

Nom de l'organisme bénéficiaire : Institut de Physique du Globe de Paris
Nom de l'unité ayant effectué les travaux : Centre de Recherches sur le stockage géologique du CO₂
Adresse de l'unité : 4, place Jussieu 75252 Paris Cedex 05
Responsable des travaux : Pr. Alain Bonneville puis Pierre Agrinier
Date de publication : 1^{er} juin 2009
Téléphone : 01 44 27 28 28

TITRE (en français) : Etude de la circulation, de la réactivité et de la séquestration du
CO₂ injecté dans un réservoir terrestre profond.
Rapport à 4 ans (2005-2008)

TITLE (traduction anglaise obligatoire) :

Study of the circulation, reactivity and sequestration of CO₂ injected in a deep subsurface reservoir.
Four year report (2005-2008)

Auteur(s) collectif

N° de contrat ADEME : **04 74 C0060**
Date de notification du contrat :
Durée du contrat : 54 mois
Nom du responsable ADEME : Nathalie Thybaud

Contrat ADEME-IPGP numéro : 04 74 C0060

Date de notification du contrat : 15 décembre 2004

Durée du contrat : 54 mois

Nom du responsable ADEME : Nathalie Thybaud

Etude de la circulation, de la réactivité et de la séquestration du CO₂ injecté dans un réservoir terrestre profond.

Rapport à 4 ans pour la période 2005-2008

Study of the circulation, reactivity and sequestration of CO₂
injected in a deep subsurface reservoir.
Four year report (2005-2008)

1^{er} juin 2009



TABLES DES MATIERES

A Introduction	3
1.1 Objet du projet	3
1.2 Description du programme	3
1.3 Bilan	4
B Bilan par Action	4
Action 1 : Traçage isotopique ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) des sources et des puits de CO_2 monitoring Géochimique	4
Action 2 : Etude des réactions de dissolution et de précipitation du CaCO_3 et de leurs effets sur les observables géophysiques et géochimiques	5
Action 3 : Solubilités et constantes cinétiques à l'interface CO_2 /roches encaissantes, Carbonatation des roches basiques et ultrabasiqes	5
Action 4 : Géomicrobiologie et stockage profond du CO_2	6
Action 5 : Modélisation de la séquestration du CO_2 de l'échelle du pore à l'échelle du réservoir dans des milieux poreux fracturés	7
Action 6 : Suivi géochimique d'un site de stockage souterrain de CO_2 par des traceurs	7
Action 7 : Suivi sismique de l'injection de CO_2	8
Action 8 : La séquestration géologique du CO_2 atmosphérique	9
C Bibliographie	10

A. INTRODUCTION

1.1. Objet du projet

Le projet consiste en l'étude de la circulation, de la réactivité et de la séquestration du CO₂ injecté dans un réservoir terrestre profond.

L'objectif est d'acquérir les connaissances fondamentales nécessaires à la réalisation pratique et sûre du stockage géologique du CO₂ d'origine industrielle. Ce projet comprend trois grands volets :

- (1) l'acquisition de données nécessaires à la modélisation et la prédiction du devenir d'un site de stockage géologique ;
- (2) la mise au point d'outils de surveillance pour le suivi d'un site de stockage ;
- (3) l'étude de la capacité de la Terre à s'autoréguler par la dissolution naturelle de carbonates et par stockage et exportation sous forme de carbone organique.

Afin de prédire et modéliser les mécanismes intervenant lors d'une *injection* de CO₂, la réactivité du CO₂ avec diverses lithologies du réservoir sera étudiée, en particulier les roches basiques et ultrabasiques, peu étudiées jusqu'alors. Il importera de connaître les cinétiques et la thermodynamique des réactions de dissolution et précipitation. La voie inexplorée de l'existence des êtres vivants et de leur influence sur le stockage de CO₂ sera également étudiée. En même temps, les modifications des propriétés physiques du réservoir, notamment la perméabilité, associées à ces réactions seront étudiées expérimentalement. Il sortira de ces études deux types de résultats : la connaissance de la capacité d'un site en terme de stockage minéral et des modifications de ses propriétés au cours du temps. Ces résultats seront fondamentaux pour établir des modèles prédictifs de comportement mais également choisir le site de stockage.

Un deuxième volet concerne la mise en place d'outils opérationnels pour le *suivi* d'un site de stockage de CO₂. Il s'agit d'une part de traceurs géochimiques qui permettront de suivre l'évolution du CO₂ après injection et de caractériser les sites de stockage. Ces traceurs pourront être utilisés de façon opérationnelle pour suivre le devenir du CO₂ longtemps après la fin des injections et pourront servir le cas échéant à détecter des fuites. En parallèle, des méthodes sismiques d'imagerie et de surveillance seront mises au point pour suivre en temps réel et à grande échelle l'évolution du site de stockage.

Le troisième volet va se focaliser sur les flux naturels de consommation de CO₂ qui contribuent à une autorégulation de la Terre en étudiant les produits transportés par les rivières. Les résultats seront ensuite intégrés dans des modèles globaux du cycle du carbone.

1.2. Description du programme

Le programme de travail est découpé en huit actions de recherches à mener pendant 4 ans (2004-2008) :

1. Le traçage isotopique (¹³C/¹²C, ³⁴S/³²S) des sources et des puits de CO₂ et de soufre dans les aquifères ;
2. Etude des réactions de dissolution et de précipitation du CaCO₃ et de leurs effets sur les observables géophysiques ;
3. Solubilités et constantes cinétiques à l'interface CO₂/roches encaissantes ;
4. Géomicrobiologie et stockage profond du CO₂ ;
5. Modélisation de la séquestration du CO₂ de l'échelle du pore à l'échelle du réservoir dans des milieux poreux fracturés ;
6. Suivi géochimique d'un site de stockage souterrain de CO₂ par des traceurs ;
7. Suivi sismique 4D d'un site de stockage souterrain de CO₂ ;
8. Séquestration naturelle du CO₂.

1.3. Bilan

Ce rapport est une synthèse de l'activité de recherche menée sur la période 2005-2008.

8 thèses « PhD » ont été soutenues à l'IPGP-Université Diderot (N. Assayag, E. Girard, S. Dupraz, K. Rivé, D. Dufaud, O Lopez, D. Camels, S. Contraire),

3 thèses sont en cours de réalisation (D. Daval, C. Vieira, A. Rocha-Scislewski)

3 post doc (M. Parmentier, A. Gosselet, C. Millo)

3 ANR GEOCARBONE, CO2-FIX, CARMEX ont été financées, les deux dernières sont courantes

20 articles publiés ou acceptés dans des revues internationales et plusieurs en préparation ; plus d'une centaine de présentations dans des congrès internationaux et à l'occasion de conférences invitées. Ci-dessous, un court résumé synthétique est fourni pour chacune des actions, on recommande au lecteur, si il souhaite plus de détail, de consulter les quatre rapports annuels (2005, 2006, 2007 et 2008) transmis à l'ADEME et les publications données dans la liste bibliographique. Ces publications sont disponibles au format pdf.

B. BILAN PAR ACTION

Action 1 : Traçage isotopique ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) des sources et des puits de CO_2 , monitoring Géochimique

Responsable : Pierre Agrinier, Physicien

Participants : Nelly Assayag (doctorante) Magali Ader (Maitre de Conférence),
Didier Jézéquel (Maitre de Conférence),
Jean-Jacques Bourrand (Ingénieur d'Etude)

L'activité a consisté à développer un outil basé sur la composition isotopique du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) pour comprendre la réactivité du CO_2 dans les milieux naturels. L'ensemble du projet a été réalisé dans le cadre de la thèse de Nelly Assayag soutenue en décembre 2006. Il a été organisé en trois phases dont chacune est l'objet d'une publication (donnée dans la liste des références). En résumé, la première phase s'est attaché à définir et valider un protocole analytique pour mesurer le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous (DIC) (Assayag et al., 2006) ; la seconde phase a consisté à mettre en œuvre l'outil $\delta^{13}\text{C}$ du DIC dans un milieu naturel où une fuite de CO_2 se réalise naturellement (Assayag et al., 2008) ; la troisième phase a consisté à exploiter l'outil $\delta^{13}\text{C}$ du DIC sur un site test où une eau chargée en CO_2 est injectée dans des roches silicatées (Assayag et al., 2009) et à implanter la technique de mesure des multicompositions isotopiques du soufre aujourd'hui entièrement opérationnelle à l'IPGP.

Cette action sera prolongée pendant la phase 2009-2013, où il s'agira de déployer des efforts de suivi géochimique et d'expérimentation (test Push & Pull par exemple) sur un site de stockage où du CO₂ et des gaz annexes (N₂, O₂, gaz rares, hydrocarbures légers ...) sont injectés. Sur les phases gaz et liquides, on utilisera ces traceurs isotopiques pour établir une image la plus fidèle possible des conséquences de l'injection du CO₂ notamment relativement aux phénomènes d'interaction eau-gaz-matrice rocheuse, aux transports des fluides-gaz dans le réservoir et vers l'extérieur (aquifères supérieurs).

Action 2 : Etude des réactions de dissolution et de précipitation du CaCO₃ et de leurs effets sur les observables géophysiques et géochimiques

Responsable : Maria Zamora et Pier-Paolo Zuddas, Professeurs

Participants : Alexis Mainault (Maitre de Conférence), Dominique Gibert (Physicien), Olivier Lopez, Simon Contraires (doctorants)

Cette action a eu deux objectifs :

D'une part, quantifier les cinétiques de précipitation des carbonates, ainsi que les effets de réactions sur les propriétés de l'interface du minéral. Dans cette partie, l'activité a été focalisée sur les propriétés à l'échelle du minéral et développer dans le cadre de la thèse d'Olivier Lopez soutenue en décembre 2006.

D'autre part, obtenir des données qui aideront à mieux interpréter les mesures de géophysique de surface (résistivité électrique, PS, radar,.....) permettant de suivre l'évolution de la porosité et de la perméabilité du réservoir, sous l'effet des réactions de dissolution et de précipitation lors de l'injection du CO₂. Cette partie de l'étude a été réalisée à la fois en laboratoire, sur échantillons et en modèle réduit de réservoir, et en site pilote pluri-métrique. Elle a été l'objet de la thèse de Simon Contraire soutenue en novembre 2007.

L'action se poursuit aujourd'hui dans le cadre des travaux de thèse de Christian Vieira, et Alexandro Rocha-Scislewski (encadrants Alexis Mainault et Dominique Gibert ; voir résumé dans le rapport IPGP pour l'ADEME 2008). Les travaux de thèse de Christian Vieira ont pour but de calibrer des méthodes de géophysique de surface, notamment électriques, afin de suivre l'évolution des propriétés hydrauliques suite à une injection massive de CO₂. Les travaux de thèse de Alexandro Rocha-Scislewski, ont pour but de développer une méthode d'inversion des données géochimiques pour remonter aux valeurs des surfaces réactives des minéraux au cours des interactions eau-CO₂-roches.

Action 3 : Solubilités et constantes cinétiques à l'interface CO₂/roches encaissantes, Carbonatation des roches basiques et ultrabasiques

Responsable : Isabelle Martinez, (Maitre de Conférence)

Participants : Guillaume Fiquet, (Directeur de Recherche)
Fabien Dufaud, Damien Daval, (Doctorants)

L'action s'est intéressée à suivre et décrire les mécanismes de la minéralisation du CO₂ sous la forme de carbonates de nature variée dans les conditions proches de celles envisagées pour la séquestration industrielle.

La première partie a été réalisée dans le cadre de la thèse de Fabien Dufaud soutenue en novembre 2006 où on s'est intéressé à décrire la dissolution de l'olivine, de serpentine et d'orthopyroxène au contact d'un fluide chargé en CO₂. A partir d'expériences de suivi de la carbonatation réalisées in situ au moyen d'une cellule diamant et de l'étude fine de la formation des carbonates générés à partir de la dissolution de la magnétite et de la wollastonite, il a été établi que la vitesse de carbonatation dépend d'un jeu de paramètres dont, entre autres, la teneur en magnésium de la phase silicatée qui se dissout, la salinité du fluide.

La seconde partie se développe dans le cadre de la thèse de Damien Daval (soutenance prévue en 2009). Elle approfondit les études menées dans la première partie, notamment on cherche à décrire la réaction de carbonatation de la wollastonite via une étude microstructurale. Cette approche permet de contraindre les paramètres de la cinétique de la réaction. Il est, en particulier, montré que l'étape cinétiquement déterminante est la dissolution du silicate, et que l'effet passivant de la silice amorphe est mineur. D'autre part, en conditions plus neutre (pH), la réaction n'est jamais complète, bloquée par la couche passivante de calcite néo-formée. Cet effet a en outre été modélisé numériquement (voir action 5). Les études futures aborderont les cas des silicates magnésiens (olivine et diopside).

Action 4 : Géomicrobiologie et stockage profond du CO₂

Responsable : François Guyot, Pascal Philippot, Professeurs

Participants : Bénédicte Ménez, Céline Rommevaux, Chargées de Recherches
Emmanuelle Gérard, Ingénieure de Recherche
Christian Millo, Post-doctorants
Sébastien Dupraz, doctorant

Les objectifs de cette action ont été d'étudier la biosphère de subsurface et de sa réactivité lors d'une injection de CO₂. Pour cela, on s'est attaché à développer des outils de microimagerie des microorganismes de subsurface pour caractériser le rôle des microorganismes dans les processus de séquestration géologique du CO₂. Des expériences analogiques, basées sur un dispositif original de percolation réactive en présence de microorganismes, ont été mises en œuvre et nous disposons d'un dispositif expérimental permettant d'évaluer l'impact de l'activité microbienne de subsurface sur le devenir du CO₂ injecté et son potentiel en terme de biominéralisation. Aujourd'hui nous sommes capables d'évaluer le pouvoir carbonatogène de souches modèles et leur réponse aux injections de CO₂. Ces expériences offrent maintenant la possibilité d'étudier à l'échelle d'une microcarotte, l'impact d'une injection de fluides riches en CO₂ sur un système fluide-roche-microorganismes. Ces travaux ont été développés dans le cadre des post-docs d'Emmanuelle Gérard, de Christian Millo et de la thèse de Sébastien Dupraz soutenue en décembre 2008.

De plus, afin de caractériser chimiquement et structuralement les biocarbonates obtenus lors de ces différentes expérimentations, les développements méthodologiques menés en microspectroscopie (absorption X au seuil K du calcium, spectroscopie Raman) ont été poursuivis. Ils permettent de détecter la présence de molécules organiques dans la structure des carbonates ou d'établir des séquences de précipitation, depuis l'initiation autour de la cellule bactérienne jusqu'au

stade finaux. Ils ont nécessité la caractérisation, par les différentes techniques utilisées, d'un grand nombre de standards de carbonates qui permettent finalement d'appréhender et de comprendre toute la diversité spectrale de ces minéraux associés ou non à de la matière organique.

Action 5 : Modélisation de la séquestration du CO₂ de l'échelle du pore à l'échelle du réservoir dans des milieux poreux fracturés

Responsable : Marc Parmentier, Post-Doctorant

Participants : Pierre Adler (DR) et Igor Bogdanov (post-Doc)

Pendant la première phase Pierre Adler et Igor Bogdanov ont développé des codes numériques pour suivre le phénomène de séquestration du CO₂. Deux types de modélisation ont été proposées :

- i. la première est de type marche aléatoire
- ii. la seconde est de type différence finie

Elles ont été appliquées pour les problèmes des changements d'échelle d'une part de l'échelle du pore à l'échelle de la carotte et d'autre part de la carotte à l'échelle du champ.

Durant la seconde phase, l'activité, menée par Marc Parmentier, a consisté à mettre en œuvre une modélisation couplée des différents processus afin de permettre d'appréhender de façon globale l'évolution d'un site de stockage en réponse à une injection de CO₂. Trois cas ont été abordés au moyen des outils de modélisation du transport réactif développés à l'École des Mines de Paris: CHESS et HYTEC:

une modélisation des différentes expériences en batch de précipitation biologique de calcite par *Bacillus pasteurii* (Thèse de Sébastien Dupraz, voir action 4) a été réalisée en tenant compte de la cinétique biologique d'uréolyse, les cinétiques d'échange gazeux et la cinétique de précipitation de calcite.

une modélisation des expériences de dissolution d'échantillons poreux de calcite par la circulation d'eau saturée en dioxyde de carbone (Thèse de Simon Contraires, voir action 2) réalisée par un couplage chimie transport dans un milieu 2D homogène. Ce modèle simple a montré de grande différence avec les données expérimentales organisant le travail selon deux axes. Le premier travail de modélisation s'est concentré sur la possibilité de formation d'un front de précipitation en aval du front de dissolution, comme semble le montrer les analyses géophysiques. Le deuxième travail a consisté à l'analyse de la possibilité de prendre en compte dans les modèles la formation de chemins préférentiels de dissolution. Une étude bibliographique a permis d'envisager la possibilité de reproduire les hétérogénéités spatiales à partir des données de tomographie rayon X de l'échantillon poreux initiale. Néanmoins d'avantage de temps sera nécessaire à la mise en œuvre d'une telle méthodologie.

une modélisation des expériences de réactivité du CO₂ supercritique sur des roches ultra basiques (Thèse de Damien Daval, voir action 3) ont révélées une dépendance particulière entre la cinétique de dissolution de l'albite et l'état de saturation de ce minéral. La modélisation de cette dissolution ne peut pas se faire par la loi cinétique classique (du type de celles proposées par Lasaga), mais nécessite la prise en compte d'une loi cinétique particulière développée par Damien Daval (voir action 3)

Action 6 Suivi géochimique d'un site de stockage souterrain de CO₂ par des traceurs

Le démarrage de cette action est différé car l'accès à un site expérimental n'est toujours pas possible même si plusieurs sites sont clairement en cours d'établissement (à Rousse par Total, Hellisheidi par Reykjavik Energy et l'université de Reykjavik, ANR CO₂-FIX,...) et d'autres au stade de projet (voir AMI ADEME). Le but sera de suivre les conséquences d'une injection de CO₂ dans un aquifère. Pour cela, il importera de mener deux types d'investigations :

- préciser l'état des aquifères avant injection, ceci notamment afin de guider le choix d'un site plutôt qu'un autre. Une connaissance de la compartimentation des réservoirs, de l'origine des eaux mais également de leur circulation sur des échelles de temps longues sera essentielle.
- Suivre en temps réel les effets de l'injection sur la composition des eaux mais également pouvoir prédire la circulation des eaux profondes chargées en CO₂ à partir du début des injections. A partir du moment où sera injecté du CO₂, on peut s'attendre à une dissolution accrue de la matrice rocheuse, en particulier si elle contient des carbonates. Cette injection risque d'induire une perturbation acido-basique importante par rapport à une eau dont la composition était originalement tamponnée par la roche-réservoir.

Action 7 Suivi sismique de l'injection de CO₂

Responsable : Satish Singh, professeur

Participant : Adam Gosselet, chercheur post-doc

On s'est attaché à développer le suivi de l'injection de CO₂ dans le sous-sol par inversion forme d'onde complète élastique 2D de données de sismiques répétées (« time-lapse ») dans le but d'exploiter la totalité du signal sismique, à savoir l'information de phase (cinématique) et l'information d'amplitude (dynamique). Cette approche a permis d'estimer les paramètres élastiques (vitesses P et S, densité), et éventuellement anélastiques (atténuations P et S), du sous-sol. La méthode consiste à modéliser numériquement la propagation des ondes dans un modèle (an) élastique pour obtenir une sismique synthétique. Cette dernière est alors comparée à la sismique réelle et la différence est utilisée pour déterminer la mise à jour du modèle. Dans le détail nous avons abordé le problème comme suit :

Développement logiciel TWIST

Test sur des synthétiques

Accès aux données de Sleipner

Tests 1D et 2D sur données réelles

- Récupération des données réelles Sleipner 1994 et 2006 « brutes » ;
- Inversion 2D de données réelles 1994 et 1999 ;
- Aspect réservoir et quantification de la saturation en gaz.
- Accès aux données réelles de Sleipner

Au final, nous montrons la capacité de l'inversion forme d'onde à imager de fines couches de gaz à partir de données P synthétiques pour peu qu'un certain nombre d'hypothèses soient vérifiées. Les inversions 1D de données réelles donnent des résultats encourageants. Les données pré-injection permettent d'identifier les argiles du pliocène et les sables Utsira. Partant de là,

l'inversion de données post-injection permet effectivement l'identification d'une couche de gaz dans les sables Utsira.

Action 8 La séquestration géologique du CO₂ atmosphérique

Responsable : Jérôme Gaillardet, professeur

Participants : P. Agrinier, (Phys), D. Calmels et K. Rivé (doctorants)

L'activité a consisté à poursuivre la description des mécanismes de l'altération des silicates qui conduisent à la séquestration géologique du CO₂ sous la forme de carbonates. On s'est notamment attaché à obtenir une meilleure compréhension des lois naturelles de consommation de CO₂ atmosphérique sur les surfaces continentales, de transport par les eaux continentales et de séquestration dans l'océan. Le but étant d'arriver à une modélisation du cycle du carbone à des échelles de temps courtes qui devrait permettre de savoir à quelle échelle de temps ces moyens de régulation naturels pourront résorber l'excès actuel de CO₂ dans l'atmosphère et donc de prédire quelle doit être l'action humaine pour réguler la planète. Même s'il ne faut pas attendre que la Terre s'autopurifie, une meilleure connaissance de sa géophysologie est essentielle pour envisager l'avenir des déchets de la combustion des ressources fossiles.

Deux axes ont été suivis :

- A travers la thèse de Karine Rivé, nous avons mis en évidence la contribution de CO₂ d'origine profonde (magmatique) à l'altération des roches volcaniques. Selon des degrés variables, les rivières montrent une contribution de ce composant magmatique qui peut pour ce qui est des rivières du Massif de la Soufrière, de la Montagne Pelée (Antilles) et à la Réunion être dominante. Cette modalité de l'altération constitue un court-circuit dans le cycle du CO₂ qui n'est pas effectivement émis vers l'atmosphère. Nous entrons dans le calcul de la contribution du CO₂ profond à l'altération des roches, de la contribution du CO₂ atmosphérique et du dégazage de CO₂ dans l'atmosphère des sources thermales ou des sols.
- A travers la thèse de Damien Calmels, nous montrons l'importance de l'altération chimique des roches par l'action de l'acide sulfurique qui résulte de l'oxydation de la pyrite. Cette voie de l'altération chimique, oubliée dans les modèles de l'évolution du CO₂ atmosphérique alors qu'elle alimente l'océan en cations et en alcalinité, se réalise sans consommation de CO₂ atmosphérique.

C. Bibliographie

Établie au 1 janvier 2009

Publié, accepté ou soumis

- Assayag N., Jézéquel D., Viollier E., Michard G., Ader M., Prévot. F. & Agrinier P. (2008a) Hydrological budget, carbon sources, and biogeochemical processes in Lac Pavin, (France): $\delta^{18}\text{O}$ of water and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon. *Applied Geochemistry* 23, 2800-2813
- Assayag N., Matter J., Ader M., Goldberg D. & Agrinier P. (2009) Water-rock interactions during a CO_2 Injection field test: implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chemical Geology*, 262, 3-4, 406-414.
- Assayag N., Matter J., Ader M., Goldberg D. & Agrinier P., (2008) CO_2 ionic trapping by water-rock interactions during a push-pull test in a basaltic-metasedimentary aquifer. *Goldschmidt Conference Vancouver 2008 et GHGT-9 Washington 2008*
- Assayag N., Rivé K., Ader M., Jézéquel D., Agrinier P. (2006) Fast and reliable isotopic and quantitative analysis of dissolved inorganic carbon in natural water samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20, 2243-2251.
- Assayag N., J. Matter, M. Ader, & P. Agrinier, 2006. In *Proceedings Greenhouse Gas Technologies conference. Water chemistry and isotopic characteristics to monitor fluid-rock interactions, during a small scale CO_2 injection*. Elsevier Science. Available in <http://www.ghgt8.no/>
- Bénézech, P. B. Ménez, C. Noiriel (2009). CO_2 geological storage: integrating geochemical, hydrodynamical, mechanical and biological processes from the pore to the reservoir scale. *Chemical Geology*, sous presse
- Calmels D., Gaillardet J., Brenot A., France-Lanord C., (2007a) Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin: Climatic perspectives. *Geology*, 35, 1003-1006.
- Calmels D., Gaillardet J., Brenot A., France-Lanord C., (2007b) The Mackenzie River Basin: Limited atmospheric CO_2 consumption by rock weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 69, A687.
- 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 modelling. *Chemical Geology*, 262, 3-4, 262-277
- Daval, D., Martinez, I., Sissmann, O., Hellmann, R., Goffé, B., Guyot, F. How do silica coatings affect mineral weathering rates? (2009). *Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland*
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F. (2008). Carbonation des silicates calciques, le cas de la wollastonite : étude expérimentale et modélisation cinétique. *Réunion des Sciences de la Terre, Nancy, France*.
- Daval, D., Martinez, I., Corvisier, J., Findling, N., Goffé, B., Guyot, F. (2008). Combining experimental studies and kinetic modelling to investigate the carbonation of Ca-bearing silicates. *Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada*.
- Daval, D., Martinez, I., Goffé, B., Guyot, F. (2007). Carbonation of ca- and mg-rich silicates: experimental investigations and kinetic modelling. *Goldschmidt Conference, Cologne, Germany*.

- Dufaud, F., Martinez, I., Shilobreeva, S., Goffé, B. 2006. An experimental study on mineral sequestration of CO₂ in basic and ultrabasic rocks. Available in <http://www.ghgt8.no/>
- Dufaud, F., Testemale, D., Martinez, I., Hazemann, J.L., Benezeth, P., Guyot, F. 2006. Etude de la dissolution de la sidérite par spectroscopie d'absorption de rayons X au synchrotron. RST 2006.
- Dufaud, F., Martinez, I., Shilobreeva, S., Fiquet, G. 2006. Séquestration minérale du CO₂ dans les roches basiques et ultrabasiques :Etude expérimentale à 400-500°C et 1-1,7kbar. RST 2006.
- Dufaud, F., Martinez, I., Shilobreeva, S., Fiquet, G. 2006. Coupled serpentinisation and carbonation reaction in ultrabasic minerals. AGU 2006
- Dufaud F., I. Martinez, S. Shilobreeva, G. Fiquet, An experimental study on mineral sequestration of CO₂ in basic and ultrabasic rocks, European Geoscience Union, Vienne- avril 2005.
- Dufaud F., I. Martinez, S. Shilobreeva, 2009, Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar, *Chemical Geology*, 262, 3-4, 344-352.
- Dupraz S. , B. Ménez, P. Gouze, R. Leprovost, P. Bénézech, O. Pokrovsky, F. Guyot (2009) Experimental approach of CO₂ biomineralization in deep saline aquifers: the case study of calcium carbonate precipitation by *Bacillus pasteurii* in an artificial groundwater relevant to CO₂ geological sequestration. *Chemical Geology* (accepté)
- Dupraz S., M. Parmentier, B. Ménez, F. Guyot (2009) Experimental and numerical modeling of bacterially induced pH increase and calcite precipitation in saline aquifers. *Chemical Geology* (accepté).
- Dupraz S., Ménez B., Gouze P., and Guyot F. (2006) Rôle des microorganismes de subsurface dans les processus de séquestration géologique du CO₂. Biomin 2006, Nancy, France, p 18.
- Dupraz S., Ménez B., and Guyot F. (2007) The importance of gas/solution exchange for CO₂ biomineralization into carbonates in the subsurface. EGU 2007, Vienne, Geophysical Research Abstracts 9, 03967.
- Dupraz S., Parmentier M., Ménez B., Gouze P., Leprovost R., and Guyot F. (2007) A bacterial model for studying interactions between microorganisms and CO₂ injected in the subsurface. Goldsmidt 2007, Cologne, Germany.
- Dupraz S. , B. Ménez, P. Gouze, R. Leprovost, P. Bénézech, O. Pokrosky, F. Guyot (2009b) Experimental approach of CO₂ biomineralization in deep aquifers. *Chemical Geology*, CO₂ special issue, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.12.012.
- Gérard E., F. Guyot, P. Philippot, P. Lopez-Garcia (2005) Fluorescence in situ hybridisation coupled to ultra small immunogold detection to identify prokaryotic cells using transmission and scanning electron microscopy. *J. Microbiol. Methods* 63, 20-28.
- Gérard E., Guyot F., Ménez B., Rommevaux-Jestin C., Wang Y., Salome M., Philippot P., López-García P., Fluorescence in situ hybridisation coupled to ultra-small immunogold detection to identify prokaryotic cells on minerals by electron microscopy and synchrotron radiation European Geoscience Union, Vienne- avril 2005.
- Gérard E., Guyot F., Ménez B., Rommevaux-Jestin C., Philippot P., López-García P., Identify prokaryotic cells on minerals by transmission and scanning electron microscopy, Joint International Symposia for Subsurface Microbiology and Environmental Biogeochemistry, Jackson Hole, Wyoming - août, 2005.
- Gosselet A., S.C. Singh 2006, Elastic Full Waveform Inversion for CO₂ Sequestration monitoring - 1D Synthetic Data Investigations, 68th EAGE Conference & Exhibition
- Gosselet A. S.C. Singh, (2007) Using symmetry breaking in time reversal mirror for attenuation determination, Society of Exploration Geophysicists annual meeting 2007.
- Gosselet A. S.C. Singh, (2007) CO₂ thin beds imaging using full waveform inversion Applications to synthetic and real time-lapse data EAGE/SEG 2007 Research Workshop on Fractured Reservoirs (London).

- Guyot, F. Daval, D., Testemale, D., Martinez, I. (2009). Investigating the dissolution behaviour of fayalite (Fe_2SiO_4) by in-situ X-ray absorption spectroscopy. *Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland*
- Guyot, F. Daval, D., Dufaud, F., Testemale, D., Martinez, I. (2007). Dissolution of magnetite in hydrothermal solutions: kinetics and speciation by in situ X-ray absorption spectroscopy. *Goldschmidt Conference, Cologne, Germany*.
- Hellmann, R., Daval, D., Tisserand, D. (*in rev.*). The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH. *Submitted to Comptes Rendus Geoscience*
- Hellmann, R., Daval, D., Tisserand, D., Martinez, I., Corvisier, J., Guyot, F. (2009). Dissolution kinetics of diopside as a function of the Gibbs free energy of reaction. *Goldschmidt Conference, Davos, Switzerland*
- Hellmann, R., Daval, D., Tisserand, D., Martinez, I., Guyot, F. (2007). Investigating the dissolution behavior of serpentine. *Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada*
- Lopez O. & Zuddas P. 2006. Calcite surface renewal caused by fluid inclusion mobility: an AFM study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 18, 1, A370
- Lopez O. & Zuddas P. 2006. Evolution of the calcite surface properties during transport in grain boundaries. *Adv. In single-molecule research for biology and nanosciences. Linz (Austria)* p.68
- Lopez, O.; Zuddas, P., The influence of pCO_2 partial pressure and temperature on the kinetics of calcite crystal growth from buffered solutions, European Geoscience Union, Vienne- avril 2005.
- Lopez-Archilla A. I., E. Gérard, D. Moreira, P. Lopez-Garcia (2004) Macrofilamentous microbial communities in the metal-rich and acidic River Tinto, Spain. *FEMS Microbiol. Lett.* 235, 221-228.
- Matter J.M., N. Assayag & D. Goldberg, 2006. Basaltic rocks and their potential to permanently sequester industrial carbon dioxide emissions In *Proceedings Greenhouse Gas Technologies conference*. Elsevier Science. Available in <http://www.ghgt8.no/>
- Matter J.M., Assayag N., Goldberg D. & Takahashi T. 2006. In Situ Evaluation of Water-Rock Reactions during Carbon Dioxide Injection in Basaltic and Metasedimentary Rocks. *AGU fall meeting 2006, V41G-03*.
- Martinez I., D. Testemale, F. Dufaud, J. L. Hazemann and F. Guyot, Experimental study of dissolution of siderite in high pressure high temperature $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ fluids with implications for geological storage of CO_2 , European Geoscience Union, Vienne- avril 2005.
- Ménez B., C. Rommevaux-Jestin, M. Salomé, Y. Wang, P. Philippot, A. Bonneville, E. Gérard (2007) Detection and phylogenetic identification of labeled prokaryotic cells on mineral surfaces using Scanning X-Ray Microscopy. *Chemical Geology* 240, 182-192
- Ménez B., S. Dupraz, E. Gérard, F. Guyot, C. Rommevaux-Jestin, M. Libert, M. Jullien, C. Michel, F. Delorme, F. Battaglia-Brunet, I. Ignatiadis, B. Garcia, D. Blanchet, A. Y. Huc, F. Haeseler, P. Oger, G. Dromart, B. Ollivier, M. Magot (2007) Impact of the deep biosphere on CO_2 storage performance, *Geotechnologies Science Report*, 9, 150-163.
- Ménez B., Cauzid J., Foriel J., Gérard E., Philippot P., Rommevaux-Jestin C., Wang Y., Salomé M., Simionovici A., Somogyi A., P. Lopez-Garcia, D. Moreira, M. Muñoz, H., Bureau Avoscan L., Gouget B., Hazemann J. L., Proux O., Potentialités du rayonnement synchrotron pour l'étude des interactions géomicrobiologiques, *Journées SOLEIL Région Centre 4, Orleans- décembre 2004*.
- Ménez, B. Gérard E., Rommevaux-Jestin C., Salomé M., Wang Y., P. Bleuet, P. Philippot, Contribution of Scanning X-Ray Microscopy for unravelling prokaryotes and mineral

- interactions in the deep biosphere, Joint International Symposia for Subsurface Microbiology and Environmental Biogeochemistry, Jackson Hole, Wyoming - août, 2005.
- Ménez B., Dupraz S., Gérard E., Guyot F., Rommevaux-Jestin C., Libert M., Jullien M., Michel C., Delorme F., Battaglia-Brunet F., Ignatiadis I., Garcia B., Blanchet D., Huc A. Y., Haeseler F., Oger P., Dromart G., Ollivier B., and Magot M. (2007a) Impact of the deep biosphere on CO₂ storage performance. *Geotechnologies Science Report*.
- Ménez B., Rommevaux-Jestin C., Lopez-Garcia P., Guyot F., Salomé M., Wang Y., Philippot P., and Gérard E. (2006) Hybridation fluorescente in situ couplée à une immunodétection à l'or pour la localisation et l'identification des cellules procaryotes sur minéraux par microscopie électronique et microscopie X. *Biomim 2006*, Nancy, France, p. 24.
- Ménez B., Rommevaux-Jestin C., Salomé M., Philippot P., Wang Y., and Gérard E. (2006) In situ identification of labelled prokaryotic cells in mineralized environments using Scanning X-Ray Microscopy. *SOLEIL User Meeting*.
- Ménez B., Rommevaux-Jestin C., Salomé M., Wang Y., Philippot P., and Gérard E. (2007) Detection and phylogenetic identification of labelled prokaryotic cells on mineral surfaces using electronic microscopy and X-Ray microimaging, *EGU 2007*, Vienne, *Geophysical Research Abstracts* 9, 05199.
- Rommevaux-Jestin C., Ménez B. and Gérard E. (2005), Cathodoluminescent fingerprint of living prokaryotes on mineral surfaces: a new tool for life detection using Scanning Electron Microscopy, *European Geoscience Union*, Vienne- avril 2005.
- Rommevaux-Jestin C., B. Ménez, E. Gérard (2008) Cathodoluminescent fingerprint of living prokaryotes on mineral surfaces : a new tool for life detection using Scanning Electron Microscopy. *Geomicrobiology Journal* (soumis).
- Rommevaux-Jestin C., B. Ménez, E. Gérard (2009) Cathodoluminescent fingerprint of living prokaryotes on mineral surfaces : a new tool for life detection using Scanning Electron Microscopy. *Geomicrobiology Journal* (accepté).
- Rivé K., Agrinier P. & Gaillardet J. (2008) Origin of riverine dissolved inorganic carbon: Comparison between West Indies, Reunion and Iceland, *Goldschmidt Conference Vancouver 2008*
- Rivé K., Gaillardet J., Rad S., Agrinier P., (2009) Magmatic CO₂ as a source of carbon in rivers of Lesser Antilles (soumis)
- Testemale D., F. Dufaud, I. Martinez, F. Guyot and J.L. Hazemann, Speciation of iron in high pressure high temperature H₂O-CO₂ fluids, *European Geoscience Union*, Vienne- avril 2005.
- Zuddas P., & Lopez O. 2006. Effect of CO₂ injections on calcite precipitation in brine aquifers: an overall kinetic rate law. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 18, 1, A371

En préparation

- Daval, D., Martinez, I., Guigner, J.-M., Hellmann, Findling, N., Dominici, C., Goffé, B., Guyot, F. (*in prep.*) Mechanism of wollastonite carbonation deduced from a micro- to nanometre scale study. *To be submitted to American Mineralogist*.
- Dupraz S., Ménez B., Parmentier M., and Guyot F. Physicochemical approach of CaCO₃ bioprecipitation in saline waters *Geochimica et Cosmochimica Acta*, to be submitted.
- Dupraz, B. Ménez, F. Guyot - New spectrophotometric method to measure sulfur main reduced species. *Analytical Chemistry*, en préparation.
- Ménez B., S. Dupraz, C. Rommevaux-Jestin, M. Salomé, F. Guyot - Investigating microbial carbonates by X-ray absorption spectroscopy at the Ca K-edge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (à soumettre).

- Ménez, B. C. Rommevaux-Jestin, J. Cauzid, M. Salomé, J. P. Lechaire, T. Boudier, P. Philippot, E. Gérard - Reconciling spatial and spectral information for cell identification on mineral surfaces. *Geomicrobiology Journal*, en preparation
- Ménez, B. S. Dupraz, C. Dupraz, M. Salomé, C. Rommevaux-Jestin, E. Poidatz, F. Guyot - Imaging interactions between microbes and carbonates by combining Raman and X-ray absorption spectroscopies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, en préparation.