.99	4.0	16.1	0.0	2.8	26.9	1.79	1.8	3.9	3.5	6.1	0.9	1.3	1.1	0.2	<1.d.	<1.d.	<1.d.	<1.d.	88.0	0.5	1.3
	32.25	4.4	16.6	0.0	3.1	34.0	1.80	0.6	3.5	1.3	1.2	0.4	<1.d.	<1.d.	0.3	<1.d.	<1.d.	<1.d.	0.8	447.4	0.3	1.0

n.a.: non analysé; l.d.: limite de détection

1.2. Olivines d'Hawaii

Annexe A6: Composition chimique globale des olivines d'Hawaii

Elements majeurs (wt. %)	Initial composition	Standard (valeurs mesurées)	Standard (Valeurs certifiées)
SiO ₂	40.16	47.29	47.77
TiO ₂	0.03	0.34	0.35*
Al ₂ O ₃	0.15	15.07	15.35
Fe ₂ O ₃	12.94	11.55	11.26
MnO	0.15	0.18	0.17
MgO	47.09	9.43	9.68
CaO	0.28	13.58	13.24
Na ₂ O	< 0.01	1.75	1.75
K ₂ O	< 0.01	3.30	3.28*
NiO	0.35		
Cr ₂ O ₃	n.d.		
Total	101.15		
LOI	-0.60		
CO ₂	0.22		
H ₂ O	0.08		

n.d.: non déterminé

* Valeurs certifiées avec le standard international GSD-11.

Les autres valeurs étant certifiées avec le standard international BIR-1.

Annexe A6 (suite)

Elements traces (ppm)	Composition
Li	1.54 ± 0.04
Sc	4.49 ± 0.03
Ti	217.83 ± 0.79
V	10.32 ± 0.02
Mn	1177 ± 8.61
Co	154 ± 1.02
Ni	2762 ± 14.30
Cu	7.29 ± 0.06
Zn	81.61 ± 0.84
As	0.10 ± 0.84
Mo	0.01 ± 3E-03
Cd	0.02 ± 2E-03
Sn	0.03 ± 3E-03
Sb	0.01 ± 4E-03
W	0.003 ± 7E-04
Rb	0.03 ± 3E-03
Sr	2.85 ± 0.06
Y	0.29 ± 0.01
Zr	1.33 ± 0.03
Nb	0.12 ± 2E-03
Cs	0.01 ± 4E-04
Ba	0.58 ± 0.02
La	0.09 ± 1E-03
Ce	0.18 ± 3E-03
Pr	0.02 ± 1E-03
Nd	0.11 ± 4E-03
Sm	0.03 ± 3E-03
Eu	0.01 ± 1E-03
Gd	0.05 ± 3E-03
Tb	0.01 ± 8E-04
Dy	0.05 ± 4E-03
Ho	0.01 ± 1E-03
Er	0.04 ± 2E-03
Tm	0.01 ± 7E-04
Yb	0.05 ± 9E-04
Lu	0.01 ± 5E-04
Hf	0.04 ± 2E-03
Ta	0.01 ± 2E-04
Pb	0.14 ± 4E-03
Th	0.01 ± 2E-04
U	0.002 ± 4E-04

Annexe A7: Composition chimique des minéraux initiaux et des produits de réactions

Ech.	H0-Lame Mince					H1-Lame Mince			H1'-Lame Mince			H2-Section polie	
	Analyses du 6/10/2011					Analyses du 30/03/2011			Analyses du 30/03/2011		Analyses du 30/03/2011		
	wt.%	Olivine	Verre basaltique	Chromite	Plagioclase	Cpx	Olivine	Ank.	Olivine	Ankerite	Olivine	Magnesite	
n	3	3	3	5	1	5	1	3	2	3	4		
SiO ₂	41.01 ± 0.34	55.83 ± 2.50	0.15 ± 0.11	51.99 ± 1.27	50.48	40.89 ± 0.20	2.41	40.76 ± 0.35	5.32 ± 1.45	40.16 ± 0.58	1.19 ± 0.37		
TiO ₂	< 0.01	2.57 ± 2.18	1.16 ± 0.09	< 0.03	1.24	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.03	< 0.01	< 0.03		
Al ₂ O ₃	0.06 ± 0.01	14.35 ± 2.22	14.95 ± 0.52	28.40 ± 2.59	4.32	0.08 ± 0.01	0.03	0.05 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.04 ± 0.01	< 0.03		
FeO ^T	11.77 ± 1.09	10.39 ± 2.15	24.64 ± 3.17	1.62 ± 0.91	10.00	11.25 ± 0.32	22.08	12.50 ± 2.20	17.06 ± 2.51	12.30 ± 2.41	9.24 ± 0.45		
MnO	0.13 ± 0.04	0.20 ± 0.03	0.28 ± 0.05	< 0.03	0.22	0.14 ± 0.01	0.82	0.18 ± 0.02	0.81 ± 0.01	0.17 ± 0.03	0.11 ± 0.01		
MgO	46.62 ± 1.16	4.13 ± 3.02	11.29 ± 1.83	0.30 ± 0.18	16.33	46.71 ± 0.53	12.51	45.92 ± 2.00	4.87 ± 3.82	46.27 ± 1.90	42.2 ± 0.87		
CaO	0.19 ± 0.04	8.87 ± 1.87	0.04 ± 0.03	12.40 ± 1.66	16.45	0.19 ± 0.01	13.30	0.21 ± 0.02	13.81 ± 0.25	0.21 ± 0.02	0.66 ± 0.29		
Na ₂ O	< 0.04	2.53 ± 0.10	< 0.04	3.98 ± 0.80	0.29	< 0.04	0.26	< 0.04	0.09 ± 0.09	< 0.04	0.27 ± 0.05		
K ₂ O	< 0.01	0.48 ± 0.40	< 0.01	0.19 ± 0.13	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01		
NiO	0.38 ± 0.04	< 0.02	0.14 ± 0.01	< 0.02	< 0.04	0.38 ± 0.04	0.47	0.40 ± 0.04	0.25 ± 0.11	0.38 ± 0.05	0.28 ± 0.04		
Cr ₂ O ₃	0.18 ± 0.12	< 0.04	46.56 ± 1.58	< 0.03	< 0.04	0.11 ± 0.02	0.46	0.08 ± 0.05	0.33 ± 0.07	0.08 ± 0.04	0.08 ± 0.03		
Total	100.3	99.35	99.21	98.88	99.33	99.75	52.35	100.1	42.60	99.61	54.04		
CO ₂							47.65*		57.4*		45.96*		

* CO₂ calculé en assumant que le total est 100 wt. %

Annexe A8: Propriétés pétrophysiques des échantillons fabriqués pour les expériences sur les olivines d'Hawaii

Echantillon	H0	H1*	H1'*	H2*
Porosité initiale (%)	5.71	4.35	6.15	6.02
Permeabilité initiale (10^{-18} m^2)	40	38	330	41
Susceptibilité magnétique initiale ($10^{-8} \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$)	19.4	22.2	18.1	21.4
Nom de l'échantillon dans l'expérience	-	H1	H2	H3
Expérience	-	1	2	3
Perméabilité finale (10^{-18} m^2)	-	1	1	1
Susceptibilité magnétique finale ($10^{-8} \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$)	-	23.1	19.4	21.1

* Echantillons utilisés dans les expériences de percolation réactive

Annexe A9: Conditions expérimentales

Echantillon	H1	H1'	H2
Expérience	1	2	3
Durée (heures)	123.75	92.39	55.8
Banc utilisé	ICARE 2	ICARE 2	ICARE 2
Température (°C)	180	180	180
pCO ₂ (MPa)	10	10	10
P totale (MPa)	12	12	12
Composition du fluide injecté (mol.L ⁻¹)	Eau MilliQ avec 0.57 M de NaHCO ₃	Eau MilliQ avec 0.57 M de NaHCO ₃	Eau MilliQ avec 0.57 M de NaHCO ₃
Débit d'injection Q (mL.h ⁻¹)	1.0 (0 ≤ t* < 80.09) 0.5 (80.09 ≤ t < 91.04) 0.3 (91.04 ≤ t < 101.60) 0.25 (101.60 ≤ t < 104.89) 0.1 (104.89 ≤ t)	1.0 (0 ≤ t < 55.84) 0.7 (55.84 ≤ t < 65.50) 0.5 (65.50 ≤ t < 66.48) 0.3 (66.48 ≤ t < 78.03) 0.2 (78.03 ≤ t < 89.14) 0.1 (89.14 ≤ t < 90.00) 0.05 (90.00 ≤ t)	0.1

* temps en heures

Annexe A10: Analyses ICP-AES. Composition du fluide injecté et des fluides prélevés en sortie d'échantillons

ICP-AES 7/02/2011	Tps échant. (h)	Vol. fluide prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)
Exp.	Limite de détection		0.003	0.01	0.03	0.01	0.003	0.01
H1 (1 mL.h ⁻¹)	1.25	1.25	8.66	< 0.01	0.48	6.26	6.97	13916
	2.00	0.75	42.75	< 0.01	0.73	1.35	2.42	12698
	7.20	2.00	44.89	0.37	0.61	0.84	1.32	12955
	12.00	2.00	41.87	0.85	0.54	0.71	1.08	13033
	26.50	2.00	41.52	< 0.01	0.94	0.62	0.97	12931
	47.00	2.00	55.27	< 0.01	2.07	0.50	0.75	12944
	61.00	2.00	61.19	< 0.01	2.34	0.38	0.62	12856
	77.50	2.00	66.33	< 0.01	1.63	0.31	0.54	12716
	123.75	2.00	131.5	< 0.01	5.32	0.46	0.75	12875
H1' (1 mL.h ⁻¹)	1.00	1.00	18.90	0.02	5.02	1.79	7.18	13233
	2.50	1.50	90.00	0.67	0.82	0.86	3.03	n.a.
	7.00	2.00	88.40	0.58	0.78	0.74	1.77	n.a.
	16.25	2.00	74.20	0.36	0.70	0.68	1.14	n.a.
	18.75	2.00	66.60	0.39	0.69	0.59	0.96	12540
	21.25	2.00	64.60	0.35	0.64	0.57	1.26	n.a.
	23.75	2.00	62.10	0.32	0.70	0.51	0.92	12212
	40.50	2.00	55.20	< 0.01	0.36	0.56	1.00	13523
	44.25	2.00	56.25	< 0.01	0.45	0.34	0.94	13122
	72.75	2.00	55.26	< 0.01	0.47	0.44	1.09	13834
	90.00	2.00	60.16	< 0.01	0.58	0.29	0.85	13827

n.a.: non analysé

Annexe A11: Analyses ICP-MS. Composition du fluide injecté et des fluides prélevés en sortie d'échantillons

ICP-MS 3/12/2010	Tps échant. (h)	Vol. fluide prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Sc (ppb)	V (ppb)	Cr (ppb)	Co (ppb)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)
		Limite de détection	0.912	0.002	0.003	2E-05	0.005	0.037	0.006	0.004	0.047	0.009	0.206	0.034	1.038	0.008	0.745	0.002
		SLRS-4 (valeurs mesurées)	2.0	0.05	1.40	0.003	0.10	5.12	0.01	0.33	0.28	0.04	0.57	1.6	1.3	0.43	n.d.	0.25
		SLRS-4 (valeurs préférées)	1.86	0.05	1.60	0.003	0.10	6.20	0.01	0.32	0.33	0.03	0.67	1.81	0.93	0.54	n.d.	0.23
Exp.		Eau Volvic (fluide inj.)	25.21	0.03	0.94	0.01	0.67	6.70	< l.d.	0.96	25.62	1.60	35.56	362.44	26.56	0.72	28.46	0.09
H1 (1 ml/h)	1.25	1.25	27.62	0.10	2.45	0.02	1.13	7.25	< l.d.	13.46	129.09	5.54	55.01	256.39	70.02	13.02	170.29	0.43
	2.00	0.75	50.91	0.55	1.45	0.02	1.56	2.88	< l.d.	88.41	166.32	3.17	49.96	430.20	116.96	11.21	308.81	4.18
	7.20	2.00	54.17	1.26	0.93	0.02	1.14	2.52	< l.d.	70.83	139.15	2.00	30.19	199.90	64.84	11.57	245.58	1.88
	12.00	2.00	46.82	1.96	0.75	0.01	0.90	2.18	< l.d.	48.12	131.83	2.41	22.46	65.63	60.86	10.55	198.09	0.62
	26.50	2.00	41.32	0.74	0.65	0.02	1.66	1.86	< l.d.	25.03	136.85	2.19	26.42	31.32	41.50	11.27	188.72	0.22
	47.00	2.00	88.82	0.48	0.54	0.02	2.02	2.00	< l.d.	23.98	150.81	2.44	28.61	20.91	41.43	12.11	192.00	0.22
	61.00	2.00	73.02	0.14	0.43	0.02	2.39	1.85	< l.d.	22.93	164.77	2.69	30.81	10.50	41.36	12.61	184.12	0.21
	77.50	2.00	69.61	0.15	0.42	0.02	1.90	2.20	< l.d.	21.07	173.40	2.74	31.04	13.50	62.71	13.07	186.24	0.24
	123.75	2.00	82.29	0.08	0.49	0.01	2.38	2.44	< l.d.	14.39	189.71	2.32	36.09	19.20	63.20	7.32	179.53	0.18
H1' (1 ml/h)	1.00	1.00	33.99	0.08	2.00	0.05	2.09	8.99	< l.d.	66.28	364.53	11.24	219.98	124.33	74.87	9.96	120.88	1.29
	2.50	1.50	125.76	0.68	0.97	0.03	1.66	3.86	< l.d.	76.97	316.87	4.03	101.24	90.54	34.40	8.87	267.67	2.41
	7.00	2.00	118.49	0.70	0.82	0.02	1.32	2.94	< l.d.	55.91	229.96	2.88	51.86	53.26	27.10	10.46	181.30	0.87
	16.25	2.00	95.19	0.49	0.78	0.02	1.10	2.12	< l.d.	31.66	182.39	2.16	33.89	25.42	21.10	9.85	131.40	0.30
	18.75	2.00	87.38	0.54	0.72	0.02	1.19	1.97	< l.d.	27.82	177.21	2.02	30.87	25.56	14.58	10.14	121.07	0.22
	21.25	2.00	80.93	0.47	0.68	0.02	0.92	2.47	< l.d.	23.76	158.21	1.88	28.46	28.83	32.59	10.17	116.66	0.24
	23.75	2.00	78.19	0.45	0.60	0.02	1.03	1.91	< l.d.	21.83	160.46	1.85	25.93	23.27	35.05	10.19	105.91	0.15
	40.50	2.00	73.87	0.31	0.63	0.02	1.06	1.87	< l.d.	16.60	156.49	1.87	25.19	15.49	23.09	10.26	108.65	0.13
	44.25	2.00	78.86	0.31	0.58	0.02	1.07	2.32	< l.d.	14.18	155.37	1.93	26.52	17.49	24.98	10.10	107.03	0.14
	72.75	2.00	74.98	0.31	0.53	0.02	1.09	2.46	< l.d.	11.75	154.25	2.00	27.85	19.50	26.87	9.93	105.42	0.14
	90.00	2.00	78.57	0.17	0.55	0.01	1.19	2.09	< l.d.	10.03	154.87	2.26	26.30	15.67	35.53	12.51	118.67	0.15
H2 (0.1 ml/h)	-2.00	-	24.07	0.02	0.87	0.00	0.08	3.76	< l.d.	0.03	2.00	0.58	2.64	1.45	6.21	0.65	26.60	1.00
	0.00	-	22.97	0.02	0.91	0.02	0.96	6.30	< l.d.	0.74	28.77	2.08	49.53	311.53	24.21	0.83	28.43	0.09
	2.00	0.20	35.59	0.11	1.51	0.05	3.25	8.22	< l.d.	47.00	255.49	6.02	120.55	1153.2	154.11	3.16	100.53	1.72
	11.30	0.93	273.04	0.14	1.11	0.05	2.22	5.23	< l.d.	77.53	250.50	5.97	113.05	1979.4	183.17	3.68	696.80	1.31
	21.20	0.99	329.21	0.31	1.03	0.04	2.10	6.33	< l.d.	52.86	258.30	4.96	82.06	1769.1	234.34	3.43	583.27	1.13
	33.70	1.25	288.01	0.19	0.83	0.03	1.38	4.77	< l.d.	40.85	215.97	3.75	67.27	1970.1	234.69	3.08	384.44	0.65
	45.80	1.21	336.75	0.19	0.73	0.03	1.41	3.59	< l.d.	40.12	227.75	3.69	62.59	1905.1	217.02	2.82	305.08	0.61
	55.80	1.00	371.39	0.17	0.52	0.03	1.61	3.29	< l.d.	36.80	246.92	3.66	63.18	1381.3	287.35	2.82	290.57	0.53

Tableau Annexes A11
Hawaii

Annexe A11 (suite)

Suite	Tps échant. (h)	As (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Y (ppb)	Zr (ppb)	Cs (ppb)	Ba (ppb)	La (ppb)	Ce (ppb)	Pr (ppb)	Nd (ppb)	Sm (ppb)	Er (ppb)	Tm (ppb)	Yb (ppb)	Lu (ppb)	Hf (ppb)	Pb (ppb)	Th (ppb)
	l.d.	0.001	0.002	0.022	0.001	0.019	0.001	0.092	0.005	0.002	0.003	0.002	0.005	0.003	0.006	0.004	0.002	0.0004	0.126	0.0002
	SLRS-4 _{mes}	0.66	1.4	26	0.13	0.09	0.01	13	0.05	0.01	0.04	0.00	0.02	0.003	0.08	0.02	0.04	n.d.	0.35	0.07
	SLRS-4 _{std}	0.68	1.53	26.30	0.15	0.12	0.01	12.22	0.29	0.36	0.07	0.27	0.06	0.01	0.00	0.01	0.002	n.d.	0.09	0.02
Exp.	Volvic	0.05	0.09	41.77	0.03	0.24	0.03	5.23	0.03	0.03	< l.d.	0.02	< l.d.	0.01	1.31	0.01				
H1	1.25	0.28	1.47	43.58	0.30	1.10	0.20	40.56	0.11	0.18	0.02	0.06	0.09	0.05	0.02	< l.d.	< l.d.	0.03	5.12	0.10
	2.00	0.93	4.06	18.36	0.20	10.44	0.71	21.09	0.16	0.20	0.02	0.08	0.04	0.04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.05	13.17	0.03
	7.20	0.55	2.34	15.35	0.10	11.55	0.11	25.04	0.11	0.16	0.02	0.09	0.02	0.03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.09	17.26	0.02
	12.00	0.28	1.49	13.88	0.09	7.79	0.18	25.20	0.10	0.19	0.02	0.06	0.05	0.03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.10	16.06	0.02
	26.50	0.24	1.12	14.87	0.07	3.92	0.97	27.99	0.07	0.13	0.02	0.04	0.05	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.05	10.37	0.01
	47.00	0.15	1.14	13.85	0.06	2.20	0.53	33.91	0.06	0.18	0.01	0.13	0.09	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.04	8.32	0.01
	61.00	0.12	1.17	12.84	0.04	1.92	0.09	39.83	0.05	0.08	0.02	0.09	0.04	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	6.26	0.01
	77.50	0.12	1.20	14.91	0.06	1.72	0.46	50.08	0.06	0.10	0.01	0.06	0.02	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.02	7.38	0.01
	123.75	0.14	0.88	9.00	0.06	0.70	0.13	32.70	0.12	0.12	0.01	0.03	0.04	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.01	3.05	0.01
H1'	1.00	0.49	1.86	32.95	0.09	1.72	13.69	45.33	0.07	0.09	0.01	0.06	0.04	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	3.13	0.04
	2.50	0.67	1.59	16.85	0.06	6.90	1.89	15.17	0.06	0.09	0.01	0.05	0.04	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.06	5.92	0.02
	7.00	0.41	1.52	15.47	0.06	7.03	0.51	11.63	0.05	0.07	0.01	0.05	0.04	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.09	1.97	0.03
	16.25	0.25	1.26	11.43	0.04	4.71	0.51	8.96	0.04	0.09	0.01	0.03	0.06	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.07	2.23	0.02
	18.75	0.22	1.15	10.19	0.03	3.53	0.30	7.41	0.04	0.07	< l.d.	0.02	0.03	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.05	2.21	0.02
	21.25	0.17	1.03	13.98	0.04	3.03	0.26	11.63	0.05	0.07	< l.d.	0.04	0.03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.06	2.45	0.01
	23.75	0.16	1.17	10.82	0.04	2.79	0.31	9.84	0.04	0.07	< l.d.	0.03	0.02	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.04	2.35	0.01
	40.50	0.12	0.98	9.68	0.04	1.98	0.24	8.27	0.04	0.06	0.01	0.03	0.02	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	2.91	0.01
	44.25	0.14	1.10	8.78	0.04	1.72	0.26	7.58	0.04	0.07	0.01	0.04	0.02	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	2.86	0.01
	72.75	0.15	1.23	7.89	0.04	1.46	0.28	6.89	0.05	0.07	0.01	0.04	0.02	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.02	2.81	0.01
	90.00	0.14	1.20	10.18	0.04	1.68	0.77	8.98	0.06	0.07	0.02	0.06	0.03	0.03	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	3.97	0.01
H2	-2.00	0.04	0.11	34.86	0.01	0.22	0.01	1.50	0.02	0.03	< l.d.	0.03	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.01	1.01	0.00
	0.00	0.02	0.16	24.46	0.01	0.27	0.04	2.81	0.12	0.03	< l.d.	0.03	< l.d.	0.01	1.21	0.00				
	2.00	0.26	3.70	97.19	0.03	1.32	0.75	21.92	0.06	0.08	0.01	0.02	0.03	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.02	3.66	0.01
	11.30	0.63	4.12	57.25	0.02	2.06	3.79	18.66	0.05	0.08	< l.d.	0.04	0.03	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.02	3.52	0.01
	21.20	0.62	3.91	49.50	0.06	4.39	3.91	19.43	0.11	0.23	0.02	0.06	0.05	0.02	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.04	3.96	0.01
	33.70	0.34	5.37	40.46	0.02	4.03	2.58	14.32	0.05	0.06	0.01	0.05	0.07	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	1.86	0.01
	45.80	0.27	2.26	35.72	0.02	4.35	2.47	14.46	0.04	0.06	0.01	0.04	0.04	< l.d.	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.01	2.03	0.01
	55.80	0.27	1.92	29.68	0.02	5.04	2.10	17.40	0.03	0.04	< l.d.	0.05	0.04	0.01	< l.d.	< l.d.	< l.d.	0.03	1.93	0.00

Tableau Annexes A11
Hawaii

1.3. Basaltes de Stapafell

Annexe A12: Composition chimique globale des basaltes de Stapafell

Elements	Composition	Standard (valeurs mesurées)	Standard (Valeurs certifiées)
SiO ₂ (wt. %)	48.50	47.71	47.77
TiO ₂	1.58	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	14.35	15.21	15.35
Fe ₂ O ₃	12.32	11.54	11.26
MnO	0.19	0.18	0.17
MgO	9.29	9.30	9.68
CaO	12.16	13.58	13.24
Na ₂ O	1.86	1.74	1.75
K ₂ O	0.27	n.d.	n.d.
Total	100.72		
LOI	-0.42		
CO ₂ (wt. %)	< 0.05		
H ₂ O	0.24		

n.d.: non déterminé

* Valeurs certifiées avec le standard international GSD-11.

Les autres valeurs étant certifiées avec le standard international BIR-1.

Annexe A13: Propriétés pétrophysiques des échantillons fabriqués pour les expériences sur les basaltes de Stapafell

Echantillon	Comp_B1*	Comp_B2*
Masse initiale (g)	1.36	1.07
Porosité initiale (%)	18.91	28.35
Permeabilité initiale (10^{-15} m^2)	3.72	4.28
Susceptibilité magnétique initiale ($10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)	3.67	3.65
Nom de l'échantillon dans l'expérience	B1	B2
Expérience	1	2
Masse finale (g)	1.29	1.19
Perméabilité finale (10^{-15} m^2)	0.05	1.25
Susceptibilité magnétique finale ($10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)	2.51	1.31

* Echantillons utilisés dans les expériences de percolation réactive

Annexe A14: Conditions expérimentales

Echantillon	B1	B2
Expérience	1	2
Durée (jours)	28.33	24.02
Banc utilisé	ICARE 3	ICARE 3
Température (°C)	185	185
pCO2 (Mpa)	1	10
P totale (MPa)	20	20
pH calculé	3.9	3.4
Composition du fluide injecté (mol.L ⁻¹)	Eau Volvic®	Eau Volvic®
Débit d'injection Q (mL.h ⁻¹)	0.5	0.5

Annexe A15: Analyses ICP-MS. Composition du fluide injecté et des fluides prélevés en sortie d'échantillons

ICPMS	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)
		Limite de détection	8E-03	8E-06	3E-06	8E-07	2E-06	1E-02	1E-05	2E-05	2E-03	7E-03	2E-02	3E-02	4E-04	0.006	3E-04	2E-04	0.007	2E-03
		SLRS-5 exp. 1	1.89	0.045	2.53	0.004	0.10	10.66	5.32	0.10	0.01	0.46	16.74	1.23	0.46	5.98	0.29	1.22	53.14	14.9
		SLRS-5 exp. 2	1.93	0.049	2.53	0.004	0.09	10.83	5.27	0.84	0.01	0.57	18.66	1.15	0.41	5.74	0.26	1.11	45.66	12.7
		SLRS-5 (standard)	1.92	0.049	2.52	0.004	0.09	10.32	5.46	0.86	0.01	0.48	17.50	0.99	0.45	6.56	0.32	1.24	53.80	14.2
Exp.	Fluide inj.	-	14.95	0.002	8.73	0.034	0.01	12.10	12.80	6.77	0.10	41.79	44.77	95.49	8.45	8.69	2.17	5.84	61.52	0.41
1	0.27	3.2	148.20	0.07	1.88	0.02	0.03	6.99	50.59	10.96	0.20	198.7	95.64	708.9	28.64	23.30	6.19	28.44	21.77	<1.d.
avr.-13	0.53	3.2	165.49	0.05	0.14	0.01	0.03	14.57	45.08	11.57	0.11	119.1	54.38	558.9	28.86	19.87	4.96	41.68	38.70	3.42
	0.80	3.2	161.83	0.05	0.14	0.02	0.03	17.22	38.17	12.86	0.06	104.8	36.36	492.5	24.90	18.25	4.18	46.87	45.86	5.67
	1.33	6.4	161.67	0.05	0.15	0.01	0.04	17.78	32.16	14.93	<1.d.	97.20	23.52	458.8	19.89	16.87	3.52	48.01	53.56	9.14
	1.60	3.2	166.67	0.06	0.16	0.01	0.05	18.25	29.18	16.77	0.04	77.38	23.77	394.8	17.27	16.94	2.82	47.25	61.17	12.60
	1.87	3.2	154.17	0.06	0.16	0.01	0.05	18.25	27.67	17.51	<1.d.	100.1	16.54	394.9	16.32	17.00	2.58	46.85	69.47	15.04
	2.40	6.4	147.50	0.07	0.14	0.01	0.05	17.36	25.62	17.71	0.01	69.41	7.50	326.1	14.89	16.16	1.99	45.06	77.92	17.30
	2.67	3.2	148.55	0.07	0.15	0.01	0.05	18.85	25.81	18.77	<1.d.	60.33	7.26	281.5	14.59	16.29	1.70	44.61	93.87	21.89
	2.93	3.2	141.59	0.07	0.14	0.01	0.05	18.03	24.64	18.26	0.01	46.71	5.25	246.3	14.01	15.75	1.45	42.94	99.80	23.73
	3.47	6.4	142.13	0.08	0.14	0.01	0.05	18.34	24.51	18.89	0.01	40.71	<1.d.	227.0	13.73	15.67	1.26	42.72	112.9	28.71
	3.74	3.2	139.74	0.08	0.15	0.01	0.05	18.58	24.20	18.92	<1.d.	36.68	2.13	199.5	13.55	15.77	<1.d.	42.25	122.5	33.25
	4.54	9.6	135.55	0.09	0.15	0.01	0.06	17.66	23.59	18.60	<1.d.	33.31	<1.d.	178.6	12.80	15.45	<1.d.	40.66	121.4	37.56
	5.07	6.4	135.29	0.10	0.16	0.01	0.06	19.07	23.62	18.75	<1.d.	27.22	<1.d.	148.3	12.57	15.25	<1.d.	39.70	136.9	51.23
	5.60	6.4	129.29	0.12	0.12	0.01	0.05	15.04	22.58	17.92	<1.d.	22.40	<1.d.	126.1	11.20	15.23	<1.d.	37.80	111.7	48.84
	5.87	3.3	145.32	0.14	0.10	0.01	0.05	14.96	22.64	18.29	<1.d.	18.60	<1.d.	97.65	11.41	15.24	<1.d.	38.84	109.7	52.77
	6.67	9.6	145.16	0.15	0.11	0.01	0.06	19.70	23.63	18.85	<1.d.	16.49	4.55	88.96	12.08	18.09	<1.d.	39.12	136.9	68.59
	7.47	9.6	140.63	0.16	0.09	0.01	0.06	17.25	23.14	18.03	<1.d.	13.43	<1.d.	62.69	11.75	15.16	<1.d.	36.95	128.3	87.66
	7.73	3.2	137.59	0.16	0.09	0.01	0.06	18.77	23.29	17.73	<1.d.	12.18	<1.d.	48.56	11.94	14.96	<1.d.	36.01	139.0	110.0
	8.27	6.5	136.90	0.15	0.09	0.01	0.06	18.89	23.50	17.26	<1.d.	11.46	<1.d.	47.13	11.78	14.68	<1.d.	34.74	141.6	120.6
	8.80	6.4	137.64	0.16	0.09	0.01	0.07	20.20	24.27	17.27	<1.d.	11.03	<1.d.	35.95	11.93	14.45	<1.d.	33.99	150.5	144.8
	9.33	6.4	133.55	0.15	0.09	0.01	0.07	19.79	24.06	16.53	<1.d.	10.01	<1.d.	32.19	11.88	14.74	<1.d.	33.08	152.4	156.9
	9.88	6.5	135.18	0.16	0.10	0.01	0.07	21.75	25.04	16.64	0.01	9.52	<1.d.	27.42	12.02	14.58	<1.d.	32.64	164.6	185.4
	10.41	6.4	131.48	0.16	0.09	0.01	0.08	22.29	24.93	16.00	<1.d.	9.08	<1.d.	22.05	11.77	14.41	<1.d.	30.65	169.9	206.8
	10.67	3.2	136.05	0.16	0.10	0.01	0.08	24.06	26.47	16.51	<1.d.	9.06	<1.d.	19.94	12.54	15.91	<1.d.	31.73	186.3	238.1
	12.54	9.6	127.54	0.15	0.10	0.01	0.09	26.04	26.40	14.78	<1.d.	7.49	<1.d.	15.05	12.04	15.21	<1.d.	26.92	197.7	296.6
	13.34	9.6	143.19	0.17	0.97	0.01	0.10	29.33	29.78	15.76	<1.d.	8.54	<1.d.	15.20	11.68	19.14	<1.d.	27.76	211.3	289.2
	13.87	6.4	136.69	0.16	0.93	0.01	0.10	28.83	29.60	15.23	<1.d.	8.03	<1.d.	14.26	11.46	19.23	<1.d.	27.36	210.8	296.4

Tableau Annexes A15

Stapafell

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)
1	14.41	6.5	133.64	0.16	0.90	0.01	0.11	30.61	29.40	14.59	0.01	9.69	< l.d.	15.32	11.19	18.32	< l.d.	25.33	216.8	307.0
suite	14.94	6.4	127.73	0.15	0.95	0.01	0.12	29.30	29.56	14.23	0.01	8.92	< l.d.	15.04	11.27	19.32	< l.d.	25.26	216.1	302.0
	15.48	6.4	120.50	0.14	1.03	0.01	0.11	30.96	28.66	13.18	< l.d.	6.65	< l.d.	13.26	11.07	18.11	< l.d.	22.72	225.5	313.0
	15.73	3.0	118.00	0.15	1.01	0.01	0.11	31.42	29.12	13.03	< l.d.	8.73	< l.d.	13.13	11.11	18.36	< l.d.	21.66	227.1	317.7
	16.27	6.4	119.44	0.14	1.10	0.01	0.12	32.56	29.44	12.90	< l.d.	6.51	< l.d.	12.55	11.39	18.87	< l.d.	21.33	240.1	329.6
	16.54	3.2	117.14	0.14	1.14	0.01	0.12	32.75	29.04	12.45	< l.d.	6.16	< l.d.	12.58	11.31	18.58	< l.d.	20.16	242.9	331.6
	16.81	3.2	118.60	0.14	1.15	0.01	0.11	33.04	29.81	12.49	< l.d.	5.87	< l.d.	11.49	11.74	19.32	< l.d.	20.53	251.1	344.2
	17.34	6.4	116.66	0.14	1.11	0.01	0.11	31.55	29.77	12.25	0.01	5.85	< l.d.	13.04	11.37	18.90	< l.d.	19.65	243.4	327.4
	17.61	3.2	118.27	0.14	1.16	0.01	0.12	32.22	30.32	12.34	< l.d.	6.12	< l.d.	10.80	11.55	19.56	< l.d.	19.54	249.8	332.1
	17.88	3.2	116.50	0.13	1.15	0.01	0.12	31.30	30.02	12.02	< l.d.	5.71	< l.d.	12.68	11.51	19.27	< l.d.	19.11	247.6	323.4
	18.40	6.2	113.45	0.13	1.17	0.01	0.11	30.57	29.67	11.58	< l.d.	5.31	< l.d.	10.11	11.34	19.05	< l.d.	18.32	245.9	314.0
	18.67	3.2	112.59	0.13	1.20	0.01	0.12	29.73	29.79	11.41	< l.d.	5.43	< l.d.	10.29	11.49	19.66	< l.d.	17.81	246.2	310.3
	20.28	19.3	105.96	0.11	1.26	0.01	0.12	28.27	29.93	11.12	< l.d.	5.28	< l.d.	21.15	11.13	19.52	< l.d.	16.60	234.0	276.6
	20.53	3.0	105.74	0.11	1.33	0.01	0.10	26.78	29.39	10.67	< l.d.	4.80	< l.d.	11.94	11.34	20.40	< l.d.	16.54	233.1	269.1
	20.80	3.2	107.25	0.11	1.37	0.01	0.11	28.48	29.82	10.56	< l.d.	4.91	< l.d.	11.02	11.42	19.83	< l.d.	15.49	244.8	271.8
	21.34	6.4	104.59	0.11	1.35	0.01	0.11	27.79	29.35	10.11	0.01	4.99	< l.d.	10.80	11.32	19.20	< l.d.	14.50	246.5	266.4
	21.87	6.4	103.30	0.11	1.38	0.01	0.12	27.53	29.38	9.81	0.01	4.97	< l.d.	15.33	11.36	19.44	< l.d.	13.57	245.5	257.0
	22.41	6.4	101.29	0.11	1.42	0.01	0.13	27.25	29.27	9.61	< l.d.	6.19	< l.d.	12.10	11.29	19.27	< l.d.	13.00	248.4	248.9
	22.94	6.4	100.69	0.11	1.46	0.01	0.14	27.25	29.19	9.40	< l.d.	5.51	< l.d.	12.50	11.42	19.73	< l.d.	12.48	249.3	240.9
	23.48	6.4	99.19	0.11	1.47	0.01	0.14	27.38	29.29	9.36	< l.d.	5.17	< l.d.	12.34	11.40	19.67	< l.d.	12.00	247.8	229.5
	23.74	3.1	98.60	0.11	1.54	0.01	0.13	27.44	29.57	9.18	< l.d.	5.40	< l.d.	14.93	11.41	19.99	< l.d.	11.61	248.4	222.8
	24.28	6.44	95.87	0.11	1.52	0.01	0.13	27.20	28.83	8.86	< l.d.	5.25	< l.d.	13.75	11.37	19.87	< l.d.	11.24	248.2	216.4
	24.54	3.11	92.81	0.11	1.49	0.01	0.13	26.04	28.14	8.53	< l.d.	5.23	< l.d.	14.50	10.98	19.11	< l.d.	10.58	240.3	200.8
	25.81	3.32	92.37	0.11	1.50	0.01	0.13	25.88	28.07	8.64	< l.d.	5.05	< l.d.	13.70	11.07	19.38	< l.d.	10.52	239.1	197.4
	28.30	6.42	98.51	0.05	1.73	0.02	0.07	20.59	23.53	6.81	0.02	11.36	< l.d.	27.73	9.09	20.37	< l.d.	8.45	183.7	93.14
2	0.13	3.15	139.2	0.07	5.99	0.08	0.19	29.16	40.48	13.48	0.11	115.0	< l.d.	132.1	27.77	20.45	< l.d.	32.21	130.3	78.65
juin-13	0.40	3.35	175.2	0.07	8.24	0.13	0.26	37.99	40.33	15.80	0.04	108.3	< l.d.	125.9	28.77	20.46	< l.d.	41.25	191.3	101.0
	0.67	3.11	180.0	0.06	12.34	0.19	0.40	39.94	36.73	16.46	0.03	106.8	< l.d.	128.2	23.84	19.38	< l.d.	39.52	223.7	116.6
	0.93	3.14	179.4	0.06	16.50	0.26	0.55	41.98	34.91	16.52	0.02	108.7	< l.d.	126.7	20.92	19.14	1.24	37.02	239.2	140.2
	1.33	6.46	188.3	0.06	22.81	0.43	0.92	46.70	35.24	16.95	0.02	130.4	< l.d.	132.1	18.88	24.57	< l.d.	33.68	257.3	194.9
	1.87	6.49	182.8	0.05	24.72	0.63	1.33	49.63	32.71	16.00	0.02	141.2	< l.d.	149.1	15.81	29.49	< l.d.	31.57	261.8	286.6
	2.40	6.25	182.2	0.05	22.72	0.58	1.29	46.16	30.42	15.03	0.02	134.1	< l.d.	148.8	13.38	34.51	< l.d.	30.22	233.9	280.0
	2.80	3.35	173.5	0.04	22.44	0.48	1.07	44.16	28.61	14.86	< l.d.	101.6	< l.d.	127.0	13.18	31.79	< l.d.	30.60	231.4	273.1
	3.07	3.11	175.6	0.04	24.30	0.53	1.14	46.49	29.10	14.87	< l.d.	108.0	< l.d.	120.6	13.42	32.45	< l.d.	29.67	239.3	286.0

Tableau Annexes A15
Stapafell

Exp	Tps échant. (jours)	Vol. prélevé (mL)	Si (ppm)	Al (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Ca (ppm)	Na (ppm)	K (ppm)	P (ppm)	Ni (ppb)	Cu (ppb)	Zn (ppb)	Li (ppb)	B (ppb)	Sb (ppb)	Rb (ppb)	Sr (ppb)	Ba (ppb)
suite	3.47	6.49	168.9	0.04	24.58	0.54	1.14	45.56	28.08	14.20	< l.d.	107.5	< l.d.	118.7	12.74	34.16	< l.d.	28.43	234.2	279.9
	4.28	12.74	166.5	0.04	25.78	0.56	1.19	46.97	28.03	13.80	< l.d.	105.0	< l.d.	125.0	12.14	43.43	< l.d.	26.20	235.8	263.4
	5.34	12.72	165.5	0.03	24.56	0.48	1.03	44.69	26.82	13.47	< l.d.	91.13	< l.d.	110.4	11.19	148.9	< l.d.	26.68	223.7	227.3
	6.27	9.60	156.7	0.03	21.60	0.34	0.71	42.22	25.48	13.75	0.01	60.42	1.72	115.4	10.89	35.93	< l.d.	27.98	220.3	213.7
	6.94	6.49	155.2	0.03	25.19	0.42	0.85	43.51	25.90	13.05	0.01	64.66	< l.d.	99.37	11.28	36.63	< l.d.	25.80	227.4	235.4
	7.47	6.37	154.7	0.03	25.04	0.42	0.85	43.95	25.55	12.79	0.01	63.59	< l.d.	129.6	10.82	39.19	< l.d.	25.81	224.7	227.8
	7.87	3.13	151.9	0.03	26.19	0.44	0.90	45.36	25.50	12.52	< l.d.	62.80	< l.d.	81.93	10.85	36.87	< l.d.	24.68	231.5	233.0
	8.40	9.63	148.5	0.03	23.85	0.40	0.79	41.31	24.91	12.13	< l.d.	56.03	< l.d.	77.51	9.98	36.45	< l.d.	24.09	211.8	207.5
	8.93	3.15	139.8	0.03	17.46	0.24	0.51	36.59	23.28	12.42	< l.d.	37.18	< l.d.	64.87	8.54	31.00	< l.d.	25.71	187.9	171.2
	9.34	6.47	144.2	0.03	19.68	0.26	0.53	40.22	23.99	12.53	< l.d.	35.37	< l.d.	63.89	9.51	31.33	0.53	25.13	206.5	193.6
	9.87	6.29	129.0	0.03	20.39	0.26	0.51	37.67	22.53	11.39	0.01	28.84	< l.d.	56.02	9.51	30.39	< l.d.	23.08	203.5	200.0
	10.40	6.49	132.4	0.03	21.67	0.28	0.51	39.37	23.57	11.86	< l.d.	29.38	< l.d.	58.73	9.92	31.52	< l.d.	23.38	212.0	210.5
	10.94	6.49	159.7	0.03	24.71	0.31	0.54	43.21	26.58	12.74	0.01	27.26	< l.d.	56.29	11.40	39.35	< l.d.	23.38	220.3	198.0
	13.28	31.17	147.3	0.01	30.73	0.45	0.56	48.03	26.72	11.33	< l.d.	214.4	2.19	92.90	11.16	32.38	< l.d.	19.43	233.7	190.5
	14.21	9.50	140.2	0.01	31.87	0.45	0.61	49.48	26.44	11.01	0.03	128.2	< l.d.	67.57	10.91	36.04	< l.d.	19.24	236.0	186.2
	14.87	6.40	134.9	0.01	25.63	0.36	0.54	42.29	25.66	11.06	0.02	103.7	< l.d.	71.51	9.72	34.28	< l.d.	19.46	199.2	151.5
	15.40	6.40	139.0	0.01	18.86	0.22	0.36	38.18	25.39	11.55	< l.d.	64.16	< l.d.	56.09	8.53	27.94	< l.d.	20.63	188.5	133.6
	15.94	6.40	135.8	0.01	17.24	0.18	0.29	39.44	25.48	11.78	< l.d.	45.35	< l.d.	47.32	9.02	26.94	< l.d.	20.98	202.8	144.2
	16.47	6.40	131.5	0.01	16.30	0.17	0.27	39.32	25.34	11.56	0.01	37.35	< l.d.	44.19	9.46	28.66	< l.d.	20.68	208.5	152.7
	16.87	3.18	124.5	0.01	16.25	0.16	0.27	39.38	25.05	11.22	< l.d.	35.73	< l.d.	45.33	9.60	27.96	< l.d.	19.97	210.2	157.8
	17.27	6.48	127.4	0.01	16.53	0.17	0.27	39.78	25.34	11.19	< l.d.	33.20	< l.d.	47.95	9.84	28.24	< l.d.	19.57	213.6	161.5
	17.67	3.16	111.4	0.01	15.42	0.15	0.25	37.42	23.50	10.32	< l.d.	25.84	< l.d.	42.08	9.42	25.87	< l.d.	17.96	200.8	154.7
	17.94	3.14	124.8	0.01	21.55	0.20	0.32	50.09	25.50	10.97	< l.d.	27.95	< l.d.	41.05	11.34	25.71	< l.d.	18.85	266.6	206.7
	18.47	9.62	123.0	0.01	27.94	0.25	0.41	48.51	25.54	10.15	< l.d.	33.73	< l.d.	47.31	11.98	27.51	< l.d.	16.40	254.1	203.1
	19.81	22.54	124.0	0.01	30.02	0.31	0.51	47.19	25.39	9.53	< l.d.	39.08	< l.d.	59.90	11.01	109.1	< l.d.	15.13	233.0	174.8
	20.88	3.16	118.0	0.01	31.04	0.33	0.51	47.81	24.59	9.11	< l.d.	35.83	< l.d.	50.70	10.66	26.56	< l.d.	13.81	232.5	159.9
	21.41	9.60	123.8	0.01	28.71	0.30	0.46	46.69	25.14	9.32	< l.d.	34.01	< l.d.	45.91	10.27	24.00	< l.d.	13.99	222.5	144.4
	21.94	3.14	118.5	0.01	27.56	0.28	0.45	46.57	24.97	9.24	< l.d.	30.78	< l.d.	44.33	10.16	23.22	< l.d.	13.82	226.9	140.9
	22.34	6.47	122.1	0.01	27.31	0.28	0.46	47.79	24.73	9.08	< l.d.	30.88	< l.d.	45.31	10.09	23.65	< l.d.	13.52	228.9	138.1
	22.87	6.29	119.0	0.01	27.64	0.28	0.46	47.71	24.74	8.89	< l.d.	30.22	< l.d.	42.68	10.24	24.38	< l.d.	13.21	232.3	135.2
	23.41	6.47	119.8	0.01	27.77	0.27	0.45	48.32	24.69	8.97	< l.d.	29.03	< l.d.	46.06	10.11	23.62	< l.d.	12.65	226.9	130.0
	23.81	3.16	111.6	0.02	27.34	0.27	0.44	48.16	24.19	8.66	< l.d.	27.71	< l.d.	45.37	9.97	24.91	< l.d.	12.48	225.8	126.4

Tableau Annexes A15
Stapafell

2. Frittage des poudres de basalte

Dans le cadre de ces travaux de thèse, un protocole expérimental a été spécifiquement développé avec AREVA-NP (Montpellier) et l'Ecole des Mines de St-Etienne pour fritter les poudres polyminérales de basaltes. Tout d'abord, les échantillons de basaltes ont été broyés et tamisés afin de récupérer une fraction homogène de taille de grains comprise entre 100 et 150 μm . Celle-ci a ensuite été mélangé à un liant-plastifiant (1.5 % *PVA 4000* – 1.5% *PEG*) qui facilite l'agencement des grains (donc une meilleure compaction de la poudre) au cours de leur pressage à température ambiante avant le frittage. Le pressage à froid est réalisé dans des jaquettes cylindriques en nickel (diamètre 6.35 mm x Longueur 16 mm) avec une contrainte verticale et anisotrope de 10 MPa. Le frittage se fait à une température de 1110°C pendant 2 heures (montée et redescense en température à $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), ce qui permet d'obtenir un retrait anisotrope de l'échantillon de l'ordre de 330 μm (voir Figure A.1). Ces conditions permettent d'avoir un agrégat basaltique cohésif et avec une porosité moyenne de 5 % d'après les mesures de dilatométrie faites pendant le frittage. L'utilisation d'une telle température ($> 400^\circ\text{C}$) permet aussi de délianter totalement l'échantillon (c'est-à-dire de sublimer complètement le liant-plastifiant utilisé pour le pressage à froid de la poudre basaltique).

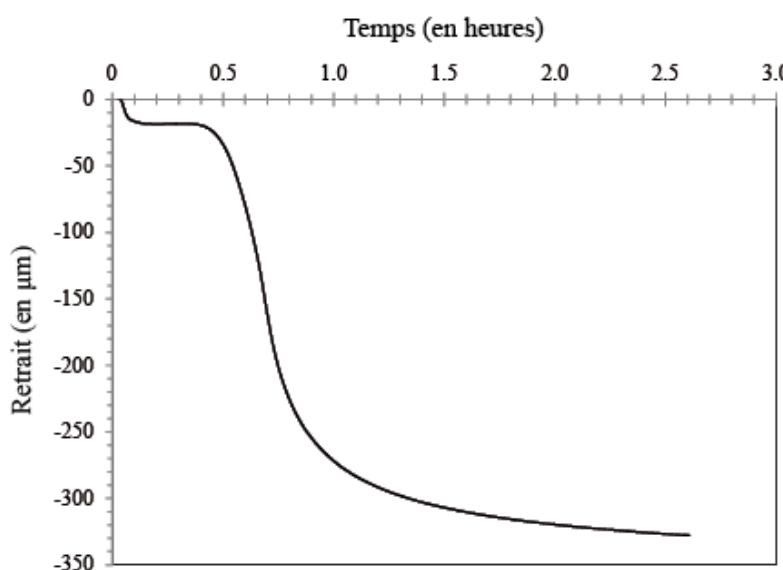


Figure A.1. Courbe de dilatométrie montrant le retrait anisotrope (en μm) d'une poudre compactée de basalte lors de son frittage à 1110°C pendant 2 heures (montée et redescense en température à $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). Les études sont réalisées en partenariat avec AREVA-NP (Montpellier) et l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

3. Calculs préliminaires de la pCO₂

Parmi les conditions expérimentales, il est possible de fixer, pour chaque expérience, la pCO₂ du fluide injecté dans l'échantillon. Celle-ci est calculée à partir du volume de CO₂ gazeux injecté dans les pompes des bancs de percolation ICARE 2 et 3 avant le lancement des expériences. Pour ce faire, il faut tout d'abord calculer la solubilité du CO₂ dans les conditions expérimentales de pression, température et de composition du fluide.

3.1. Calcul de la solubilité du CO₂

La solubilité m_{CO_2} est calculée à travers l'équation d'état de Duan et al. (2006).

$$\ln m_{CO_2} = \ln \gamma_{CO_2} \phi_{CO_2} P - \frac{\mu_{CO_2}^{l(0)}}{RT} - 2\lambda_{CO_2-NaCl}(m_{Na} + m_K + 2m_{Ca} + 2m_{Mg}) - \zeta_{CO_2-Na-Cl} m_{Cl}(m_{Na} + m_K + m_{Ca} + m_{Mg}) + 0.07m_{SO_4} \quad (\text{A.1})$$

Avec :

- γ_{CO_2} le coefficient d'activité du CO₂,
- ϕ_{CO_2} le coefficient de fugacité du CO₂,
- $\mu_{CO_2}^{l(0)}$ le potentiel chimique standard du CO₂ liquide,
- λ_{CO_2-NaCl} le paramètre d'interaction entre le CO₂ et Na⁺ dans le cas de solutions riches en chlorure de sodium (NaCl),
- $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$ est le paramètre interaction entre le CO₂, Na⁺ et Cl⁻ pour ces mêmes solutions salées.

Les paramètres de l'équation (A.1) sont calculés indépendamment les uns des autres dans les conditions physico-chimiques du milieu à partir des travaux de Duan et al. (1992a ; 1992b).

Les équations utilisées pour calculer ces paramètres sont détaillées ci-après.

3.1.1. Coefficient d'activité du dioxyde de carbone (γ_{CO_2})

$$\gamma_{CO_2} = \frac{P - P_{H2O}}{P} \quad (\text{A.2})$$

Où P la pression totale du système (exprimée ici en bar) et P_{H2O} la pression d'eau pure calculée à travers le modèle empirique de Duan et al. (2003):

$$P_{H2O} = \left(\frac{P_{c\ H2O} \cdot T}{T_{c\ H2O}} \right) \cdot (1 + b_1(-t)^{1.9} + b_2t + b_3t^2 + b_4t^3 + b_5t^4) \quad (\text{A.3})$$

Avec :

- T la température fixée pour l'expérience (en K),
- $T_{c\ H2O}$ la température critique de l'eau ($T_{c\ H2O} = 647.29$ K),
- $P_{c\ H2O}$ la pression critique de l'eau ($P_{c\ H2O} = 220.85$ bars),
- les coefficients b_1 à b_4 fixés par Duan et al. (2003) et rappelés dans le tableau (A.16),
- t calculé via l'équation (A.4).

$$t = \frac{T - T_{c\ H2O}}{T_{c\ H2O}} \quad (\text{A.4})$$

Paramètres (Equation A.3)		Paramètres (Equations A.5 et A.9)				
b_1	-38.64084	a_1	8.99E-02	a_8	-2.94E-04	
b_2	5.89484	a_2	-4.95E-01	a_9	-1.77E-03	
b_3	59.87652	a_3	4.78E-02	a_{10}	-2.51E-05	
b_4	26.65463	a_4	1.04E-02	a_{11}	8.93E-05	
b_5	10.6371	a_5	-2.83E-02	a_{12}	7.89E-05	
		a_6	9.50E-02	a_{13}	-1.67E-02	
		a_7	5.21E-04	a_{14}	1.40E+00	
				a_{15}	2.96E-02	

Tableau A.16. Paramètres intervenant dans les équations (A.3, A.5 et A.9) d'après Duan et al. (1992a ; 1992b).

3.1.2. Fugacité du CO₂ (ϕ_{CO_2})

Le coefficient de fugacité ϕ_{CO_2} du dioxyde de carbone est déduit de l'équation (A.5) tirée des travaux de Duan et al. (1992a ; 1992b):

$$\begin{aligned} \ln\phi_{CO_2(P,T)} = Z - 1 - \ln Z + & \frac{a_1 + \frac{a_2}{T_r^2} + \frac{a_3}{T_r^3}}{V_r} + \frac{a_4 + \frac{a_5}{T_r^2} + \frac{a_6}{T_r^3}}{2V_r^2} + \frac{a_7 + \frac{a_8}{T_r^2} + \frac{a_9}{T_r^3}}{4V_r^4} \\ & + \frac{a_{10} + \frac{a_{11}}{T_r^2} + \frac{a_{12}}{T_r^3}}{5V_r^5} + \frac{a_{13}}{2T_r^3 a_{15}} (a_{14} + 1 - (a_{14} + 1 + \frac{a_{15}}{V_r^2}) e^{-\frac{a_{15}}{V_r^2}}) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Les paramètres a₁ à a₁₅ utilisés dans l'équation (A.5) sont résumés dans le tableau A.16. Tr et Pr utilisés dans l'équation (A.5) représentent la température et la pression réduite du CO₂ calculés à partir de la température et de la pression critique du CO₂ ($T_{c\ CO_2} = 304.128\ K$; $P_{c\ CO_2} = 73.773\ bars$) dans les équations (A.6) et (A.7).

$$T_r = \frac{T}{T_{c\ CO_2}} \quad (\text{A.6})$$

$$P_r = \frac{P}{P_{c\ CO_2}} \quad (\text{A.7})$$

Le coefficient Z intervenant dans l'équation (A.5) est déduit de la relation (A.8) dans laquelle V_r représente le volume réduit de CO₂. Le volume réduit est calculé en recherchant toutes les solutions possibles pour lesquelles l'équation (A.9) est égale à zéro.

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{P_r V_r}{T_r} = & 1 + \frac{a_1 + \frac{a_2}{T_r^2} + \frac{a_3}{T_r^3}}{V_r} + \frac{a_4 + \frac{a_5}{T_r^2} + \frac{a_6}{T_r^3}}{V_r^2} + \frac{a_7 + \frac{a_8}{T_r^2} + \frac{a_9}{T_r^3}}{V_r^4} + \frac{a_{10} + \frac{a_{11}}{T_r^2} + \frac{a_{12}}{T_r^3}}{V_r^5} \\ & + \frac{a_{13}}{T_r^3 V_r^2} (a_{14} + \frac{a_{15}}{V_r^2}) e^{-\frac{a_{15}}{V_r^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

3.1.3. Potentiel chimique standard (μ_{CO_2}) et paramètres d'interaction

$$(\lambda_{CO_2-NaCl}; \zeta_{CO_2-Na-Cl})$$

Le calcul des trois derniers paramètres $Par(T, P)$ intervenant dans l'équation (A.1), c'est-à-dire $\frac{\mu_{CO_2}^{l(0)}}{RT}$, λ_{CO_2-NaCl} et $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$, s'effectue avec la même équation (voir équation A.10) en faisant varier les coefficients c_1 à c_{11} en fonction des paramètres calculés (voir tableau A.17).

$$\begin{aligned} Par(T, P) = & c_1 + c_2 T + \frac{c_3}{T} + c_4 T^2 + \frac{c_5}{(630 - T)} + c_6 P + c_7 P \ln T + \frac{c_8 P}{T} \\ & + \frac{c_9 P}{(630 - T)} + \frac{c_{10} P^2}{(630 - T)^2} + c_{11} T \ln P \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Par (T, P) Eq. (A.10)	μ_{CO_2}/RT	λ_{CO_2-Na}	$\zeta_{CO_2-Na-Cl}$
c1	2.89E+01	-4.11E-01	3.36E-04
c2	-3.55E-02	6.08E-04	-1.98E-05
c3	-4.77E+03	9.75E+01	-
c4	1.03E-05	-	-
c5	3.38E+01	-	-
c6	9.04E-03	-	-
c7	-1.15E-03	-	-
c8	-3.07E-01	-2.38E-02	2.12E-03
c9	-9.07E-02	1.71E-02	-5.25E-03
c10	9.33E-04	-	-
c11	-	1.41E-05	-

Tableau A.17. Coefficients utilisés pour le calcul du potentiel chimique μ_{CO_2}/RT ainsi que les paramètres d'interactions λ_{CO_2-Na} et $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$.

Notons que l'équation d'état (A.1) décrite par Duan et al. (2003) n'est valable que pour une température inférieure à 260°C, une pression comprise entre 0 et 200 MPa et une salinité comprise entre 0 et 4.5 mol.Kg⁻¹. Au-delà de ces conditions physico-chimiques, la solubilité peut être calculée à partir des travaux de Takenouchi et al. (1964 ; 1965) jusqu'à une température de 450°C, une pression de 150 MPa et avec une concentration en NaCl de 20%. Cependant, toutes les expériences présentées au cours de cette thèse sont réalisées dans des conditions P-T-x favorables à l'utilisation de l'équation d'état (A.1) de Duan et al. (2003).

3.2. Calcul du volume de CO₂ gazeux

Connaissant la solubilité m_{CO_2} du dioxyde de carbone dans les conditions expérimentales P-T-x, il est possible de calculer le volume de CO₂ gazeux à injecter dans les pompes des bancs de percolation pour correspondre à la pression partielle de CO₂ fixée pour l'expérience. Pour ce faire, il faut tout d'abord calculer la concentration en CO₂ (en mol.Kg⁻¹) dans les conditions expérimentales de pression.

$$[CO_2] = \frac{n_{CO_2}}{V_{fluide}} = m_{CO_2} \cdot \frac{P_{CO_2}}{P_{tot}} \quad (\text{A.11})$$

Avec :

- m_{CO_2} la solubilité du CO₂ dans les conditions expérimentales du milieu (voir section 3.1),
- P_{CO_2} la pression partielle de CO₂ fixée pour l'expérience (en MPa),
- P_{tot} la pression totale choisie pour l'expérience (en MPa).

La concentration en CO₂ calculée dans l'équation (A.11) représente le nombre de moles de CO₂ (n_{CO_2}) pour un litre de fluide ($V_{fluide} = 1 \text{ L}$). On peut alors déduire le nombre de moles de CO₂ ($n_{CO_2 \text{ pompe}}$) par rapport au volume total de chaque pompe des bancs utilisés (V_{pompe}).

$$\frac{n_{CO_2}}{V_{fluide}} = \frac{n_{CO_2 \text{ pompe}}}{V_{pompe}} \quad \text{donc} \quad n_{CO_2 \text{ pompe}} = \frac{n_{CO_2} \cdot V_{pompe}}{V_{fluide}} \quad (\text{A.12})$$

Ainsi, le volume de CO₂ gazeux ($V_{CO_2(g)}$ en dm³) à injecter dans les pompes des bancs de percolation pour satisfaire la pression partielle de CO₂ fixée pour l'expérience est:

$$V_{CO_2(g)} = \frac{n_{CO_2 \text{ pompe}} \cdot R \cdot T_{rempl}}{P_{rempl}} \quad (\text{A.13})$$

Avec :

- R la constante des gaz parfaits ($8.314 \cdot 10^{-2} \text{ bar.Lmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T_{rempl} la température de remplissage du CO₂ gazeux (généralement $T_{rempl} = 293 \text{ K}$),
- et P_{rempl} la pression de remplissage du dioxyde de carbone soit généralement 5 bars.

REFERENCES

- Alfredsson, H.A., Oelkers, E.H., Hardarsson, B.S., Franzson, H., Gunnlaugsson, E., and Gislason, S.R. (2013) The geology and water chemistry of the Hellisheiði, SW-Iceland carbon storage site. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 12, 399-418.
- Alt, J.C., and Teagle, D.A.H. (1999) The uptake of carbon during alteration of ocean crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10), 1527-1535.
- Andreani, M., Daniel, I., and Pollet-Villard, M. (2013) Aluminum speeds up the hydrothermal alteration of olivine. *American Mineralogist*, 98(10), 1738-1744.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoise, E., and Gibert, B. (2009) Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environmental Science & Technology*, 43(4), 1226-1231.
- Aradóttir, E.S.P., Sonnenthal, E.L., Björnsson, G., and Jónsson, H. (2012) Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheiði geothermal field, Iceland. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9, 24-40.
- Arvidson, R.S., and MacKenzie, F.T. (2000) Temperature dependence of mineral precipitation rates along the CaCO₃-MgCO₃ join. *Aquatic geochemistry*, 6, 249-256.
- Awad, A., Koster Van Groos, A.F., and Guggenheim, S. (2000) Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(10), 1765-1772.
- Bach, W., Garrido, C.J., Harvey, J., Paulick, H., and Rosner, M. (2004) Variable seawater–peridotite interactions —first insights from ODP Leg 209, MAR 15°N. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5(9), Q09F26.

Bachu, S., Gunter, W.D., and Perkins, E.H. (1994) Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion Management*, 35, 269-279.

Bacon, D.H., Ramanathan, R., Schaeff, H.T., and McGrail, B.P. (2014) Simulating geologic co-sequestration of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a basalt formation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 21, 165-176.

Bearat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Gormley, D., Nunuez, R., Carpenter, R.W., Squires, K., and Wolf, G.H. (2006) Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environmental Science & Technology*, 40, 4802-4808.

en smal, .., and Mainprice, D. () n olivine fabric database an overvie of upper mantle fabrics and seismic anisotropy. *Tectonophysics*, 296(1), 145-157.

Bénézeth, P., Saldi, G.D., Dandurand, J.L., and Schott, J. (2011) Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200°C. *Chemical Geology*, 286(1), 21-31.

Berndt, M.E., Allen, D.E., and Seyfried Jr., W.E. (1996) Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar. *Geology*, 24(4), 351-354.

Birle, J.D., Gibbs, G.V., Moore, P.B., and Smith, J.V. (1968) Crystal structures of natural olivines (Mg_{0.9}Fe_{0.1})₂SiO₄ from Minas Gerais, Brazil. *American Mineralogist*, 53, 807-824.

Bonfils, B. (2012) Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO₂ en voie aqueuse.

Boudier, F., Baronnet, A., and Mainprice, D. (2009) Serpentine mineral replacements of natural olivine and their seismic implications: oceanic lizardite versus subduction-related antigorite. *Journal of Petrology*, 51(1-2), 495-512.

Brezonik, P.L. (1994) Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems.

Burgess, J. (1999) Ions in solution: basic principles of chemical interactions. Elsevier.

Caroll, S.A., and Knauss, K.G. (2005) Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chemical Geology*, 217, 213-225.

Casey, W.H., Westrich, H.R., and Arnold, G.W. (1988) Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH 2, 3 & 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2795-2807.

Charlou, J.L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J.P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A., Appriou, P., and Rona, P. (1998) Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15 degrees 20°N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(13), 2323-2333.

Chen, Y., and Brantley, S.L. (2000) Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2 < pH < 5. *Chemical Geology*, 165, 267-281.

Chizmeshya, A.V.G., McKelvy, M.J., Squires, K., Carpenter, R.W., and Bearat, H. (2007) A novel approach to mineral carbonation: enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost. U.S. Dep. Energy Final Rep. 924162. Arizona State University, Arizona.

Chou, L., and Wollast, R. (1984) Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2205-2207.

- (1985) Steady-state kinetics and dissolution mechanism of albite. *American Journal of Science*, 285, 963-993.

Cipolli, F., Gambardella, B., Marini, L., Ottonello, G., and Vetuschi Zuccolini, M. (2004) Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry*, 19(5), 787-802.

Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., and Stille, P. (1997) Kinetics aspects of basaltic glass dissolution at 90°C: role of aqueous silicon and aluminium. *Chemical Geology*, 142, 109-126.

Daval, D., Hellmann, R., Corvisier, J., Tisserand, D., Martinez, I., and Guyot, F. (2010a) Dissolution kinetics of diopside as a function of solution saturation state: Macroscopic measurements and implications for modeling of geological storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2615-2633.

Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., and Guyot, F. (2009) Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modeling. *Chemical Geology*, 265(1), 63-78.

Daval, D., Martinez, I., Guigner, J.M., Hellmann, R., Corvisier, J., Findling, N., Dominici, C., Goffe, B., and Guyot, F. (2009b) Mechanism of wollastonite carbonation deduced from micro- to nanometer length scale observations. *American Mineralogist*, 94, 1707-1726.

Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., and Hellmann, R. (2011) Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*, 284(1-2), 193-209.

Daval, D., Testemale, D., Recham, N., Tarascon, J.M., Siebert, J., Martinez, I., and Guyot, F. (2010b) Fayalite (Fe₂SiO₄) dissolution kinetics determined by X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Geology*, 275, 161-175.

De Marsily, G. (1986) Quantitative hydrogeology, groundwater hydrology for engineers.

Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L.M., and Allegre, C.J. (2003) Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology*, 202, 257-273.

Dewandel, B., Lachassagne, P., Boudier, F., Al-Hattali, S., Ladouche, B., Pinault, J.-L., and Al-Suleimani, Z. (2005) A conceptual hydrogeological model of ophiolite hard-rock aquifers in Oman based on a multiscale and a multidisciplinary approach. *Hydrogeology Journal*, 13(5-6), 708-726.

Donnay, J.D.H., and Harker, D. (1937) A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *American Mineralogist*, 22(5), 446-467.

Duan, Z., and Sun, R. (2003) An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193, 257-271.

Dyar, M.D., Agresti, D.G., Schaefer, M.W., Grant, C.A., and Sklute, E.C. (2006) Mössbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 34, 83-125.

Eggleton, R.A., Foudoulis, C., and Varkevisser, D. (1987) Weathering of basalt: Changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays and Clay Minerals*, 35(3), 161-169.

Flaathen, T.K. (2009) Etude de l'interaction Eau-Basaltes lors de l'injection de CO₂, p. 151. Université de Toulouse, Toulouse.

Flukiger, F., and Bernard, D. (2009) A new numerical model for pore scale dissolution of calcite due to CO₂ saturated water flow in 3D realistic geometry: principles and first results. *Chemical Geology*, 265, 171-180.

Fouquet, Y., Charlou, J.L., Ondreas, H., Radford-Knoery, J., Donval, J.P., Douville, E., Apprioual, R., Cambon, P., Pellé, H., Landuré, J.Y., Normand, A., Ponzevera, E., German, C., Parson, L., Barriga, F., Costa, I., Relvas, J., and Ribeiro, A. (1997) Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the M R (36° 4' N). *EOS transactions*, 78, 832 (abstract).

Foustoukos, D.I., and Seyfried Jr., W.E. (2004) Hydro-carbons in vent fluids: the role of chrome-bearing catalysts. . Science, 30(4), 1002-1005.

Galeczka, I., Wolff-Boenisch, D., Oelkers, E.H., and Gislason, S.R. (2014) An experimental study of basaltic glass–H₂O–CO₂ interaction at 22 and 50°C: Implications for subsurface storage of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 123-145.

Garrels, R.M., and Howard, P. (1957) Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clays and Clay Minerals*, 6, 68-88.

Gautier, Q. (2012) Cinétiques de précipitation de minéraux carbonatés magnésiens, influence de ligands organiques et conséquences pour la séquestration minérale du CO₂. Université Paris-Est.

Gerdemann, S.J., O'Connor, .K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., and Rush, H. (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology*, 41, 2587-2593.

Giammar, D.E., Bruant, J.R.G., and Peters, C.A. (2005) Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology*, 217, 257-276.

Gislason, S.R., and Oelkers, E.H. (2003) Mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3817-3832.

- (2014) Carbon storage in basalt. *Science*, 344(6182), 373-374.

Godard, M., Jousselin, D., and Bodinier, J.L. (2000) Relationships between geochemistry and structure beneath a palaeo-spreading centre: a study of the mantle section in the Oman Ophiolite. *Earth and Planetary Science Letters*, 180, 133-148.

Goff, F., and Lackner, K.S. (1998) Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. *Environmental Geosciences*, 5(3), 89-101.

Goldberg, D., and Slagle, A.L. (2009) A global assessment of deep-sea basalt sites for carbon sequestration. *Energy Procedia*, 1, 3675-3682.

Goldberg, D., Takahashi, T., and Slagle, A.L. (2008) Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt. *PNAS*, 105(29), 9920-9925.

Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., and Schott, J. (2005) Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25°C. *Chemical Geology*, 217, 227-238.

Grandstaff, D.E. (1978) Changes in surface area and morphology and the mechanism of a forsterite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1899-1901.

Gudbrandsson, S., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., and Oelkers, E.H. (2008) Dissolution rates of crystalline basalt at pH 4 and 10 and 25-75°C. *Mineralogical Magazine*, 72, 155-158.

- (2011) An experimental study of crystalline basalt dissolution from 2 < pH < 11 and temperatures from 5 to 75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5496–5509.

Gunter, W.D., Perkins, E.H., and McCann, T.J. (1993) Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion Management*, 34, 941-948.

Gysi, A.P., and Stefánsson, A. (2011) CO₂-water–basalt interaction. Numerical simulation of low temperature CO₂ sequestration into basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17), 4728-4751.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Baciocchi, R., and Mazzotti, M. (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system: effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, 63, 1012-1028.

Hänenchen, M., Prigobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., and Mazzotti, M. (2006) Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–150°C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4403-4416.

Hellmann, R. (1995) The albite-water system: Part II. The time-evolution of the stoichiometry of dissolution as a function of pH at 100, 200, and 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1669-1697.

Hellmann, R., Wirth, R., Daval, D., Barnes, J.-P., Penisson, J.-M., Tisserand, D., Epicier, T., Florin, B., and Hervig, R.L. (2012) Unifying natural and laboratory chemical weathering with interfacial dissolution–reprecipitation: a study based on the nanometer-scale chemistry of fluid–silicate interfaces. *Chemical Geology*, 294–295(0), 203-216.

Holloway, S. (1997) An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion Management*, 38, 103-108.

Ide, T.S., Jessen, K., and Orr, F.M.J. (2007) Storage of CO₂ in saline aquifers: effects of gravity, viscous, and capillary forces on amount and timing of trapping. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1, 481-491.

Ionov, D.A., Hoefs, J., Wedepohl, K.H., and Wiechert., U. (1992) Content and isotopic composition of sulphur in ultramafic xenoliths from central Asia. *Earth and Planetary Science Letters*, 111(2-4), 269-286.

IPCC. (2007) Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. In O.R.D. B. Metz, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer, Ed. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA.

Javoy, M., and Pineau, F. (1991) The volatiles record of a popping rock from the Mid-Atlantic ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 598-611.

Jenkins, J., Prabhakarpandian, B., Lenghaus, K., Hickman, J., and Sundaram, S. (2004) Fluidics-resolved of protein adsorption kinetics in a biomicrofluidic system. *Analytical Biochemistry*, 331, 207-215.

Jun, Y.-S., Giammar, D.E., and Werth, C.J. (2013a) Impacts of geochemical reactions on geologic carbon sequestration. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 3-8.

Jun, Y.-S., Giammar, D.E., Werth, C.J., and Dzombak, D.A. (2013b) Environmental and geochemical aspects of geologic carbon sequestration: a special issue. *Environmental Science & Technology*, 47(1), 1-2.

Kelemen, P.B., and Matter, J. (2008) In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45), 17295–17300.

Kelemen, P.B., Matter, J., Streit, E.E., Rudge, J.F., Curry, W.B., and Blusztajn, J. (2011) Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 546-576.

Keller, R.R., and Geiss, R.H. (2012) Transmission EBSD from 10 nm domains in a scanning electron microscope. *Journal of Microscopy*, 245(3), 245-251.

Kelley, D.S., Karson, J.A., Blackman, D.K., Früh-Green, G.L., Butterfield, D.A., Lilley, M.D., Olson, E.J., Schrenk, M.O., Roe, K.K., Lebon, G.T., and Rivizzigno, P. (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature*, 412, 145-149.

Kelley, D.S., Karson, J.A., Früh-Green, G.L., Yoerger, D.R., Shank, T.M., Butterfield, D.A., Hayes, J.M., Schrenk, M.O., Olson, E.J., and Proskurowski, G. (2005) A serpentinite-hosted ecosystem: the Lost City hydrothermal field. *Science*, 307(5714), 1428-1434.

Khalilabad, M.R., Axelsson, G., and Gislason, S.R. (2008) Aquifer characterization with tracer test technique; permanent CO₂ sequestration into basalt, SW Iceland. *Mineralogical Magazine*, 72(1).

Kharaka, Y.K., Sorey, M.L., and Thordsen, J.J. (2000) Large-scale hydrothermal fluid discharges in the Norris-Mammoth corridor, Yellowstone National Park, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 201-205.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Hovorka, S.D., Nance, H.S., Cole, D.R., Phelps, T.J., and Knauss, K.G. (2009) Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 24, 1106-1112.

King, H.E., Plumper, O., and Putnis, A. (2010) Effect of secondary phase formation on the carbonation of olivine. *Environmental Science & Technology*, 44, 6503-6509.

Konn, C., Charlou, J.L., Donval, J.P., Holm N.G., Dehairs, F., and Bouillon, S. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology*, 258, 299-314.

Kowacz, M., Putnis, C.V., and Putnis, A. (2007) The effect of cation: anion ratio in solution on the mechanism of barite growth at constant supersaturation: role of the desolvation process on the growth kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21), 5168-5179.

Kuebler, K., Wang, A., Haskin, L.A., and Jolliff, B.L. (2003) A study of olivine alteration to iddingsite using Raman spectroscopy. *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, 34, p. 1953.

Lasaga, A.C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, 89B, 4009-4025.

Lippmann, F. (1973) *Sedimentary carbonate minerals*, Berlin.

Louvat, P. (1997) Etude géochimique de l'érosion fluviatile d'îles volcaniques à l'aide des bilans d'éléments majeurs et traces, p. 322. Université Paris 7, Paris.

Ludwig, K.A., Kelley, D.S., Butterfield, D.A., Nelson, B.K., and Früh-Green, G.L. (2006) Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(14), 3625-3645.

Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., and Camps, P. (2012) CO₂ percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty-Hill Formation – Otway Basin–Australia). *Chemical Geology*, 294-29, 75-88.

Malvoisin, B., Brunet, F., Carlut, J., Rouméjon, S., and Cannat, M. (2012) Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research*, 117.

Mao, S., and Duan, Z. (2009) The viscosity of aqueous alkali-chloride solutions up to 623 K, 1000 bar and high ionic strength. *International Journal of Thermophysics*, 30, 1510-1523.

Marini, L. (2006) Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling. 470 p. Elsevier, Amsterdam.

Matter, J., Broecker, W.S., Gislason, S.R., Gunnlaugsson, E., Oelkers, E.H., Stute, M., Sigurdardottir, H., Stefansson, A., Alfredsson, H.A., Aradottir, E.S., Axelsson, B., Sigfusson, B., and Wolff-Boenisch, D. (2011) The CarbFix Pilot Project - Storing Carbon Dioxide in Basalt. *Energy Procedia*, 4(5579-5585).

Matter, J.M., Broecker, W.S., Stute, M., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Stefánsson, A., Wolff-Boenisch, D., Gunnlaugsson, E., Axelsson, G., and Björnsson, G. (2009) Permanent carbon dioxide storage into basalt: The CarbFix pilot project, Iceland. *Energy Procedia*, 1(1), 3641-3646.

Matter, J.M., and Kelemen, P.B. (2009) Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience*, 2, 837-841.

McGrail, P.B., Schaeff, H.T., Ho, A.M., Chien, Y.-J., Dooley, J.J., and Davidson, C.L. (2006) Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, 111: B12201.

Nielsen, A.E. (1984) Electrolyte crystal growth mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, 67(2), 289-310.

O'Neil, J.R., and Taylor, H.P. (1967) The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars. *American Mineralogist*, 52, 1414-1437.

O'Connor, .K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., alters, R.P., and Turner, P.C. (2001) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status. Presented at First National Conference on Carbon Sequestration, Washington.

O'Connor, .K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gerdemann, S.J., and Nilsen, D.N. (2004) Aqueous mineral carbonation. DOE/ARC-TR-04-002. U.S. Department Energy Albany Research Center.

Oelkers, E.H. (2001) An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology*, 175, 485-494.

Oelkers, E.H., and Gislason, S.R. (2001) The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 25 C and pH= 3 and 11. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3671-3681.

Oelkers, E.H., Gislason, S.R., and Matter, J. (2008) Mineral carbonation of CO₂. *Elements*, 4, 333-337.

Palandri, J.L., and Kharaka, Y.K. (2004) A compilation of rates parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey Open File Report 2004-1068. Menlo Park, California.

Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99: 310.

- (2013) Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3--a Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations: Ch. A43. U.S. Geological Survey Techniques and Methods book 6. USGS.

Paterson, M.S. (1990) Rock deformation experimentation. Geophysical monograph series, 56, 187-194.

Paukert, A.N., Matter, J.M., Kelemen, P.B., Shock, E.L., and Havig, J.R. (2012) Reaction path modeling of enhanced in situ CO₂ mineralization for carbon sequestration in the peridotite of the Samail Ophiolite, Sultanate of Oman. *Chemical Geology*.

Pham, V.T.H., Lu, P., Aagaard, P., Zhu, C., and Hellevang, H. (2011) On the potential of CO₂–water–rock interactions for CO₂ storage using a modified kinetic model. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5(4), 1002-1015.

Piana, S., Jones, F., and Gale, J.D. (2006) Assisted desolvation as a key kinetic step for crystal growth. *Journal of the American Chemical Society*, 128(41), 13568-13574.

Pineau, F., and Javoy, M. (1994) Strong degassing at ridge crests: the behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14°N, Mid-Atlantic ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 123, 179-184.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., Schott, J., and Castillo, A. (2009) Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, 265, 20-32.

Pokrovsky, O.S., and Schott, J. (2000a) Forsterite surface composition in aqueous solutions: a combined potentiometric, electrokinetic and spectroscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3299-3312.

- (2000b) Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3313–3325.

Pokrovsky, O.S., and Schott, J. (2002) Surface chemistry and dissolution kinetics of divalent metal carbonates. *Environmental Science & Technology*, 36(3), 426-432.

Portier, S., and Rochelle, C. (2005) Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chemical Geology*, 217, 187-199.

Rividi, N., Van Zuilen, M., Philippot, P., Menez, B., Godard, G., and Poidatz, E. (2010) Calibration of carbonate composition using micro-Raman analysis: application to planetary surface exploration. *Astrobiology*, 10(3), 293-309.

Robie, R.A., Hemingway, B.S., and Fisher, J.R. (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15°K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperature. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1452, 1-456.

Rosso, J.J., and Rimstidt, J.D. (2000) A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5), 797-811.

Saldi, G., Schott, J., Pokrobsky, O., Gautier, Q., and Oelkers, E. (2012) An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 83, 93-109.

Saldi, G.D., Jordan, G., Schott, J., and Oelkers, E.H. (2009) Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 5646-5657.

Schaef, H.T., McGrail, B.P., and Owen, A.T. (2010) Carbonate mineralization of volcanic province basalts. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(2), 249-261.

Schaef, H.T., and McGrail, P.B. (2009) Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, 24, 980-987.

Schott, J., Pokrovsky, O.S., and Oelkers, E.H. (2009) The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 70, 207-258.

Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J. (2005) Stable carbon cycle–climate relationship during the Late Pleistocene. *Science*, 310(5752), 1313-1317.

Sissmann, O., Brunet, F., Martinez, I., Guyot, F., Verlaguet, A., Pinquier, Y., and Daval, D. (2014) Enhanced olivine carbonation within a basalt as compared to single-phase experiments: reevaluating the potential of CO₂ mineral sequestration. *Environmental Science & Technology*.

Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaguet, A., Pinquier, Y., Findling, N., and Martinez, I. (2013) The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology*, 357, 186-202.

Techer, I., Advocat, T., Lancelot, J., and Liotard, J.-M. (2001) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology*, 176(1), 235-263.

Tisserand, D., and Hellman, R. (2008) Bridging the 'gap' between laboratory dissolution and natural chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(A948).

Van Der Lee, J., and De Windt, L. (2001) Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47(2), 265-282.

Velbel, M.A., and Ranck, J.M. (2008) Etch pits on naturally altered olivine from dunites of the Appalachian Blue Ridge Mountains, North Carolina, USA. *Mineralogical Magazine*, 72(1), 145-148.

Wegner, M.W., and Christie, J.M. (1976) Chemical etching of dislocations in forsterite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 59, 131-140.

Weissbart, E.J., and Rimstidt, J.D. (2000) Wollastonite: Incongruent dissolution and leached layer formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(23), 4007-4016.

Wogelius, R.A., and Walther, J.V. (1990) Olivine dissolution at 25°C: effects of pH, CO₂, and organic acids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 943-954.

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

Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zhang, G., Zheng, L., and Pruess, K. (2011) TOUGHREACT Version 2.0: a simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. Computers and Geosciences, 37, 763-774.

RESUME

Depuis le milieu des années 90, la minéralisation *in situ* du CO₂ est envisagée comme une solution durable et efficace pour limiter ses émissions anthropiques vers l'atmosphère. Il s'agit de récupérer le CO₂ émis par certaines industries pour le piéger en profondeur sous forme minérale (carbonates) dans les aquifères mafiques et ultramafiques naturels (de type basaltes et périclases). La carbonatation du CO₂ a été largement décrite dans les systèmes naturels où elle apparaît à travers une série de réactions chimiques couplées au transport des espèces réactives dans le fluide. Plusieurs expériences en réacteurs fermés ont été menées depuis une quinzaine d'années afin de mieux comprendre les paramètres physico-chimiques contrôlant ces réactions. Mais très peu d'études n'ont encore caractérisé les processus de transport-réactif au cours de l'injection et de la minéralisation *in situ* du CO₂ dans ces roches.

Ces travaux visent à répondre à 3 principaux objectifs : (i) caractériser l'évolution des chemins réactifs lors de l'injection de CO₂ dans des roches (ultra-)mafiques, (ii) mesurer les effets en retour des réactions sur les propriétés hydrodynamiques du milieu et (iii) quantifier le rendement et la pérennité des processus sur le long terme. Ils s'appuient sur le développement de protocoles expérimentaux pour (i) reproduire l'injection de CO₂ dans les roches (ultra-)mafiques et (ii) caractériser les réactions à l'aide d'une série d'outils géochimiques et analytiques de l'échelle atomique à centimétrique. Trois séries d'expériences de percolation réactive ont été réalisé sur des agrégats (ultra-)mafiques relativement simples (olivines de San Carlos et d'Ha aii) et plus complexes (basaltes de Staphell) dans des conditions de P-T-confinement *in situ* (P_{tot}=10-25 MPa ; T=180-185°C; P_{conf}=15-28 MPa).

Les résultats obtenus ont permis de différencier plusieurs chemins réactifs dans ces systèmes en fonction du transport du fluide, de la porosité du milieu, des hétérogénéités locales de la roche, de la minéralogie et/ou des variations locales de la composition chimique du fluide. Les calculs du bilan de masse ont révélé une minéralisation efficace du CO₂ contrôlée par les propriétés chimiques et hydrodynamiques du milieu. Mais certaines réactions associées à l'altération des roches (ultra-)mafiques (hydratation) ont des effets en retour négatifs sur les propriétés réservoirs de la roche (porosité, perméabilité) pouvant compromettre la pérennité du stockage du CO₂ dans les aquifères naturels sur le long terme.

Ces nouvelles données permettront aux modèles numériques de mieux simuler la carbonatation des roches (ultra-)mafiques en connaissant les propriétés hydrodynamiques du milieu et les hétérogénéités structurales du réservoir. Elles suggèrent aussi qu'un meilleur contrôle de certains paramètres d'injection, comme le débit ou la composition du fluide injecté (ex: pCO₂), permettrait d'améliorer le taux et le rendement de la carbonatation.

Mots clés : *Interactions fluide-roche, CO₂, carbonatation, hydratation, systèmes mafiques et ultramafiques, transport-réactif, propriétés hydrodynamiques, porosité-perméabilité.*