Monitoring géochimique par couplage entre les gaz rares et les isotopes du carbone : étude d'un réservoir naturel

Elodie Jeandel

▶ **To cite this version:**

Elodie Jeandel. Monitoring géochimique par couplage entre les gaz rares et les isotopes du carbone : étude d'un réservoir naturel. Planète et Univers [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00399871

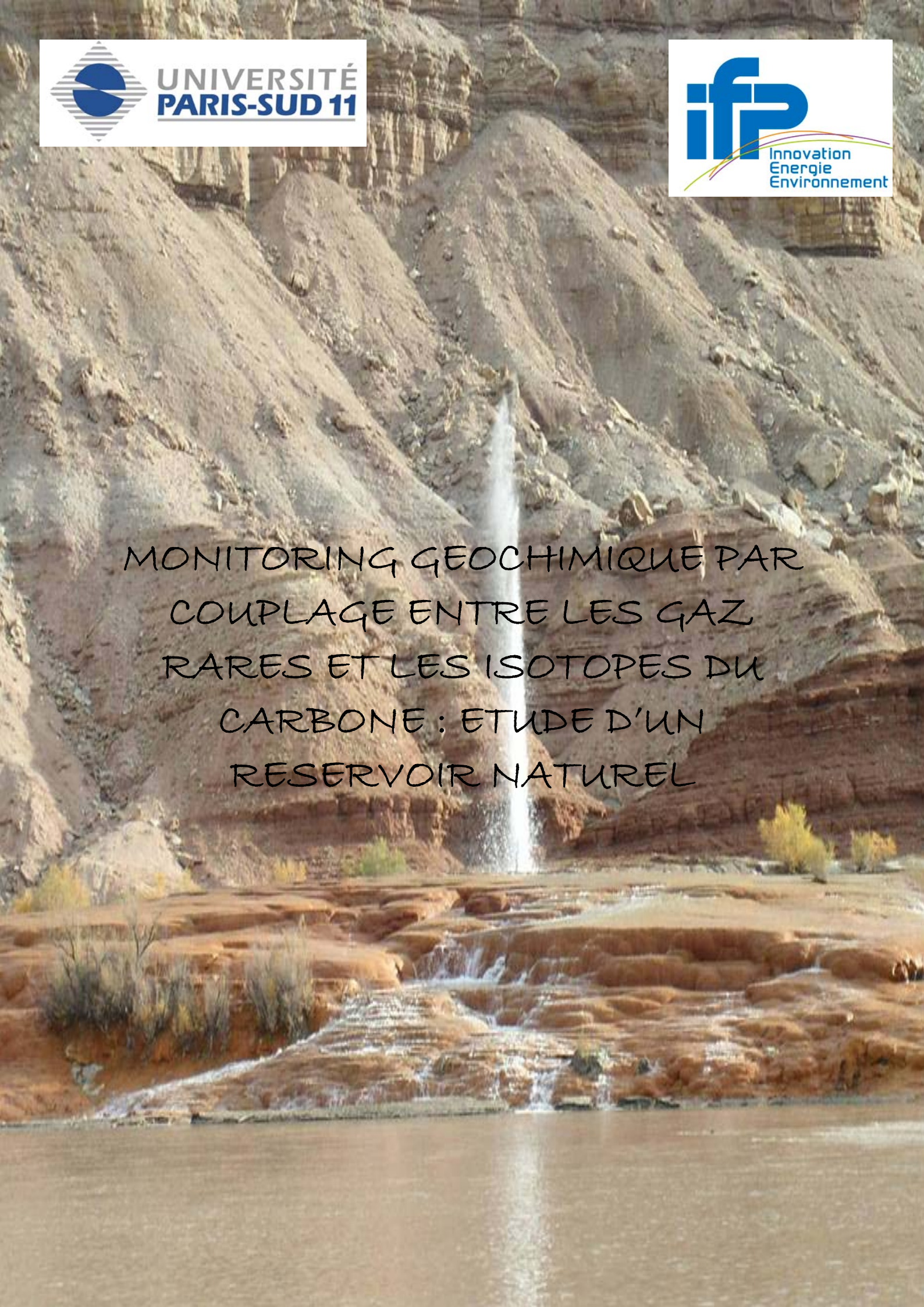
HAL Id: tel-00399871

https://theses.hal.science/tel-00399871

Submitted on 29 Jun 2009

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.



MONITORING GEOCHIMIQUE PAR COUPLAGE ENTRE LES GAZ RARES ET LES ISOTOPES DU CARBONE : ETUDE D'UN RESERVOIR NATUREL

THESE

MONITORING GEOCHIMIQUE PAR COUPLAGE ENTRE LES GAZ RARES ET LES ISOTOPES DU CARBONE : ETUDE D'UN RESERVOIR NATUREL

Présentée devant :
L'Université Paris Sud

Pour obtenir :
Le grade de Docteur en Géochimie

Par Elodie Jeandel

Soutenue le 05 Décembre 2008 devant la commission d'examen

Rapporteurs :

Chris Ballentine, University of Manchester
Bernard Marty, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Examinateurs :

Laurent Emmanuel, Université Pierre et Marie Curie
Delphine Patriarche, GDF SUEZ

Directeur de thèse :

Philippe Sarda, Université Paris Sud

Promoteur de thèse :

Anne Battani, IFP

RESUME

Dans un objectif de limitation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, la séquestration géologique du CO_2 apparait comme une solution incontournable pour lutter contre le changement climatique.
Le développement d'outils de surveillance fiables pour s'assurer de la pérennité et de la sécurité des stockages est un préalable à la mise en œuvre des tels sites.
Dans ce cadre, une méthodologie de monitoring géochimique combinant la géochimie des gaz rares et des isotopes du carbone a été testée sur des analogues naturels et industriels.

Sur les analogues naturels de contextes géologiques variés, des comportements systématiques des paramètres géochimiques en fonction du confinement des sites ont pu être révélés, attestant de l'efficacité de ces outils en termes de détection des fuites et en tant que traceurs du comportement du CO_2 dans les futurs sites de stockage.

De plus, une expérience de traçage géochimique sur un stockage de gaz naturel a démontré qu'il est possible d'identifier les processus physico-chimiques se déroulant dans le réservoir à l'échelle humaine, renforçant l'intérêt pour l'outil proposé et apportant des informations méthodologiques sur son utilisation.

Mot clés: Séquestration géologique du CO_2, monitoring, gaz rares, isotopes du carbone, travertin.

SUMMARY

To limit emissions of greenhouse gases in the atmosphere, CO_2 geological sequestration appears as a solution in the fight against climate change.
The development of reliable monitoring tools to ensure the sustainability and the safety of geological storage is a prerequisite for the implementation of such sites.
In this framework, a geochemical method using noble gas and carbon isotopes geochemistry has been tested on natural and industrial analogues.

The study of natural analogues from different geological settings showed systematic behaviours of the geochemical parameters, depending on the containment sites, and proving the effectiveness of these tools in terms of leak detection and as tracers of the behaviour of CO_2.

Moreover, an experience of geochemical tracing on a natural gas storage has demonstrated that it is possible to identify the physical-chemical processes taking place in the reservoir to a human time scale, increasing interest in the proposed tool and providing general informations on its use.

Key words: Geological sequestration of CO_2, monitoring, noble gases, carbon isotopes, travertine.

PREAMBULE

Comme je n'aurais sans doute pu rien faire toute seule pendant ces trois ans, vient le moment de remercier ceux qui m'on entouré pendant ces années, et qui ont permis d'achever ce travail.

Tout d'abord, mes remerciements s'adressent aux membres du jury, Bernard Marty, Chris Ballentine, Laurent Emmanuel et Delphine Patriarche, qui ont accepté de juger ce travail. Merci pour la lecture du document (un pavé digne de servir de presse-papier) et pour les remarques pertinentes qui devraient me permettre de prendre le recul nécessaire pour la valorisation des résultats. Merci pour vos conseils et l'intérêt que vous avez porté à ce travail.

Merci à Bernard Colletta et Franck Haeseler de m'avoir accueilli dans les locaux de l'IFP, au sein du département Géologie-Géochimie-Géophysique. Merci à l'école doctorale « Dynamique et Physico-chimie de la Terre et des Planètes » de m'avoir permis de faire cette thèse, et tout particulièrement à Xavier Quidelleur, son directeur.

Naturellement, mes remerciements se tournent ensuite vers mon directeur de thèse, Philippe Sarda. Merci de m'avoir permis de confirmer mon goût pour la recherche. Vous incarnez à mes yeux l'exemple du chercheur intarissable, d'une curiosité sans bornes, pour qui les heures s'effacent devant la science. Merci de m'avoir aidé à emboîter les pièces du puzzle, et de m'avoir tout appris sur les gaz rares, qui pour moi, au départ, étaient juste des gaz inertes! Merci également d'avoir élargi ma culture scientifique. Merci de m'avoir supporté tout au long de la thèse, et surtout vers la fin ! Vos encouragements m'ont été très précieux. Merci donc pour votre humanité et votre enthousiasme.

Merci Anne (Battani, n.d.l.r.) de m'avoir lancé dans cette thèse, alors que j'étais en stage de DEA (enfin, de master 2) à l'IFP. Tu m'as fais aussi découvrir les joies des gaz rares ! Merci pour les missions de terrain inoubliables... et parfois mouvementées ! Bien que tout n'ait pas toujours été rose, merci d'avoir été là et de m'avoir aussi appris beaucoup de choses sur l'humanité en général. Merci pour le happy end.

Ces missions n'auraient d'ailleurs pu avoir lieu sans la participation de nombreuses personnes...

Aux Etats-Unis, un immense merci à Laura Crossey, qui nous accueilli, hébergé, et permis de s'ouvrir aux curiosités des travertins...et sorti de problèmes administratifs inextricables pour pouvoir récupérer nos échantillons de gaz. Merci à Zoé Shipton de nous avoir initié à la géologie du site de Green River et à la géologie du Plateau du Colorado en général. Merci également à la compagnie Kinder Morgan, en Arizona, de nous avoir autorisé à accéder aux puits.

Merci à la ville de Soda Spring, en Idaho, pour nous avoir fait visiter ces geysers et autres curiosités géologiques.

Pour la mission française, merci à Eric Tocqué pour avoir organisé cette mission, et à

Air Liquide pour l'accès aux puits de Montmiral.
Un grand merci à Jean-Luc Faure et Nadine Ellouz-Zimmermann, vous étiez de super compagnons de mission et m'avez appris beaucoup de choses en géologie structurale. Merci aussi pour vos conseils pour la rédaction. Merci à Daniel Parlouar pour sa bonne humeur à toutes épreuves !

Un merci également à Benoît Mossot et Olivier Isnard, et toute l'équipe du site de stockage de gaz naturel GDF Suez, pour son accueil pendant les prélèvements. Une pensée particulière à Gilles Dumont pour ses conseils avisés et sa gentillesse. Merci Delphine pour la coordination de ces missions et d'avoir accepté de participer à ce travail, en prenant le relais de François Leborgne. Merci également à Thomas Chrétien, Olivier Marescot, Véronique Roussel et Philippe Gleize.

Bien sûr, après l'échantillonnage, il a fallu analyser tous les échantillons collectés, ce qui n'est pas toujours une mince affaire. Merci à Manuel Moreira, Aude et Stéphane, pour votre accueil à l'IPGP, et pour votre aide lors des analyses sur ARESIBO II.
Je pourrais maintenant remercier tout le département de géochimie de l'IFP, et il n'est pas évident de n'oublier personne.
Merci à Violaine et à Anne Fafet pour vos conseils scientifiques et votre gentillesse. De vrais petits rayons de soleil. Merci à Alain et Caroline pour votre intérêt pour cette thèse. Merci aussi à Teddy et Eric.
Un immense bisou à Michel, Raymond et Saïd pour leur sympathie naturel et leur bienveillance.... Que de coups de mains donnés face à un régulateur de tête froide récalcitrant, ou encore de sauvetage Mc Gyver de la vanne de la pompe ionique... impressionnant ! Outre ces qualités professionnelles qui m'ont sauvé bien des fois, merci pour votre immense gentillesse! Super contente de vous avoir rencontré, vous qui me manquez déjà beaucoup.....
Je ne peux également que m'incliner devant la gentillesse d'Yvon et Sonia, la « gas team ». Vous m'avez appris beaucoup de choses en chimie analytique, monde qui m'était au départ inconnu, et introduit les joies de la qualité ! Je suis peut être devenu un peu chimiste et analyste grâce à vous. D'un point de vue personnel, je crois que vous devinez tout ce que je pourrais vous dire.... Je n'ai pas seulement trouvé en vous des collègues, mais de vrais amis auxquels je tiens. Pour tous les moments passés et surtout ceux à venir !

Big-up donc aux thésards et post-doc du département de géochimie qui se sont succédé au cours de ces trois années!
Mister Fusetaï, je crois avoir trouvé là un partenaire de bières et de discussions physiques et métaphysiques hors pair ! Merci ! Merci Monsieur Ferrand de m'avoir permis de reprendre ta suite en tant que thésard gaz rares IFP, immense honneur ! Merci J.-P. pour le partage de bureau, et aussi pour les autres moments après que tu sois devenu docteur. A bientôt à Karlsruhe ! Merci aussi à Marina et Flavien de m'avoir supporté dans le même bureau.... désolée pour l'animation !
En parlant de thésard, merci à Erell pour le bœuf bourguignon et les soirées « on refait le monde en buvant des bières ». J'espère que tout va bien aller pour toi. Merci

aussi à Agnès.
Un coucou également à Bénédicte, Elodie S., Franck, Christelle.....J'espère que tout va bien pour vous et qu'on aura d'autres occasions de se revoir.
Merci à Sophie, Virgile, Bruno et Erwan d'avoir été de super post-docs, et d'être de belles personnes. A très bientôt !

Bien sûr, après ces heures de labo, il faut bien se détendre....
Merci à la « Ali team » des thésards de Rueil, pour ses séances de soutien psychologique pendant la rédaction, philosophant sur l'incertitude de l'après thèse : Emilie, Reda, Daniel, Nadège, Aurélien, Salman ...Ali a du perdre de bons clients, lui qui a du si souvent accueillir des thésards en manque d'inspiration. Je ne pouvais donc oublier les « fournisseurs officiels » de cette thèse. Merci à Raymi et Karine pour les soirées à Rueil et les bons moments passés. Super contente de vous connaître. See you in Aberdeen !
Merci aux autres personnes rencontrées lors des fameux stages de « formation doctorale ». Gabi et Jörg, jetzt können wir uns in Karlsruhe treffen!
Spéciale dédicace aux anciens de Nancy (Julie, Sophie, Tothor, Cécile, Nadine...). On devrait désormais pouvoir se voir plus souvent ! Merci d'avoir fait le déplacement pour la soutenance, ça m'a fait bien plaisir. J'espère que maintenant, vous ne rêvez pas de gaz rares. Plus énigmatique : spéciale dédicace à Knut !

Merci aux autres personnes qui mes sont chères...et qui doivent être bien contentes que tout cela soit fini. Merci à Julien d'avoir été et d'être toujours là pour le meilleur et pour le pire !
Ouf, je crois que j'ai fini ces remerciements sans trop oublier de personnes.....Point final, une page se tourne, belle tranche de vie. Merci !

SOMMAIRE

RESUME **3**

SUMMARY **3**

SOMMAIRE **7**

CHAPITRE I : **28**

CONTEXTE GENERAL **28**

I) Le stockage du CO_2 ..... *29*
1) Les réservoirs pétroliers 31
2) Les aquifères salins profonds 32
3) Les veines de charbon profond 34
4) Autres options 34
5) Conclusions 35

II) Le monitoring *35*
1) Généralités 35
2) Limites de détection et champ d'action des techniques de monitoring 38
3) Les méthodes géochimiques 38
   A. Le piégeage hydrodynamique *(Figure 1.4)* 38
   B. L'adsorption physique *(Figure 1.4)* 39
   C. Le piégeage par solubilisation *(Figure 1.4)* 39
   D. Le piégeage minéralogique *(Figure 1.4)* 39
4) Analyse des fluides 40
5) La géochimie de surface 41
6) Utilisation de traceurs (isotopes, SF_6, perfluorocarbones, gaz rares) 42
   A. Choix du traceur, quantité et coûts 43
   B. Expériences de traçage isotopique du CO_2 44

CHAPITRE II: **46**

OUTILS GEOCHIMIQUES **46**

1) Méthodologie : les gaz rares *47*
1) Historique 47
2) Généralités 47
3) Origine des isotopes des gaz rares dans les matériaux terrestres 49

III) Les mécanismes de production des gaz rares *50*
1) La désintégration radioactive 50
   A. L'Hélium 50
   B. L'Argon 50
   C. Le Krypton et le Xénon 50

2) Les réactions nucléaires _____ 51
A. L'Hélium 51
B. Le Néon 52
C. L'Argon 53
D. La production cosmogénique 54

IV) Les réservoirs 56
1) L'atmosphère _____ 56
A. L'hélium 56
B. Le néon 57
C. L'argon 57
2) La croûte _____ 58
A. L'hélium 59
B. Le néon 59
C. L'argon 60
3) Le manteau _____ 60
A. L'hélium 61
B. Le néon 61
C. L'argon 62
4) Le SCLM _____ 62
A. L'hélium 63
B. Le néon et l'argon 63
5) Conclusions _____ 63

V) Transport et solubilisation des gaz rares dans les fluides crustaux 64
1) Transport des gaz rares dans les fluides crustaux _____ 64
2) Solubilisation des gaz rares dans l'eau et les hydrocarbures _____ 65

VI) Les isotopes du carbone 66
1) Les isotopes du carbone: des outils classiques en exploration pétrolière _____ 67
A. Préambule 67
B. Les isotopes stables 67
C. Utilisation des isotopes stables en géologie pétrolière 68
i. Les phénomènes génétiques 68
ii. Les phénomènes post-génétiques 70

VII) Utilisation combinée des gaz rares et des isotopes du carbone en géologie pétrolière 72
1) Exemples d'applicabilité aux problématiques de la géochimie pétrolière _____ 73
A. Origine du gaz 73
B. Migration du gaz naturel 73
C. Interactions eau/gaz/hydrocarbures 73
D. Informations chronologiques 73

CHAPITRE IV 74

LES ANALOGUES NATURELS 74

I) Introduction 75

II) Origine du CO_2 dans les accumulations naturelles 76
1) Les processus de genèse _____ 76
A. Le dégazage magmatique 77
B. Le métamorphisme des roches carbonatées 79

C. Les processus organiques 79
i. La maturation thermique des kérogènes 79
ii. La biodégradation des hydrocarbures 79
D. La dissolution des carbonates 79
2) L'identification des sources de CO_2 naturel 81
A. Identification de CO_2 mantellique 82
i. Dans les zones tectoniques actives et les provinces volcaniques 82
ii. Dans les eaux de surface 82
iii. Dans les réservoirs naturels de CO_2 83
B. L'utilisation du diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 83
III) Typologie des accumulations naturelles de CO_2 84
1) Les analogues présentant de forte quantité de CO_2 dissous dans les eaux 84
en profondeur, et en surface sous forme de sources 84
2) Les évents naturels riches en CO_2 gazeux sec (« mofettes ») et les émissions périodiques de CO_2 sec. 84
3) Les accumulations de CO_2 gazeux présentant un bon confinement apparent 85
IV) Caractéristiques et processus dans les gisements de CO_2 naturels 85
1) Origine du CO_2 dans les accumulations naturelles 85
2) Les accumulations: pièges et réservoirs 86
A. Les réservoirs 86
B. Les pièges 86
C. Les couvertures 87
V) Caractéristiques et processus dans les émissions naturelles de CO_2 87
1) Les émissions naturelles de CO_2: facteurs influençant la migration du 87
CO_2 à la surface 87
A. Mécanisme de genèse de fuites rapides : les failles et fractures 88
B. Mécanisme de genèse de fuites rapides : les puits 89
C. Mécanisme de genèse de fuites lentes: l'hydrodynamisme 90
D. Mécanisme de genèse de fuites lentes: la désorption physique des gaz 91
2) Les événements déclenchant la fuite 91
3) Volumes des émissions 92
VI) Les travertins 94
1) Introduction 94
2) Définition 94
3) Origine du carbone dans les travertins 95
A. La classification de Pentecost 95
B. Remarque sur la classification utilisée 96
4) Formation 96
5) Paramètres contrôlant la précipitation 97
A. Le $\delta^{13}C$ de la calcite 97
B. Le $\delta^{18}O$ de la calcite 98
C. Effets cinétiques et déséquilibre isotopique 98
D. Autres sources de variations isotopiques 99
E. Les processus biotiques et abiotiques 100
i. L'activité biologique: la carbonatogenèse directe et indirecte 100
ii. Activité biologique et fractionnement isotopique 101
6) Environnement de dépôts 101
VII) Les travertins thermogènes: expression à la surface de la présence de fluides profonds? 102

I) Objectifs et description de notre étude 106

II) La Province carbo-gazeuse française 108
1) Généralités 108
2) Contexte Géologique général 110
3) Le site de Montmiral 111
A. Contexte Géologique 111
B. Etudes préliminaires 113
C. Echantillonnage 114
i. Le gaz 114
ii. Les travertins 115
D. Résultats : les gaz 116
i. La composition chimique du gaz 117
ii. La composition isotopique en carbone du gaz 118
iii. Les isotopes de l'hélium 119
iv. Les isotopes du néon 121
v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon 123
E. Résultats : les travertins 124
4) Le site de Ste Marguerite 127
A. Contexte Géologique 127
B. Echantillonnage 131
i. Les gaz 131
ii. Les travertins 131
- Eléments de datation 132
C. Résultats : les gaz 132
i. La composition chimique du gaz 133
ii. La composition isotopique en carbone du gaz 133
iii. Les isotopes de l'hélium 133
- Evaluation de la contamination atmosphérique des échantillons 134
- Calcul de la contribution en hélium 4 mantellique 134
- Calcul de la contribution en hélium 3 mantellique 135
iv. Les isotopes du néon 135
v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon 135
D. Résultats : les travertins 136

III) Interprétations 138
1) Origine du CO_2 (gaz) 138
A. Calcul des différentes contributions de CO_2 atmosphérique, crustal et mantellique 138
i. Calcul de ^{40}Ar air 139
ii. Calcul de $CO_{2\ air}$ 140
iii. Calcul de $CO_2/^3He_{croûte}$ 140
iv. Calcul des différentes contributions de CO_2 141
2) Les isotopes radiogéniques/nucléogéniques 143
A. Les concentrations en isotopes radiogéniques et nucléogéniques 143
B. Les rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques 143
i. Le gisement de Montmiral 143
ii. Les sources de Sainte Marguerite 146
3) Le fractionnement des rapports isotopiques 147
4) Les gaz rares dérivés de l'atmosphère (^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr, ^{130}Xe) et le fractionnement de leurs rapports élémentaires 150
A. Le modèle de resolubilisation-effervescence 153

B. Le modèle de redissolution 154
C. Les interactions multiphasiques 156
D. La libération de krypton et de xénon piégés sur des sédiments riches en matière organique 156
E. La diffusion 156
5) Discussion : origine des fractionnements des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques 157
6) Le monitoring géochimique de réservoir: évolution au cours du temps des paramètres géochimiques 160
A. Hypothèse 1 : l'évolution de la salinité 161
B. Hypothèse 2 : le mélange de fluides 161
7) Origine du CO_2 dans les travertins 162
A. Relation $\delta^{13}C(CO_2)$gaz et $\delta^{13}C(CaCO_3)$ 163
8) Les processus de fractionnement des $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ des travertins 164
A. Relation $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ 164
B. Variabilité des compositions isotopiques des travertins sur un même site 165
9) Synthèse : origine et devenir du CO_2 dans la province carbo-gazeuse française 166
A. Origine du CO_2 166
B. Origine de l'hélium 166
C. Les isotopes radiogéniques et nucléogéniques 167
D. Les processus de fractionnement des rapports isotopiques 167
E. Les processus de fractionnement des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques 167
F. Le monitoring de réservoir 168
G. Apport de la géochimie des travertins 168
H. Conclusions 168

IV) Le Plateau du Colorado 171
1) Contexte géologique 171
2) Les sources et geyser de Green River 173
A. Contexte Géologique 173
B. Echantillonnage 178
i. Les gaz 178
ii. Les travertins 180
C. Etudes préliminaires 183
D. Résultats : les gaz 185
i. La composition chimique du gaz 188
ii. La composition isotopique en carbone du gaz 188
iii. Les isotopes de l'hélium 188
iv. Les isotopes du néon 189
v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon 190
E. Résultats : les travertins 190
i. Travertin actif, Green River 190
ii. Travertin fossile, Green River 191
3) Le site de Springerville-St Johns 194
A. Contexte Géologique 194
B. Etudes préliminaires 199
C. Echantillonnage 199
i. Les gaz 199
ii. Les travertins 199
D. Résultats : les gaz 203

i. La composition chimique du gaz 204
ii. La composition isotopique en carbone du gaz 204
iii. Les isotopes de l'hélium 204
iv. Les isotopes du néon 205
v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon 205
E. Résultats : les travertins 205
4) Les sources et geyser de Soda Spring 206
A. Echantillonnage 209
i. Les gaz 209
ii. Les travertins 210
B. Résultats : les gaz 210
i. La composition chimique du gaz 212
ii. La composition isotopique en carbone du gaz 214
iii. Les isotopes de l'hélium 214
iv. Les isotopes du néon 215
v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon 215
V) Interprétations 216
1) Origine du CO_2 (gaz) 216
A. Diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 216
B. Diagramme $CO_2/^3He$ versus $^4He/^3He$ 217
i. Le site de Soda Spring 217
ii. Le site de Green River 218
C. Calcul des différentes contributions de CO_2 atmosphérique, crustal et mantellique 220
2) Les isotopes radiogéniques/nucléogéniques 221
A. Les concentrations des isotopes radiogéniques et nucléogéniques 221
B. Les rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques 223
3) Le fractionnement des rapports isotopiques 224
4) Les gaz rares dérivés de l'atmosphère (^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr, ^{130}Xe) et le fractionnement de leurs rapports élémentaires 227
A. Springerville-St Johns 227
B. Green River et Soda Spring 228
5) Le diagramme $^4He/^{40}Ar^*$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$: relation entre les isotopes radiogéniques et atmosphériques 228
A. Les évents de Green River 228
i. Les évents de Green River : Diffusion ou solubilisation ? 230
ii. Le diagramme $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ 230
iii. Vers un modèle de double distillation? 233
iv. Validité géologique du modèle 235
v. Les rapports élémentaires des gaz rares, témoins d'interactions avec une huile ancienne ? 235
B. Les évents de Soda Spring 236
6) Relation entre l'azote et hélium 238
7) Origine du CO_2 dans les travertins 240
A. Le site de Green River 240
B. Le site de Springerville-St Johns 240
C. Relation $\delta^{13}C(CO_2)g$ et $\delta^{13}C(CaCO_3)$ 241
i. Test de la Relation de Panichi et Tongiorgi (1976) 241
8) Les processus de fractionnement des $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ des travertins

A. Relation $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ 242
B. Signification des compositions isotopiques du travertin fossile de Green River 243
C. Relation entre le $^{40}Ar/^{36}Ar$ du gaz et l'âge des travertins 246
9) Synthèse: origine et devenir du CO_2 dans le Plateau du Colorado 249
A. Origine du CO_2 249
B. Origine de l'hélium 249
C. Les isotopes radiogéniques et nucléogéniques 250
D. Les processus de fractionnement des rapports isotopiques 250
E. Les processus de fractionnement des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques 250
F. Apport de la géochimie des travertins 251
G. Autres informations 251
H. Conclusions 251
VI) Conclusions 255

CHAPITRE V 257

LES ANALOGUES INDUSTRIELS 257

I) Contexte de l'étude 258
II) Généralités: les stockages de gaz naturel 258
III) Monitoring géochimique d'un site de stockage de gaz naturel 263
1) Description 263
2) Application au suivi du CO_2 dans un réservoir naturel 265
3) Choix du site de stockage naturel 266
4) Echantillonnage 266
5) Typologie des échantillons prélevés 268
A. La zone à gaz: les puits d'exploitation 269
B. Les puits de contrôle 270
C. Prélèvement en tête de puits et prélèvement in-situ 270
6) Géochimie du gaz 270
IV) Résultats 272
1) La composition chimique du gaz 282
A. Description 282
i. Les gaz injectés 283
ii. Les gaz soutirés 283
B. Évolution au cours du temps 284
2) La composition isotopique des espèces carbonées 287
A. Cycle 1 287
B. Cycle 2 288
C. Evolution au cours du temps des compositions isotopiques des gaz 289
i. Cycle 1 289
ii. Cycle 2 293
D. Conclusion 297
3) Origine du gaz injecté: les hydrocarbures 297
A. Cycle 1 297
B. Cycle 2 298
4) Origine du gaz injecté : le CO_2 299
A. Cycle 1 299

B. Cycle 2 300
5) Les processus physico-chimiques 300
A. Cycle 1 300
i. Les processus de mélange 300
ii. Autres processus 304
B. Cycle 2 305
i. Les processus de mélange 305
C. La géochimie des espèces carbonées: conclusions préliminaires 308
6) Les gaz rares: résultats 308
A. Les gaz injectés 308
i. L'hélium 308
ii. L'argon 310
iii. Le krypton 312
iv. Origine des gaz injectés dans la structure 313
v. Origine de la variabilité de la géochimie des gaz prélevés au cours de l'injection 314
B. La phase de soutirage 315
i. L'hélium 315
ii. L'argon 316
iii. Le krypton *(Figure 5.27)* 316
7) Les gaz rares de type atmosphérique 317
A. Les diagrammes de mélange 317
i. Cycle 1 319
ii. Cycle 2 320
8) Cas de l'hélium 324
A. La dynamique des mélanges 326
B. Conclusions 328
9) Les gaz rares radiogéniques 329
A. Influence de la pression 332
B. Influence des volumes 333
C. Influence d'un processus de solubilisation 333
i. Modélisation d'un processus de solubilisation 333
ii. Origine de la diminution de la concentration en argon lors du soutirage 336
iii. Influence des concentrations en gaz rares dans les phases eau et gaz 336
iv. Le krypton 339
v. Le néon 340
vi. L'hélium 340
vii. Origine de l'appauvrissement de l'eau en gaz rares 341
viii. Conclusions 341
D. Discussion : solubilisation ou processus de mélange? 341
10) Relation entre les gaz rares radiogéniques et atmosphériques 343
A. Cycle 1 343
B. Cycle 2 344
11) Gaz rares et éléments majeurs 345
A. Cycle 1 346
B. Cycle 2 347
C. Cas du puits de contrôle W06 348

V) Conclusions 352

CONCLUSIONS GENERALES 354

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 360

ANNEXE : 399

METHODES ANALYTIQUES 399

I) Échantillonnage des fluides gazeux 400
1) Les préleveurs 400
A. Préleveurs en inox 400
B. Vacutainers 400
2) Échantillonnage de gaz sur des puits en exploitation 400
3) Echantillonnage de gaz sur évents naturels 402

II) Analyse des compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares 403
1) Échantillons gazeux: 403
2) Échantillons d'eaux 403
3) Principes généraux de la préparation des gaz 403
A. La ligne de purification/séparation des gaz rares 403
B. La purification des mélanges gazeux 404
i. Les fours à mousse de titane 404
ii. Les pièges à Hydrogène: les SAES GETTER© 405
C. La séparation des gaz rares par cryogénie 405
i. Adsorption gazeuse sur pièges à charbon actif 405
ii. Adsorption gazeuse sur les têtes froides 406
D. Autres éléments des lignes de purification/séparation 406
i. Les groupes de pompage 406
ii. L'étuvage de la ligne gaz rares 407
E. La détermination des volumes 407
4) Protocole analytique de purification/séparation et analyse de l'IFP 407
A. La modification du protocole de purification/séparation des gaz 407
B. Nouveau protocole de séparation des gaz rares entre eux 410
5) Protocole analytique de purification/séparation et analyse de l'IPGP 412
A. La ligne Garodiox (Lafortune, 2007) 412
B. La ligne et le spectromètre de masse ARESIBO II 414
6) La ligne de vaporisation/purification des échantillons d'eaux (Université Paris Sud) 415
7) Principes généraux de l'analyse des gaz rares en spectrométrie de masse 416
A. Principe 416
B. La source : 420
C. L'analyseur : 420
i. Généralités 420
ii. La résolution 420
D. Le système de collection des ions 421
i. Généralités 421
E. Le gain 422
F. Procédure analytique et corrections des données 422
i. Les standards 422
ii. Les blancs 426
G. Traitement des données 426

III) Analyse des concentrations et des compositions isotopiques des espèces carbonées 427
1) Principe 427
2) Séparation chromatographique des espèces carbonées 428

3) Combustion _____ 428
4) Analyse en spectrométrie de masse (Isotope Ratio Mass Spectrometry) _____ 429

IV) Analyse de la composition chimique des gaz par chromatographie en phase gazeuse..... 429
1) Principe_____ 429
2) Correction des contributions atmosphériques _____ 430

LISTE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE 1.1: *ÉTAT THERMODYNAMIQUE DU CO_2 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR (PRICE ET SMITH, 2008).* . 30
FIGURE 1.2: *LES DIFFERENTS TYPES DE STOCKAGE GEOLOGIQUE (SOURCE: BROCHURE IFP-ADEME-BRGM). LES DIFFERENTS SITES CIBLES SONT REPRESENTES.* 31
FIGURE 1.3: *LES PROJETS PILOTES DE STOCKAGE DU CO_2 EN COURS ET PLANIFIES.* 35
FIGURE 1.4: *SECURITE DE STOCKAGE ET PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES (JOHNSON ET AL., 2001; PRICE ET SMITH, 2008).* 40
FIGURE 2.1: *LES TROIS RESERVOIRS DE GAZ RARES : ATMOSPHERE, CROUTE, MANTEAU SUPERIEUR (MODIFIE, D'APRES BALLENTINE ET O'NIONS, 1994B).* 49
FIGURE 2.2: *LES PRINCIPALES REACTIONS NUCLEAIRES DE PRODUCTION DES GAZ RARES (D'APRES BALLENTINE ET BURNARD, 2002B).* 55
FIGURE 2.3 : *CONSTANTES DE HENRY DES DIFFERENTS GAZ RARES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, DANS LE CAS D'UNE EAU DOUCE, D'UNE HUILE LOURDE ET D'UNE HUILE LEGERE.* 66
FIGURE 2.4: *DISTINCTION ENTRE LES DEUX PROCESSUS DE GENESE ORGANIQUE D'UN GAZ NATUREL* 69
FIGURE 2.5: *IDENTIFICATION DE LA MATURITE D'UN GAZ NATUREL (PRINZHOFER ET HUC, 1995; LORANT ET AL., 1998 A ET B).* 70
FIGURE 2.6: *EXEMPLE DE DIAGRAMME DE MELANGE ET MISE EN EVIDENCE DE PROCESSUS LIES A LA MIGRATION DU GAZ (PRINZHOFER ET PERNATON, 1997).* 71
FIGURE 2.7 : *IDENTIFICATION D'UN PROCESSUS DE BIODEGRADATION EVENTUEL.* 72
FIGURE 3.1 : *CARTE DES PRINCIPAUX GISEMENTS DE CO_2 NATUREL MONDIAUX (IPCC REPORT, 2005).* 76
FIGURE 3.2: *RELATION ENTRE LA TECTONIQUE DES PLAQUES, LE VOLCANISME ET LA GENESE DE CO_2.* 78
FIGURE 3.3: *VARIATION EN FONCTION DU PH DES RAPPORTS $[CO_2]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ (D'APRES GERARD COPIN- MONTEGUT).* 81
FIGURE 3.4: *LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES DIFFERENTES SOURCES DE CO_2 NATUREL (D'APRES IEA, 2005).* 82
FIGURE 3.5: *UTILISATION DU DIAGRAMME $CO_2/^3He$ POUR IDENTIFIER L'ORIGINE DU CO_2 (MODIFIE, D'APRES BALLENTINE ET AL., 2002A).* 84
FIGURE 3.6 : *LES MECANISMES POSSIBLES DE LIBERATION DE CO_2 (IPCC REPORT, 2005).* 88
FIGURE 3.7 : *LES CHEMINS POTENTIELS DES FUITES DANS LES PUITS ABANDONNES (GASDA ET AL., 2004B).* 90
FIGURE 3.8: *REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ANGLE DE CONTACT θ ENTRE LE FLUIDE CONSIDERE, LA SAUMURE ET LES PORES DE LA ROCHE.* 91
FIGURE 3.9: *ORIGINE ET IMPACT SUR LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES TRAVERTINS DES FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES INDUITS PAR LES EFFETS CINETIQUES.* 99
FIGURE 3.10: *PRINCIPAUX TRAVERTINS THERMOGENES DOCUMENTES DANS LA LITTERATURE.* 102
FIGURE 3.11: *LA DISTRIBUTION DES ISOTOPES DE L'HELIUM DANS LA CROUTE OUEST-EUROPEENNE.* 105
FIGURE 3.12: *LA DISTRIBUTION DES TRAVERTINS THERMOGENES ET DES EMISSIONS NATURELLES DE CO_2.* 105
FIGURE 3.13: *PRESENTATION GENERALE DES DIFFERENTS SITES ETUDIES : CONTEXTE GEOLOGIQUE, RESERVOIR, COUVERTURE, PRESENCE OU ABSENCE DE TRAVERTINS ET EVIDENCE DE FUITES DE CO_2 EN SURFACE.* ... 107
FIGURE 3.14: *LA CEINTURE PERI-ALPINE CARBO-GAZEUSE FRANÇAISE : SOURCES CARBO-GAZEUSES, MOFETTES ET FORAGES (BLAVOUX ET DAZY, 1990).* 109
FIGURE 3.15: *LOCALISATION DU GISEMENT DE CO_2 DE MONTMIRAL (DROME) ET DES SOURCES CARBO-GAZEUSES DE SAINTE MARGUERITE (PUY DE DOME).* 110
FIGURE 3.16 : *LOCALISATION DU GISEMENT DE MONTMIRAL.* 111
FIGURE 3.17: *COLONNE LITHOSTRATIGRAPHIQUE DU PUITS VMO_2, DU TRIAS AU LIAS (LE NINDRE ET AL., 2006).* 113
FIGURE 3.18: *LOCALISATION DES DEPOTS DE TRAVERTINS PRELEVES EN 2007 (SOURCE : GEOPORTAIL IGN).* 115

FIGURE 3.19: *ECHANTILLON DE TRAVERTIN (S.L.) PRELEVE A LA SONE (DROME, FRANCE) ET LOCALISATION DES MICRO-PRELEVEMENTS SUR LA PARTIE TUF ET TRAVERTIN DU SEDIMENT.* 116
FIGURE 3.20: *EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU GAZ DU PUITS VMO_2 AU COURS DU TEMPS, DE 2002 A 2007.* 118
FIGURE 3.21 : *EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE ($\delta^{13}C(CO_2)$ ET $\delta^{13}C(CH_4)$) DU GAZ DU PUITS VMO_2 AU COURS DU TEMPS, DE 2002 A 2007.* 119
FIGURE 3.22: *EVOLUTION DES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES ET ELEMENTAIRES EN HELIUM DU GAZ DU PUITS VMO_2 AU COURS DU TEMPS.* 120
FIGURE 3.23: *DIAGRAMME $^{20}Ne/^{22}Ne$ VERSUS $^{21}Ne/^{22}Ne$.* 122
FIGURE 3.24: *$\delta^{13}C(CaCO_3)$ET$\delta^{18}O(CaCO_3)$ DES DIFFERENTS MICRO-PRELEVEMENTS ECHANTILLONNES SUR LE SEDIMENT CARBONATE DU SITE DE LA SONE, A PROXIMITE DU GISEMENT DE CO_2 DE MONTMIRAL.* 125
FIGURE 3.25*: CARTE GEOLOGIQUE ET DONNEES SISMIQUES DE LA REGION DE SAINTE MARGUERITE.* 128
FIGURE 3.26: *COUPE DU SITE HYDROTHERMAL DE SAINTE MARGUERITE (D'APRES BATTANI ET AL., 2007C).* 130
FIGURE 3.27: *SOURCES CARBO-GAZEUSES ET MOFETTE ECHANTILLONNEES SUR LE SITE HYDROTHERMAL DE SAINTE MARGUERITE.* 131
FIGURE 3.28 : *R/RA VERSUS 1/4HE (ECHANTILLONS DE SAINTE MARGUERITE)* 134
FIGURE 3.29: *$\delta^{18}O(CaCO_3)$ VERSUS $\delta^{13}C(CaCO_3)$ DES TUFS ET TRAVERTINS DE SAINTE MARGUERITE.* 137
FIGURE 3.30: *RELATION ENTRE LE $\delta^{13}C(CO_2)$ DU GAZ ET LE $\delta^{13}C(CaCO_3)$ DES TUFS ET TRAVERTINS DE SAINTE MARGUERITE.* 137
FIGURE 3.31: *DIAGRAMME $CO_2/^3He$ VERSUS CO_2 (CC STP/CC). LES ECHANTILLONS DE MONTMIRAL ET DE SAINTE MARGUERITE ONT ETE REPRESENTES.* 138
FIGURE 3.32: *DIAGRAMME $^{40}Ar/^{36}Ar$ VERSUS $^4He/^{20}Ne$ POUR LES ECHANTILLONS DE SAINTE MARGUERITE.* 140
FIGURE 3.33 : *ORGANIGRAMME DE CALCUL DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS EN CO_2 ATMOSPHERIQUE, CRUSTAL ET MANTELLIQUE.* 141
FIGURE 3.34*: DIAGRAMME $^4He/^{36}Ar$ VERSUS $^{40}Ar/^{36}Ar$ (SAINTE MARGUERITE).* 147
FIGURE 3.35*: DIAGRAMME $^{20}Ne/^{22}Ne$ VERSUS $^{21}Ne/^{22}Ne$ ET $^{40}Ar/^{36}Ar$ VERSUS $^{38}Ar/^{36}Ar$.* 149
FIGURE 3.36*: DIAGRAMME $^{20}Ne/^{22}Ne$ VERSUS $^{38}Ar/^{36}Ar$.* 150
FIGURE 3.37: *DIAGRAMME $^4He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{20}Ne/^{36}Ar$ POUR LES ECHANTILLONS DE SAINTE MARGUERITE.* 151
FIGURE 3.38: *$^{84}Kr/^{20}Ne$ VERSUS $^{36}Ar/^{20}Ne$ (SAINTE MARGUERITE).* 153
FIGURE 3.39: *ILLUSTRATION DE L'EFFET DU PROCESSUS DE RESOLUBILISATION-EFFERVESCENCE SUR LE RAPPORT $^{20}Ne/^{36}Ar$ DE L'EAU ET DU GAZ. MODIFIE, D'APRES BALLENTINE ET AL., (2002A).* 154
FIGURE 3.40: *MODELE DE REDISSOLUTION PROPOSE PAR GILFILLAN ET AL. (2008A) POUR EXPLIQUER LES RAPPORTS ELEMENTAIRES FRACTIONNES DES GAZ RARES DE TYPE ATMOSPHERIQUE DANS LE GAZ DES CHAMPS DE CO_2 DU PLATEAU DU COLORADO.* 155
FIGURE 3.41: *REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PARTAGE DES GAZ RARES ENTRE UNE PHASE EAU ET UNE PHASE HUILE EN FONCTION DES SOLUBILITES RESPECTIVES DES GAZ RARES DANS L'EAU.* 156
FIGURE 3.42: *$^{84}Kr/^{20}Ne$ VERSUS $^{36}Ar/^{20}Ne$ (SAINTE MARGUERITE).* 158
FIGURE 3.43 : *$^{84}Kr/^{20}Ne$ VERSUS $^{36}Ar/^{20}Ne$ (SAINTE MARGUERITE).* 160
FIGURE 3.44 : *$\delta^{18}O(CaCO_3)$ EN FONCTION DU $\delta^{13}C(CaCO_3)$ DES TRAVERTINS DE LA PROVINCE CARBO-GAZEUSE FRANÇAISE.* 164
FIGURE 3.45: *HISTOIRE GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE DU GISEMENT DE CO_2 DE MONTMIRAL.* 169
FIGURE 3.46: *HISTOIRE GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE DES SOURCES DE SAINTE MARGUERITE.* 170
FIGURE 3.47: *ACCUMULATIONS DE CO_2, ZONES DE FUITES ET ELEMENTS DE GEOLOGIE REGIONALE DU PLATEAU DU COLORADO (SOURCE : IEA, 2005).* 172
FIGURE 3.48: *ELEMENTS STRUCTURAUX DU BASSIN PARADOX ET DES REGIONS ADJACENTES.* 174
FIGURE 3.49: *CHARTE DE CORRELATION LITHO-STRATIGRAPHIQUE DU BASSIN PARADOX.* 175
FIGURE 3.50: *CARTE GEOLOGIQUE DE LA REGION DE GREEN RIVER.* 177
FIGURE 3.51: *LOCALISATION DES SOURCES CARBO-GAZEUSES ET DES GEYSERS DE LA REGION DE GREEN RIVER, UTAH.* 179
FIGURE 3.52 : *ENVIRONNEMENTS DE DEPOTS DES TRAVERTINS DE GREEN RIVER.* 181
FIGURE 3.53: *EN HAUT : ECHANTILLON DE TRAVERTIN ACTIF PRELEVE AU NIVEAU DU CRYSTAL GEYSER.* 182
EN BAS: ECHANTILLON DE TRAVERTIN FOSSILE. 182
FIGURE 3.54*: MODELE DE GENESE, D'ACCUMULATION ET DE MIGRATION DU CO_2 DANS LA REGION DE GREEN RIVER. (MODIFIE, D'APRES SHIPTON ET AL., 2005).* 184
FIGURE 3.55: *COMPOSITION ISOTOPIQUE EN CARBONE ET EN OXYGENE DU TRAVERTIN ACTIF DE CRYSTAL GEYSER.* 192

FIGURE 3.56: *COMPOSITION ISOTOPIQUE EN CARBONE ET EN OXYGENE DU TRAVERTIN FOSSILE DE CRYSTAL GEYSER.* 193
FIGURE 3.57: *LOCALISATION DU SITE DE SPRINGERVILLE-ST JOHNS (ARIZONA).* 194
FIGURE 3.58: *CARTE STRUCTURALE, LOCALISATION DES PUITS ET COLONNE LITHOGRAPHIQUE DANS LA REGION DE SPRINGERVILLE-ST JOHNS (ARIZONA).* 195
FIGURE 3.59*: CARTE GEOLOGIQUE DU SPRINGERVILLE VOLCANIC FIELD.* 198
FIGURE 3.60: *LOCALISATION DU LYMAN LAKE, DE SALADO SPRING ET DES PUITS DE CO_2 DANS LA REGION DE SPRINGERVILLE-ST JOHNS (D'APRES ALLIS ET AL., 2004).* 200
FIGURE 3.61: *DEPOT DE TRAVERTINS ET COULEES BASALTIQUES A PROXIMITE DU PUITS 10-22.* 201
FIGURE 3.62: *LYMAN LAKE ET SALADO SPRING.* 202
FIGURE 3.63: *COMPOSITION ISOTOPIQUE EN CARBONE ET EN OXYGENE DES TRAVERTINS DE SPRINGERVILLE-ST JOHNS, PRELEVES AU LYMAN LAKE ET A SALADO SPRING.* 206
FIGURE 3.64: *LOCALISATION DU SITE DE SODA SPRING (IDAHO) ET PROVINCES PHYSIOGRAPHIQUES ENVIRONNANTES.* 208
FIGURE 3.65: *CARTE GEOLOGIQUE DE L'IDAHO ET EXEMPLE DE COUPE GEOLOGIQUE A PROXIMITE DE LA VILLE DE MONTPELIER (FORTSCH ET LINK, 1999).* 209
FIGURE 3.66: *COMPOSITION CHIMIQUE DU GAZ DES EVENTS DE LA REGION DE SODA SPRING.* 213
FIGURE 3.67: *DIAGRAMME $CO_2/^3He$ VERSUS CO_2 POUR LES ECHANTILLONS DES ETATS-UNIS.* 217
FIGURE 3.68: *DIAGRAMME $CO_2/^3He$ VERSUS $^4He/^3He$ POUR LES ECHANTILLONS DES ETATS-UNIS.* 218
FIGURE 3.69: *CENTRES INTRUSIFS ET EPISODES MAGMATIQUES AYANT AFFECTE LA PARTIE NORD DU PLATEAU DU COLORADO.* 219
FIGURE 3.70: *DIAGRAMME $CO_2/^3He$ VERSUS $\delta^{13}C(CO_2)$ POUR LES ECHANTILLONS DE GREEN RIVER.* 220
FIGURE 3.71: *CONCENTRATIONS EN ^4He RADIOGENIQUE CRUSTAL, $^{40}Ar^*$ ET $^{21}Ne^*$ DES GAZ PRELEVES AUX ETATS-UNIS.* 222
FIGURE 3.72: *DIAGRAMME $^4He/^{36}Ar$ VERSUS $^{40}Ar/^{36}Ar$ POUR LES EVENTS DE GREEN RIVER.* 223
FIGURE 3.73: *DIAGRAMMES $^{40}Ar/^{36}Ar$ VERSUS $^{38}Ar/^{36}Ar$ ET $^{20}Ne/^{22}Ne$ VERSUS $^{21}Ne/^{22}Ne$* 226
(ÉCHANTILLONS DE SODA SPRING ET DE GREEN RIVER). 226
FIGURE 3.74: *DIAGRAMME $^{20}Ne/^{22}Ne$ VERSUS $^{38}Ar/^{36}Ar$* 227
(ÉCHANTILLONS DE SODA SPRING ET DE GREEN RIVER). 227
FIGURE 3.75: *DIAGRAMME $^4He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{20}Ne/^{36}Ar$.* 229
FIGURE 3.76: *DIAGRAMME $^{84}Kr/^{36}Ar$ VERSUS $^{20}Ne/^{36}Ar$.* 230
FIGURE 3.77: *DIAGRAMME $^{20}Ne/^{36}Ar$ VERSUS $1/^{36}Ar$. LES ECHANTILLONS DE GREEN RIVER ONT ETE REPRESENTES.* 232
FIGURE 3.78: *DIAGRAMME $^{40}Ar/^{36}Ar$ VERSUS $1/^{36}Ar$. LES ECHANTILLONS DE GREEN RIVER ONT ETE REPRESENTES.* 232
FIGURE 3.79 : *DIAGRAMME $^{20}Ne/^{36}Ar$ VERSUS $1/^{36}Ar$ ET $^{84}Kr/^{36}Ar$ VERSUS $^{20}Ne/^{36}Ar$ (ECHANTILLONS DE GREEN RIVER).* 234
FIGURE 3.80: *MODELE GENEX 1D DE LA REGION DE GREEN RIVER.* 235
FIGURE 3.81: *DIAGRAMME $^{84}Kr/^{20}Ne$ VERSUS $^{36}Ar/^{20}Ne$ POUR LES ECHANTILLONS DE SODA SPRING.* 238
FIGURE 3.82: *N_2 VERSUS ^4He ET N_2 VERSUS $^{40}Ar^*$ (EN CCSTP/CC) POUR LES ECHANTILLONS DE GREEN RIVER.* 239
FIGURE 3.83: *RELATION $\delta^{13}C(CaCO_3)$ ET $\delta^{18}O(CaCO_3)$ DANS LES TRAVERTINS ACTIFS ET FOSSILES DE GREEN RIVER.* 242
FIGURE 3.84: *OBSERVATION D'UNE LAMINE LUMINESCENTE SUR LE TRAVERTIN FOSSILE DE GREEN RIVER, QUI APPARAIT ROSE EN COLORATION PAR UN MELANGE D'ALIZARINE ET DE FERICYANURE DE POTASSIUM, CE QUI INDIQUE LA PRESENCE DE CALCITE.* 244
FIGURE 3.85: *GROSSISSEMENT (OBJECTIF 10) DE LA ZONE LUMINESCENTE OBSERVEE SUR LE TRAVERTIN FOSSILE DE GREEN RIVER.* 245
FIGURE 3.86 A ET B: *CARTOGRAPHIE DES TRAVERTINS DE LA REGION DE GREEN RIVER.* 247
FIGURE 3.87: *AGE DES TRAVERTINS (KA) EN FONCTION DU RAPPORT $^{40}Ar/^{36}Ar$ MESURE DANS LES GAZ.* 248
FIGURE 3.88: *HISTOIRE GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE DES SOURCES CARBO-GAZEUSES ET DES GEYSERS DE GREEN RIVER.* 252
FIGURE 3.90: *HISTOIRE GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE DU GISEMENT DE CO_2 DE SPRINGERVILLE-ST JOHNS.* 253
FIGURE 3.90: *HISTOIRE GEOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE DES SOURCES CARBO-GAZEUSES ET DES GEYSERS DE SODA SPRING.* 254

FIGURE 4.1: *LE SYSTEME DE TRANSPORT, LES STOCKAGES ET LES TERMINAUX METHANIERS EN FRANCE (SOURCE: GAZ DE FRANCE, 2006).* 260
FIGURE 4.2: *COUPE D'UN STOCKAGE EN NAPPE AQUIFERE.* 263
FIGURE 4.3: *- A - TABLEAU DES VALEURS DE SOLUBILITE (EN ATM^{-1}) ET DE DIFFUSION (10^{-5}·CM^{2}S^{-1}) DANS L'EAU DOUCE A 20°C ET A 1 ATMOSPHERE POUR LE CO_2, LE CH_4, ET LES GAZ RARES.* 264
FIGURE 4.4: *ECHANTILLONNAGE DES GAZ PENDANT LA PERIODE D'INJECTION, A LA STATION ET/OU SUR LES PUITS D'EXPLOITATION.* 267
FIGURE 4.5: *CARTE DU STOCKAGE DE GAZ NATUREL ECHANTILLONNE: PUITS ET STRUCTURE.* 268
FIGURE 4.6 : *PRINCIPE DU MONITORING GEOCHIMIQUE EFFECTUE SUR LE SITE DE STOCKAGE DE GAZ NATUREL.* 269
FIGURE 4.7: *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES DURANT LE PREMIER CYCLE D'INJECTION/SOUTIRAGE (DE JUILLET 2006 A MARS 2007).* 282
FIGURE 4.8: *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES DURANT LE SECOND CYCLE D'INJECTION/SOUTIRAGE (D'AVRIL 2007 A FEVRIER 2008).* 283
FIGURE 4.9: *EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES GAZ SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 1 (DU 10/01/2007 AU 27/03/07).* 285
FIGURE 4.10: *EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES GAZ SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 2 (DU 11/12/2007 AU 26/02/2008).* 286
FIGURE 4.11: *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 1.* 288
FIGURE 4.12: *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 2.* 289
FIGURE 4.13: *EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 1.* 291
FIGURE 4.14: *EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 1.* 292
FIGURE 4.15 *: EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 2.* 295
FIGURE 4.16: *EVOLUTION AU COURS DU TEMPS DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 2.* 296
FIGURE 4.17: *LE DIAGRAMME DE BERNARD ($C_1/(C_2$-$C_4)$ VERSUS $\delta^{13}C(CH_4)$): DISTINCTION DE L'ORIGINE DU GAZ PAR EVALUATION DE LA SECHERESSE DU GAZ ET DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CH_4 (CYCLE 1).* . 298
FIGURE 4.18: *LE DIAGRAMME DE BERNARD ($C_1/(C_2$-$C_4)$ VERSUS $\delta^{13}C(CH_4)$): DISTINCTION DE L'ORIGINE DU GAZ PAR EVALUATION DE LA SECHERESSE DU GAZ ET DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU CH_4 (CYCLE 2).* . 299
FIGURE 4.19: *LE DIAGRAMME DE BERNARD (CYCLE 1).* 302
FIGURE 4.20: *DIAGRAMMES DE MELANGE C_2/C_1 VERSUS $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 VERSUS $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 VERSUS $\delta^{13}C$ (C_3H_8), C_3/iC_4 VERSUS $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) ET C_3/nC_4 VERSUS $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}) REPRESENTANT LES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 1.* 303
FIGURE 4.21: *LE DIAGRAMME DE BERNARD (CYCLE 2).* 305
FIGURE 4.22: *DIAGRAMMES DE MELANGE C_2/C_1 VERSUS $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 VERSUS $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 VERSUS $\delta^{13}C$ (C_3H_8), C_3/iC_4 VERSUS $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) ET C_3/nC_4 VERSUS $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}) REPRESENTANT LES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 2.* 307
FIGURE 4.23: *ÉVOLUTION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES R/RA EN FONCTION DU TEMPS.* 309
FIGURE 4.24: *ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ^{4}HE EN FONCTION DU TEMPS.* 310
FIGURE 4.25: *ÉVOLUTION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES ^{40}AR/^{36}AR EN FONCTION DU TEMPS.* 311
FIGURE 4.26: *ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ^{40}AR EN FONCTION DU TEMPS.* 312
FIGURE 4.27: *ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ^{84}KR EN FONCTION DU TEMPS.* 313
FIGURE 4.28: *DIAGRAMME ^{84}KR/^{20}NE VERSUS ^{36}AR/^{20}NE POUR LES DEUX CYCLES D'INJECTION/SOUTRAGE.* 318
FIGURE 4.29: *DIAGRAMME ^{84}KR/^{36}AR VERSUS ^{20}NE/^{36}AR DANS LEQUEL ON A REPRESENTE LES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 1.* 320
FIGURE 4.30: *DIAGRAMME ^{84}KR/^{36}AR VERSUS ^{20}NE/^{36}AR DANS LEQUEL ON A REPRESENTE LES GAZ INJECTES ET SOUTIRES AU COURS DU CYCLE 2.* 321
FIGURE 4.31: *DIAGRAMME ^{20}NE/^{36}AR VERSUS ^{20}NE (CYCLE 2). LES DATES D'ECHANTILLONNAGE DU PUITS W06 SONT INDIQUEES SUR LA FIGURE.* 322
FIGURE 4.32: *REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU PARTAGE DES GAZ RARES ENTRE UNE PHASE EAU ET UNE PHASE GAZ EN FONCTION DES SOLUBILITES RESPECTIVES DES GAZ RARES DANS L'EAU.* 323

FIGURE 4.33 : *DIAGRAMME $^{20}Ne/^{36}Ar$ VERSUS $1/^{36}Ar$ POUR LES GAZ DU CYCLE 2.* 324
FIGURE 4.34: *R/RA VERSUS $1/^{4}He$ (PPM) (CYCLE 1)* 325
FIGURE 4.35: *R/RA VERSUS $1/^{4}He$ (PPM) (CYCLE 2)* 326
FIGURE 4.36: *DIAGRAMME $^{4}He/^{36}Ar$ VERSUS $^{40}Ar/^{36}Ar$ (CYCLE 1).* 327
FIGURE 4.37 : *DIAGRAMME $^{4}He/^{36}Ar$ VERSUS $^{40}Ar/^{36}Ar$ (CYCLE 2).* 328
FIGURE 4.38: *EVOLUTION DES RAPPORTS $^{4}He/^{40}Ar^*$ DES GAZ SOUTIRES AU COURS DU TEMPS.* 329
FIGURE 4.39: *EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN $^{40}Ar^*$ DES GAZ SOUTIRES AU COURS DU TEMPS* 330
FIGURE 4.40: *$^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{40}Ar^*$ (CYCLE 1).* 331
FIGURE 4.41: *$^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{40}Ar^*$ (CYCLE 2).* 331
FIGURE 4.42: *MODELISATION DE L'EVOLUTION DE LA FRACTION MOLAIRE EN ^{40}Ar DANS LA PHASE GAZ EN FONCTION DE LA PRESSION TOTALE DE GAZ.* 333
FIGURE 4.43: *DIAGRAMME $^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{40}Ar^*$ (PPM) (CYCLE 1).* 335
FIGURE 4.44: *DIAGRAMME $^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{40}Ar^*$ (PPM) (CYCLE 2)* 335
FIGURE 4.45: *TRANSFERT DES GAZ RARES DANS LES PHASES GAZ ET EAU EN FONCTION DE LEURS CONCENTRATIONS DANS CES DEUX PHASES AU COURS DU SOUTIRAGE (CYCLE 1).* 338
FIGURE 4.46: *TRANSFERT DES GAZ RARES DANS LES PHASES GAZ ET EAU EN FONCTION DE LEURS CONCENTRATIONS DANS CES DEUX PHASES AU COURS DU SOUTIRAGE (CYCLE 2).* 339
FIGURE 4.47 : *DIAGRAMME $^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{40}Ar^*$ (PPM) (CYCLE 2).* 342
FIGURE 4.48: *$^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{20}Ne/^{36}Ar$ (CYCLE 1).* 344
FIGURE 4.49: *$^{4}He/^{40}Ar^*$ VERSUS $^{20}Ne/^{36}Ar$ (CYCLE 2).* 345
FIGURE 4.50*: DIAGRAMME $CO_2/^{3}He$ VERSUS CO_2 (CYCLE 1)* 346
FIGURE 4.51: *DIAGRAMME $CO_2/^{3}He$ VERSUS CO_2 (CYCLE 2)* 347
FIGURE 4.52: *EVOLUTION DES RAPPORTS $CO_2/^{3}He$ ET DU $\delta^{13}C(CO_2)$ AU COURS DU TEMPS POUR LE GAZ INJECTE ET LES GAZ PRELEVES SUR LE PUITS DE CONTROLE W06.* 349
FIGURE 4.53: *EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ^{20}Ne, ^{40}Ar ET DU RAPPORT ELEMENTAIRE $^{20}Ne/^{36}Ar$ AU COURS DU TEMPS POUR LE GAZ INJECTE ET LES GAZ PRELEVES SUR LE PUITS DE CONTROLE W06.* 351
FIGURE 5.1 : *SYNTHESE : PROCESSUS IDENTIFIABLES A COURT ET A LONG TERME A L'AIDE DE LA GEOCHIMIE DES GAZ RARES ET DES ESPECES CARBONEES, AINSI QUE LA GEOCHIMIE DES TRAVERTINS REVELES PAR NOTRE ETUDE* 357
FIGURE A.1 : *TUBES EN ACIER INOXYDABLE SWAGELOK©, FERMES PAR DEUX OU TROIS VANNES, UTILISES POUR L'ECHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE DES GAZ RARES DANS LES GAZ NATURELS.* 400
FIGURE A.2: *ÉCHANTILLONNAGE DE GAZ A L'AIDE D'UN DOUBLE MANODETENDEUR ET DE DEUX MANOMETRES SUCCESSIFS. MODIFIE, D'APRES BATTANI (1999).* 401
FIGURE A.3: *PRELEVEMENT DE GAZ DE PUITS DANS UN VACUTAINER, A L'AIDE D'UNE DOUBLE AIGUILLE.* 402
FIGURE A.4: *SYSTEME D'ECHANTILLONNAGE DES EVENTS NATURELS. LE GAZ EST PRELEVE A L'AIDE D'UNE CLOCHE EN VERRE EQUIPEE D'UN SYSTEME DE CONNEXION DU TUBE EN INOX.* 402
FIGURE A.5: *LA LIGNE DE PURIFICATION/SEPARATION DES GAZ DE L'IFP.* 408
FIGURE A.6: *PROTOCOLE ANALYTIQUE DE PREPARATION DU GAZ SUR LA LIGNE DE L'IFP (2000-2007).* 409
FIGURE A.7: *NOUVEAU PROTOCOLE ANALYTIQUE DE PREPARATION DU GAZ SUR LA LIGNE DE L'IFP (2007).* . 410
FIGURE A.8: *COURBES EXPERIMENTALES DE DESORPTION DES GAZ RARES.* 411
FIGURE A.9: *PURIFICATION ET ANALYSE DES GAZ SUR LA LIGNE GARODIOX (LAFORTUNE, 2007).* 413
FIGURE A.10: *LA LIGNE DE PURIFICATION DU SPECTROMETRE DE MASSE ARESIBO II.* 414
FIGURE A.11: *LA LIGNE DE VAPORISATION/PURIFICATION DE L'UNIVERSITE PARIS SUD.* 415
FIGURE A.12: *PRINCIPE D'UN SPECTROMETRE DE MASSE (ZIMMERMANN, MARTY ET PIK)* 417
FIGURE A.13: *LE SPECTROMETRE DE MASSE GAZ RARES VG5400 (IFP).* 418
FIGURE A.14: *LE SPECTROMETRE DE MASSE GAZ RARES ARESIBO II (IPGP).* 419
FIGURE A.15: *SEPARATION DES PICS D'HELIUM-3 ET DEUTERIUM SUR LE VG5400.* 421
FIGURE A.16: *EVOLUTION DU RAPPORT $40^{++}/40^{+}$ EN FONCTION DU SIGNAL DE 40^{+} (EN VOLTS).* 424
FIGURE A.17: *EVOLUTION DU RAPPORT $44^{++}/44^{+}$ EN FONCTION DU SIGNAL DE 44^{+} (EN VOLTS).* 425
FIGURE A.18: *DIAGRAMME $^{20}Ne/^{22}Ne$ VERSUS $^{21}Ne/^{22}Ne$, POUR LES ECHANTILLONS PRELEVES DANS LE STOCKAGE DE GAZ NATUREL.* 425
FIGURE A.19 : *MONTAGE SIMPLIFIE D'UN SPECTROMETRE DE MASSE DE RAPPORT ISOTOPIQUE COUPLE A UNE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE PAR UNE INTERFACE DE COMBUSTION PERMETTANT LA MESURE DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU CARBONE ($^{13}C/^{12}C$).* 428

LISTE DES TABLES

TABLE 1.1: *LES DIFFERENTES APPROCHES DE MONITORING DES SITES DE STOCKAGE DE CO_2 (BENSON ET MYER, 2002B).* 38
TABLE 1.2 : *COMPARAISON DE TRACEURS POUR LA DETECTION DE FUITES DE CO_2 DANS LE SOL.* 44
TABLE 2.1: *PRINCIPALES REACTIONS RADIOGENIQUES ET LES CONSTANTES DE DECROISSANCE ASSOCIEES (STEIGER ET JÄGER, 1977).* 51
TABLE 2.2: *LES PRINCIPALES REACTIONS NUCLEOGENIQUES ET LES TAUX DE PRODUCTION ASSOCIES POUR DES CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES EN PPM.* 54
TABLE 2.3 : *LES ISOTOPES COSMOGENIQUES ET LEURS CIBLES (LAL, 1988).* 55
TABLE 2.4 : *LA COMPOSITION EN GAZ RARES ATMOSPHERIQUES (PORCELLI ET AL., 2002).* 58
TABLE 2.5 : *CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS RESERVOIRS DE GAZ RARES.* 64
TABLE 3.1: *CHEMINS DE FUITES ET EVENEMENTS DECLENCHEURS DANS DIFFERENTS SITES D'EMISSIONS DE CO_2 NATUREL (LEWICKI ET AL., 2007).* 93
TABLE 3.2: *CLASSIFICATION DES TRAVERTINS EN FONCTION DE L'ORIGINE DU CO_2 (D'APRES PENTECOST, 2005).* 95
TABLE 3.3 : *PRINCIPALES DONNEES OBTENUES PAR LES ETUDES COUPLANT LA GEOCHIMIE DES GAZ RARES ET LA GEOCHIMIE DES TRAVERTINS* 103
TABLE 3.4 : *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ DU PUITS VMO_2 PRELEVE EN 2002, 2006 ET 2007 (EN %)* ... 117
TABLE 3.5 : *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES DES GAZ DU PUITS VMO_2 PRELEVE EN 2002, 2006 ET 2007 (EN‰).* 117
TABLE 3.6 : *COMPOSITIONS ELEMENTAIRES (EN PPM) ET ISOTOPIQUES DES GAZ RARES DES GAZ DU PUITS VMO_2 PRELEVE EN 2002, 2006 ET 2007.* 117
TABLE 3.7: *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES ET CONCENTRATIONS EN ^4HE DU PUITS VMO_2 AU COURS DU TEMPS.* 120
TABLE 3.8: *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ DES EVENTS DE SAINTE MARGUERITE (EN %).* 132
TABLE 3.9: *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES DES GAZ DES EVENTS DE SAINTE MARGUERITE (EN‰).* 132
TABLE 3.10 : *COMPOSITIONS ELEMENTAIRES (EN PPM) ET ISOTOPIQUES DES GAZ RARES DES GAZ DES EVENTS DE SAINTE MARGUERITE.* 133
TABLE 3.11 : *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES ($\delta^{13}C(CaCO_3)$ ET $\delta^{18}O(CaCO_3)$) DES TUFS ET TRAVERTINS PRELEVES A SAINTE MARGUERITE.* 136
TABLE 3.12: *CALCUL DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS EN CO_2 PROVENANT DU MANTEAU, DE LA CROUTE ET DE L'ATMOSPHERE. (ECHANTILLONS DE MONTMIRAL ET DE SAINTE MARGUERITE)* 142
TABLE 3.13 : *TEMPS NECESSAIRE A LA PRODUCTION DE ^4HE RADIOGENIQUE PRESENT DANS LE RESERVOIR POUR DIFFERENTS BASSINS, CALCULE A PARTIR DE L'EQUATION DE STEIGER ET JÄGER (1977).* 146
TABLE 3.14: *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ DES EVENTS DE GREEN RIVER (EN %).* 186
TABLE 3.15: *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES DES GAZ DES EVENTS DE GREEN RIVER (EN ‰)* 186
TABLE 3.16: *COMPOSITIONS ELEMENTAIRES (EN PPM) ET ISOTOPIQUES DES GAZ RARES DES GAZ DES EVENTS DE GREEN RIVER.* 187
TABLE 3.17 : *STRATIGRAPHIE DU RESERVOIR ET ZONES PRODUCTRICES (SUPAI FORMATION).* 196
TABLE 3.18 : *CARACTERISTIQUES DES ZONES PRODUCTRICES (SUPAI FORMATION).* 196
TABLE 3.19 : *COMPOSITION CHIMIQUE DU GAZ DU PUITS 10-22 (EN %).* 203
TABLE 3.20: *COMPOSITION ISOTOPIQUE DES ESPECES CARBONEES DU GAZ DU PUITS 10-22 (EN‰).* 203
TABLE 3.21: *COMPOSITIONS ELEMENTAIRES (EN PPM) ET ISOTOPIQUES DES GAZ RARES DU GAZ DU PUITS 10-22.* 204
TABLE 3.22 : *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES ($\delta^{13}C(CaCO_3)$ ET $\delta^{18}O(CaCO_3)$) DES TUFS ET TRAVERTINS PRELEVES AU LYMAN LAKE ET A SALADO SPRING.* 206
TABLE 3.23 : *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ DES EVENTS DE SODA SPRING (EN %).* 210
TABLE 3.24: *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES DES GAZ DES EVENTS DE SODA SPRING (EN ‰).* 211

TABLE 3.25: *COMPOSITIONS ELEMENTAIRES (EN PPM) ET ISOTOPIQUES DES GAZ RARES DES GAZ DES EVENTS DE SODA SPRING.* 211
TABLE 4.1 : *LES DIFFERENTS RESERVOIRS DES STOCKAGES DE GAZ NATUREL FRANÇAIS : ANNEE DE MISE EN SERVICE, PROFONDEUR ET VOLUMES UTILES.* 261
TABLE 4.2: *CALENDRIER DES PRELEVEMENTS DE GAZ ET D'EAUX EFFECTUES AU COURS DES TROIS ANNEES DE TEST DE NOTRE METHODOLOGIE DE MONITORING.* 271
TABLE 4.3 (A ET B) : *COMPOSITIONS CHIMIQUES DES GAZ PRELEVES PENDANT L'INJECTION ET LE SOUTIRAGE AU COURS DES DEUX CYCLES DE PRODUCTION (CYCLES 1 ET 2).* 275
TABLE 4.4 (A ET B) : *COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DES ESPECES CARBONEES (CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, iC_4H_{10}, nC_4H_{10}) DES GAZ PRELEVES PENDANT L'INJECTION ET LE SOUTIRAGE AU COURS DES DEUX CYCLES DE PRODUCTION (CYCLES 1 ET 2).* 278
TABLE 4.5 (A ET B) : *CONCENTRATIONS (^4He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{84}Kr) ET RAPPORTS ISOTOPIQUES (R/Ra, $^{40}Ar/^{36}Ar$) DES GAZ RARES DES GAZ PRELEVES PENDANT L'INJECTION ET LE SOUTIRAGE AU COURS DES DEUX CYCLES DE PRODUCTION (CYCLES 1 ET 2).* 281
TABLE 4.6: *LA CLASSIFICATION DES GAZ NATURELS (ROJEY ET DURAND, 1994).* 284
TABLE 4.7 : *CONCENTRATION EN GAZ RARES (MOLE DE GAZ RARES I PAR MOLE D'EAU) DANS UNE EAU DOUCE (A 38°C) EN EQUILIBRE AVEC UN GAZ QUI A LA COMPOSITION DU GAZ INJECTE LE 29/08/06.* 337
TABLE A.1 : *CLASSIFICATION DES DEGRES DE VIDE.* 406
TABLE A.2: *SENSIBILITES « INVERSES » POUR LES PRINCIPAUX ISOTOPES MESURES.* 423
TABLE A.3 : *VALEURS TYPIQUES DE BLANC MESUREES EN MOLES.* 426

INTRODUCTION

Devant la prise de conscience du changement climatique, une réduction importante et rapide des émissions anthropiques de CO_2 dans l'atmosphère apparaît aujourd'hui incontournable et est devenue une véritable priorité sociétale.

Le protocole de Kyoto, en février 2005, a signé le départ de projets de recherches industriels et scientifiques d'ampleurs considérables, afin de mettre en place des mesures environnementales.
De ce fait, les technologies de capture au niveau des principaux points d'émission industrielle et de stockage à long terme du CO_2, ont été considérablement développées durant ces dernières années. Il existe ainsi une large concentration de projets, à l'échelle nationale, européenne et internationale.

Pour que le stockage géologique soit viable, des techniques de monitoring doivent être mises en place pour traquer le comportement du CO_2 dans le réservoir souterrain à long terme et détecter sa migration éventuelle vers la surface.
Ces techniques ont pour objectif de servir de signal d'alarme en cas de mauvais confinement du site et visent donc à garantir la sécurité du site. Elles sont le point de départ d'actions de remédiations éventuelles en cas de fuites de CO_2 hors du réservoir de stockage.
Elles conditionnent donc fortement l'acceptabilité sociétale de la filière CCS. La viabilité des techniques de monitoring doit donc être suffisament documentée pour acquérir la confiance de l'opinion publique.

Dans cette optique, un traçage géochimique du CO_2 peut être envisagé. Le traçage isotopique est en effet une technique puissante, largement utilisée en géosciences, ce qui s'explique également par les progrès de la spectrométrie de masse.

Les gaz rares (hélium, néon, argon, krypton, xénon), de part leur inertie chimique, sont des traceurs des sources et des processus physiques affectant les fluides crustaux. Combinés à d'autres traceurs (isotopes stables des différentes espèces carbonées), les gaz rares ont d'ores et déjà été à l'origine de considérables avancées en géologie pétrolière. Ces deux méthodologies se sont en effet révélées comme très complémentaires, permettant à la fois de caractériser les gaz en termes de genèse, et de préciser les processus post-génétiques ayant opéré sur le gaz naturel et les hydrocarbures d'un gisement. Elles donnent de ce fait des informations majeures pour reconstruire l'histoire géologique et géochimique d'un système pétrolier.
Ainsi, les gaz rares, couplés aux isotopes stables des espèces carbonées, apparaissent comme de bons traceurs des transferts de gaz, ce qui est particulièrement prometteur dans le cadre du monitoring des sites de stockage du CO_2.

Cette thèse se propose de tester la faisabilité de cette méthodologie dans le cadre du suivi d'un stockage de CO_2, en utilisant les gaz rares et les isotopes du carbone comme traceurs naturels des phénomènes physiques intervenant lors du stockage.

Ce travail s'articule autour de deux axes d'étude:

Dans un premier temps, nous avons appliqué notre méthode géochimique (couplage de la géochimie des gaz rares et des isotopes du carbone) à l'étude de deux provinces à CO_2 (France et Etats Unis).
En effet, il existe de nombreux gisements naturels de CO_2, en place dans le sous-sol depuis des milliers, voire des millions d'années dans certains bassins sédimentaires (Montmiral dans la Drôme, Etats-Unis, Australie, Chine, Hongrie, Allemagne, Grèce…). Ces gisements naturels peuvent servir de modèles pour comprendre le comportement du CO_2 dans le sous-sol. L'étude de tels sites devrait ainsi permettre d'identifier les paramètres clés assurant le bon confinement d'un site de stockage du CO_2.

Pour ce faire, des fluides (gaz) ont été échantillonnés au niveau des évents naturels et de puits d'exploitation de CO_2 dans cinq sites naturels: le gisement de Montmiral (Drôme, France), les sources carbo-gazeuses de Sainte Marguerite (Puy de Dôme, France), les sources carbo-gazeuses et geysers de Green River (Utah, Etats- Unis) et de Soda Spring (Idaho, Etats-Unis), ainsi que le gisement de CO_2 de Springerville-St Johns (Arizona, Etats-Unis).

Des analyses des concentrations et des compositions isotopiques des gaz rares et des espèces carbonées ont été effectuées sur ces fluides afin d'étudier le comportement du CO_2 dans ces sites naturels.
Nous proposons également de caractériser isotopiquement (isotopes du carbone et de l'oxygène) des dépôts carbonatés appelés travertins, et présents en surface de manière systématique dans les sites naturels, afin d'évaluer leur utilité en termes d'outil de détection des fuites et des paléo-fuites de CO_2.

Dans le cadre de l'étude des analogues naturels, l'utilisation de la géochimie des gaz rares et des isotopes du carbone a pour objectif de déterminer la source du CO_2 et de comparer les comportements des traceurs en fonction du bon ou du mauvais confinement des sites, afin d'adapter nos outils de monitoring géochimique. Nous tenterons également de retracer l'histoire du CO_2 dans le système géologique, de son origine à sa migration dans le réservoir, et, éventuellement sa fuite vers la surface.
Une vision globale du fonctionnement des analogues naturels devrait ressortir au vu de l'analyse des fluides et de l'étude des travertins, en considérant des sites géologiquement variables, du point de vue du confinement et de l'histoire du bassin.

Dans un second temps, une expérience de traçage géochimique, réalisée sur une échelle de temps de deux années, a été menée sur un site de stockage de gaz naturel situé dans le bassin de Paris et opéré par GDF SUEZ. En effet, il n'existait, au début de cette thèse, aucun site pilote français de stockage de CO_2 disponible.

Des échantillons de gaz naturel, constitué principalement de méthane, avec toutefois une petite fraction de CO_2, ont été régulièrement prélevés durant le cycle de production du gaz naturel (injection et soutirage du gaz), afin de réaliser un suivi des

concentrations et des compositions isotopiques des espèces carbonées et des gaz rares au cours du temps. Ce second volet a pour objectif de repérer et traduire ces évolutions en termes de processus physico-chimiques se déroulant dans le réservoir.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de l'étude et expose les principales options de stockage et de monitoring préconisées à l'heure actuelle.

La deuxième partie décrit les outils méthodologiques utilisés, et donnent des informations générales sur la géochimie des gaz rares et des isotopes du carbone.

Dans une **troisième partie** sont traitées les techniques d'échantillonnages et d'analyses des gaz rares et des isotopes du carbone.

Après un état de l'art sur les analogues naturels, la **quatrième partie** présente les différents contextes géologiques des sites étudiés, ainsi que les résultats obtenus sur les gaz et les travertins. Une interprétation des résultats est proposée sur chaque province (France et Etats-Unis), ainsi qu'une synthèse sur l'apport de la méthode choisie à la compréhension des sites naturels.

Le **cinquième chapitre** de ce document expose des généralités sur les stockages de gaz naturels, afin d'introduire notre étude, et présente les résultats et interprétations du traçage géochimique effectué sur une durée de deux ans.

Enfin, une conclusion générale intègre les informations obtenues et donne des voies d'utilisation possible de cette méthode dans le cadre du monitoring des futurs sites de stockage de CO_2.

CHAPITRE I :

CONTEXTE GENERAL

I) Le stockage du CO_2

La concentration en CO_2 atmosphérique est passée de 280 ppm au début du XIX ème siècle à 382 ppm (2006), valeur la plus élevée depuis 650000 ans.

Issu de la combustion des énergies fossiles (hydrocarbures) depuis la révolution industrielle et de la déforestation, le CO_2 est le *gaz à effet de serre*[*] le plus rejeté par les activités humaines. Le CO_2 anthropique perturbe de façon durable les cycles biogéochimiques, par exemple en modifiant les flux échangés entre les milieux (océan, biosphère) et l'atmosphère.
Il est également incriminé en tant que responsable à 70% du réchauffement climatique. La causalité entre cette augmentation et le réchauffement climatique observé depuis les années 80 est désormais un consensus acquis par la très grande majorité des chercheurs.

Devant cet enjeu de société majeur, la réduction des émissions anthropiques de gaz à effet de serre s'impose comme une nécessité pour enrayer la menace d'un bouleversement climatique de grande ampleur. Depuis les années 1970, la prise de conscience des problèmes environnementaux a été à l'origine de l'organisation de nombreuses conférences ayant pour objectif de définir des stratégies pour traiter cette problématique, comme le Sommet de la Terre à Rio de Janeiro en 1992, ou encore la conférence de Kyoto, donnant naissance au protocole de Kyoto en 1997.

Trois axes d'action permettraient de stabiliser ou de diminuer les émissions de CO_2 et de définir de nouveaux concepts énergétiques (Ducroux et Jean-Baptiste, 2004).

Ainsi, **la maîtrise de la demande énergétique** et le **développement de nouvelles énergies** non émettrices de gaz à effet de serre sont un véritable défi à relever pour les politiques et la communauté scientifique internationale, mais aussi pour tout un chacun, car ceci implique un changement majeur dans les habitudes de consommation actuelle.

Les techniques de **capture et de séquestration géologique du CO_2** d'origine industrielle (centrales thermiques, usines sidérurgiques, cimenterie), qui représente près de 40% des émissions mondiales, sont également un recours indispensable pour réduire de moitié les émissions d'ici à 2050 et ainsi répondre aux exigences de Kyoto. Le CO_2 serait ainsi isolé durablement de l'atmosphère. Ce concept a été proposé pour la première fois en 1977 par Marchetti (Marchetti, 1977). Parmi le panel de mesures à mettre en œuvre, c'est sur cette option que se concentre spécifiquement mon travail de thèse.

[*] Gaz à effet de serre : gaz qui a la propriété d'absorber les rayonnements infrarouges émis par la Terre en direction de l'Espace, et ainsi d'en rediriger une partie vers la surface du globe. Ces gaz sont principalement la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane(CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ozone (O_3), les halocarbures (CxHyXz, où X est un atome de la famille des halogènes) et l'hexafluorure de soufre (SF6).

Après la phase de captage aux niveaux des points d'émission industriels, il faut pouvoir stocker le CO_2 pendant un temps suffisamment long; il est généralement admis qu'il suffira de dépasser l'ère d'utilisation massive des énergies fossiles, soit deux à trois siècles. Par mesure de précaution, les solutions de séquestration sont envisagées sur des périodes pouvant atteindre des milliers d'années.
Le GIEC (Groupe Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) préconise ainsi de stocker 1 *GtC*[*] par an d'ici 2025 et jusqu'à 4 GtC par la suite, afin d'avoir un véritable impact favorable sur le climat.
Les différents sites potentiels de séquestration industrielle par injection dans le sous-sol ont été ciblés par les projets de recherche actuels, afin de répondre aux exigences de mise en œuvre des stockages.
Par exemple, le CO_2 doit être stocké à une profondeur suffisante (supérieure à 800 mètres dans des conditions de gradients géothermiques normaux) pour être à l'état *supercritique*[**], état thermodynamique où il occupe moins de place que l'eau (***Figure 1.1***). Les volumes disponibles ne doivent également ne pas être trop limités.

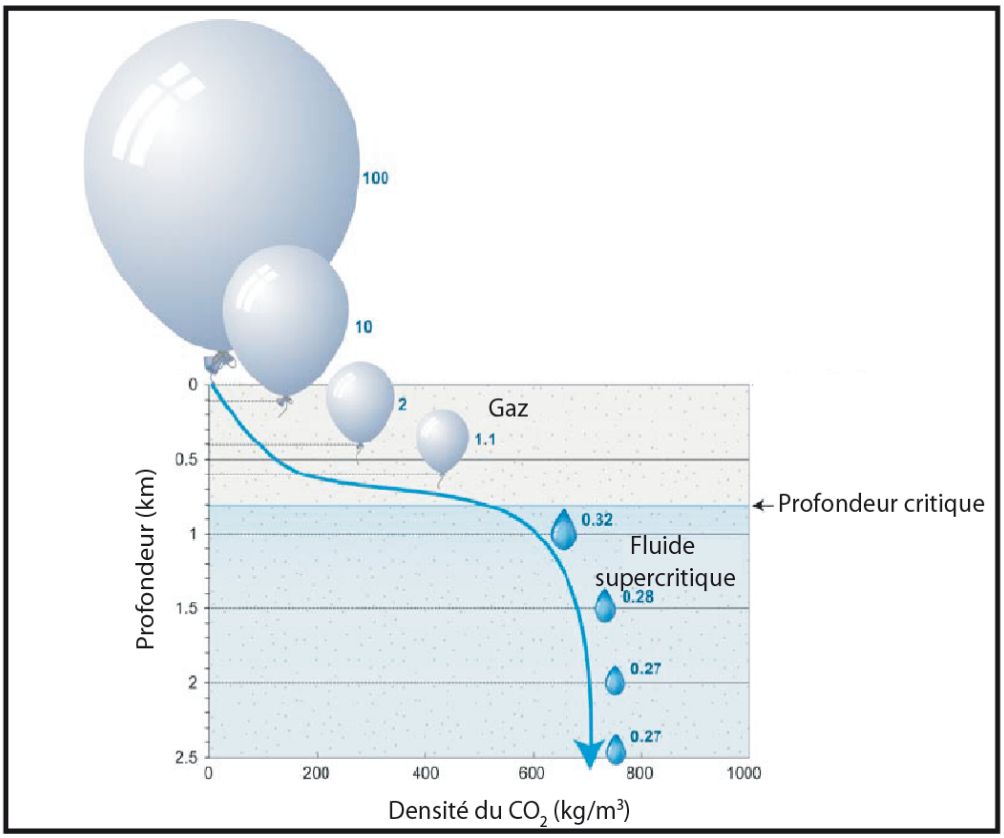


Figure 1.1: *État thermodynamique du CO_2 en fonction de la profondeur (Price et Smith, 2008). A de faibles profondeurs (< 800 mètres), le CO_2 est à l'état gazeux. A des profondeurs supérieures à 800 mètres, le CO_2 est à l'état supercritique.*

[*] GtC : Gigatonnes de carbone
[**] État thermodynamique supercritique : Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est placé dans des conditions de température et de pression au-delà de son point critique. Les fluides supercritiques ont une viscosité proche de celle des gaz, une densité proche de celle des liquides, et une diffusivité élevée.

Les trois grandes familles de candidats potentiels sont les réservoirs de gaz et de pétrole déplétés, les aquifères salins profonds et les veines de charbon difficilement exploitables (***Figure 1.2***). Le stockage dans les roches basiques et ultrabasiques est également en voie d'exploration.

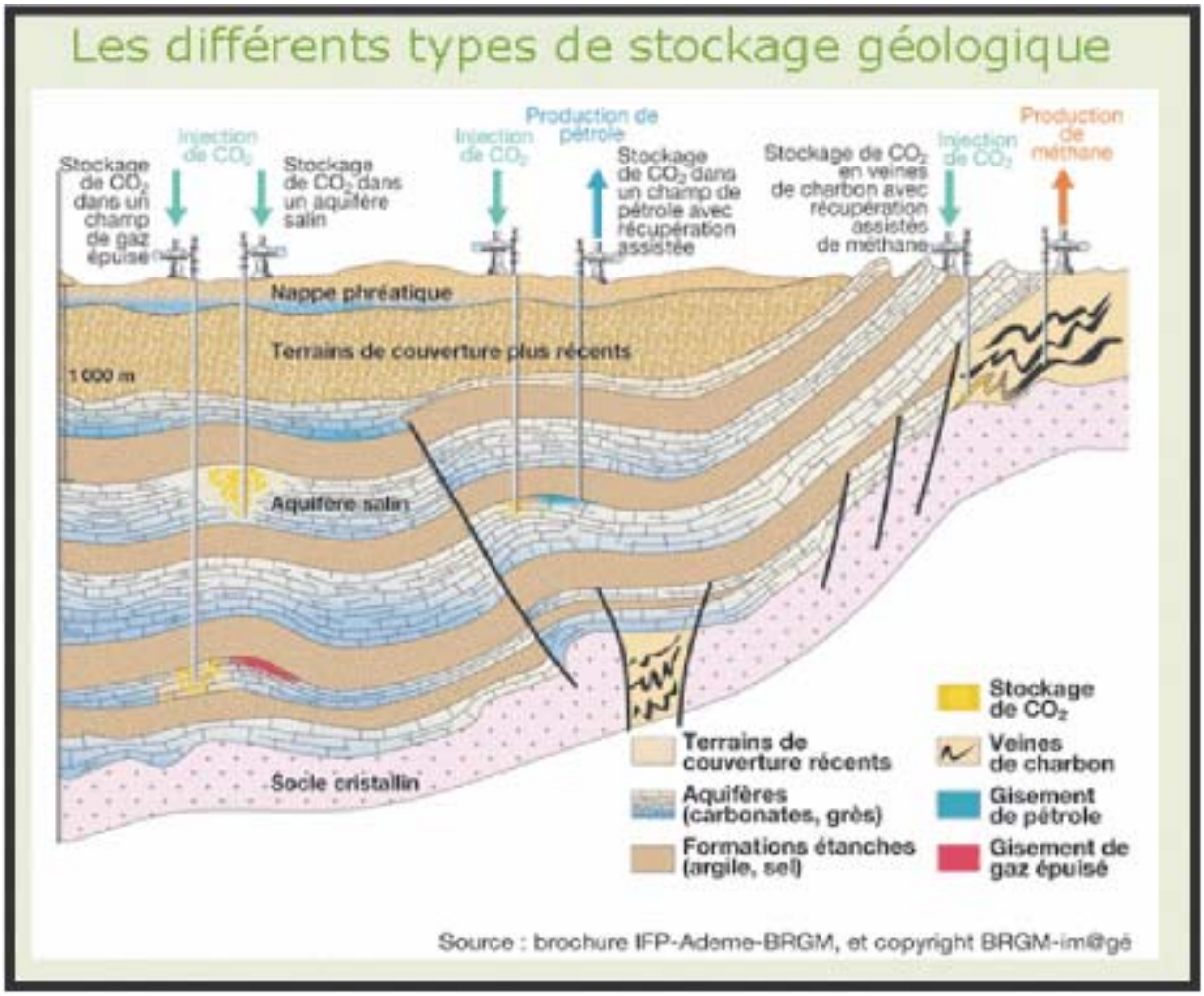


Figure 1.2: *Les différents types de stockage géologique (Source: brochure IFP-Ademe-BRGM). Les différents sites cibles sont représentés.*

1) Les réservoirs pétroliers

Ceux-ci présentent de nombreux avantages: le milieu géologique est relativement bien connu et associe des roches sédimentaires poreuses, les roches réservoirs, avec des couches imperméables (les roches couvertures), constituant des pièges potentiels pour les hydrocarbures.

Du fait de leur exploitation, de nombreuses informations sont généralement disponibles sur le champ lui-même: carottes et échantillons de fluides et de roches, géophysique, données de production, données structurales et sédimentologiques, etc...

L'étanchéité des gisements a, d'une certaine manière, déjà été éprouvée, et les infrastructures industrielles (pipelines et les puits) sont déjà en place.

Du point de vue de la production, certains de ces gisements entrent désormais en fin de vie. Les techniques de récupération assistée des hydrocarbures appelées couramment **EOR** (**E**nhanced **O**il **R**ecovery) permettent à l'heure actuelle d'extraire entre 30 et 60% du gisement originel, alors que la récupération primaire ne permettait de récupérer que de l'ordre de 10% des réserves, qui se trouvaient encore piégées dans le réservoir (Audibert, 2003).

Le CO_2 est injecté lors de ces opérations afin de diminuer la viscosité du pétrole et d'améliorer sa mobilité; la productivité des champs de pétrole s'en trouve donc accrue. Ainsi, la séquestration de CO_2 industriel dans les réservoirs de pétrole déplétés est une adaptation d'un procédé déjà largement utilisé dans l'industrie pétrolière (Jacoby, 1969; Orr, 2004).
Pour les pétroliers, les coûts économiques et énergétiques de la capture et de la séquestration du CO_2 pourraient de plus être rentabilisés grâce à l'augmentation induite de la production de pétrole. Dans ce cas, cette méthode de séquestration a donc une véritable valeur ajoutée.

Une opération de récupération assistée de référence mondiale se déroule depuis 1997 sur le champ de Weyburn, dans le Saskatchewan, exploité par la Pancanadian Ressources (Wilson et Monea, 2005). Elle devrait permettre de stocker environ 20 millions de tonnes de CO_2 et de prolonger de plus de 25 ans la vie du champ.
D'autres opérations se déroulent également sur d'autres champs, tous situés en Amérique du Nord, notamment dans les bassins permiens de l'ouest des États-Unis.
Ceci est, par exemple, le cas sur le champ de Rangely (Colorado), exploité par Chevron.

Les gisements d'hydrocarbures sont définis comme des exceptions géologiques et ne se trouvent pas partout à la surface de la planète. Les capacités mondiales de stockage dans les réservoirs de pétrole et de gaz seraient de l'ordre de 930 milliards de tonnes de CO_2 (d'après IEA, 2005; Stevens et Gal, 2000; Stevens et al., 2001a et b).

2) Les aquifères salins profonds

Les aquifères salins sont des roches poreuses et perméables où les pores de la roche et les fractures sont occupés par de l'eau saumâtre, une eau de forte salinité la rendant impropre à la consommation et à l'irrigation.

Ces structures peuvent atteindre des superficies de plusieurs milliers de km² et sont très répandues dans les bassins sédimentaires, en offshore (en mer) ou en onshore (sur terre) (Audibert, 2003; NETL, 2007).

Lorsqu'ils sont suffisamment profonds (> 800 mètres) et recouverts de couches imperméables, les aquifères salins sont donc des candidats très intéressants en termes de capacité de stockage. La quantité de CO_2 stocké (jusqu'à 800 Gt de CO_2) pourrait être en effet jusqu'à dix fois plus importante que celle stockée dans les gisements d'hydrocarbures (Herzog, 2001).

Deux types d'aquifères sont distingués: les aquifères ouverts ou fermés (Le Thiez, 2004).
Les aquifères fermés, de structures similaires aux gisements d'hydrocarbures, offrent de bonnes garanties de confinement.
Les aquifères ouverts (couches géologiques tabulaires ou de faibles pendages) n'offrent pas de confinement latéral. Le CO_2 peut migrer, même si la faible vitesse d'écoulement et la taille importante des couches géologiques favorisent le confinement. Dans ce cas, le mécanisme principal de piégeage est la dissolution du gaz dans l'eau.

En revanche, le stockage de gaz naturel en aquifère salin (de type fermé) est déjà largement expérimenté par les entreprises gazières. Par exemple, GDF SUEZ, leader souterrain du stockage de gaz naturel en Europe, développe et exploite 9 stockages en aquifère qui fournissent aujourd'hui plus de 90 % de la capacité utile totale des stockages français. Fin 2004, l'Europe occidentale comptait 23 installations de stockage en aquifères. Elles sont réalisées en injectant sous pression et à grande profondeur du gaz dans la roche. Progressivement, le gaz prend la place de l'eau sans modifier l'architecture souterraine.
Le savoir-faire acquis par le stockage de gaz naturel en aquifère est donc un atout dans la perspective du stockage géologique du CO_2.

Cependant, à l'échelle planétaire, l'évaluation globale des capacités de séquestration nécessite un important travail de prospection géologique, notamment par des études sismiques et des forages de reconnaissance. L'adaptation des sites à recevoir d'importantes quantités de CO_2 dépend en effet de nombreux paramètres (équilibres géochimiques CO_2/eau/roche, géologie du réservoir et de la couverture...), très spécifiques à chaque site. En outre, l'absence de récupération de ressources à hautes valeurs ajoutées, comme les hydrocarbures, ne compense pas le coût du stockage, qui est dans ce cas réalisé pour lutter contre l'augmentation de l'effet de serre.

Le projet le plus abouti dans ce type de contexte est sans conteste l'expérimentation de Sleipner, où depuis 1996 Statoil injecte du CO_2 dans des aquifères salins profonds en mer du Nord, au large de la Norvège.
Statoil avait lancé cette première tentative historique de stockage permanent pour contourner le système norvégien de taxation du carbone. En effet, pour que le gaz naturel soit commercialisé, la législation norvégienne impose une teneur limite de 2,5% de CO_2, alors que le gaz de Sleipner en contient de 4 à 9,5% (Holloway et al., 2002).
Chaque année, 1 million de tonnes de CO_2 sont donc extraites du gaz naturel produit, puis réinjectées dans la formation des grès d'Utsira, entre 800 et 1000 mètres sous le plancher océanique. L'aspect Recherche et Développement (R&D) du projet est

intégré dans le projet SACS (Saline Aquifer CO_2 Storage) et le programme GHG (GreenHouse Gas) de l'*IEA*[*].

3) Les veines de charbon profond

De la même manière que pour les réservoirs pétroliers, la séquestration du CO_2 dans les veines de charbon provient d'une des méthodes, dites de récupération **ECBMR** (**E**nhanced **C**oal **B**ed **M**ethane **R**ecovery), permettant d'exploiter le gaz naturel qui se trouve naturellement piégé dans ces structures.

Le principe de séquestration réside dans le fait que le CO_2 se trouve piégé par un processus physique d'adsorption à l'intérieur de la structure interne du charbon, et ce préférentiellement par rapport au méthane (Gasem et al., 2002; Liang et al., 2003). La présence de roches couvertures recouvrant les veines est également un pré-requis à la viabilité d'un tel stockage.

Le potentiel de stockage dans les veines de charbon serait de l'ordre de quelques dizaines de Giga Tonnes de Carbone (GTC) (Herzog, 2001; Tait, 1997; U.S. Department Of Energy (DOE), 1999), fourchette estimée sous couvert de mieux connaître les propriétés physico-chimiques des charbons qui varient et influencent directement la capacité d'absorption du CO_2. Ce type de stockage doit être ainsi encore largement étudié.

De même, la mise en œuvre de tels stockages est conditionnée par la faible perméabilité de ce type de formation, bien plus faible que pour les gisements d'hydrocarbures ou les aquifères. Cette faible perméabilité peut être peu compatible avec la nécessité d'injecter d'importants volumes de CO_2 sans avoir à multiplier les puits injecteurs, qui devraient être forés pour un remplissage optimal de l'aquifère.

Le projet américain Coal-seq, le projet canadien ECBM de l'Alberta Council, ou encore le projet européen Recopol évaluent la faisabilité de l'injection du CO_2 en combinant la production de méthane avec la séquestration du CO_2.

4) Autres options

La séquestration par injection dans l'océan profond a été envisagée mais les incertitudes qui demeurent autour de l'impact de l'augmentation de la concentration de CO_2 sur les écosystèmes marins sont un sérieux obstacle à son développement ainsi qu'à la mise en place de sites d'expérimentation (Audibert, 2003).
Les méthodes de fixation du CO_2 en un produit stable, le carbonate, sont également en plein essor. De nombreuses expériences de carbonatation sont ainsi réalisées avec l'olivine et la serpentine, et s'intègrent dans le cadre de l'étude de la **séquestration**

[*] **IEA** : **I**nternational **E**nergy **A**gency

géologique minérale in situ de CO_2 au sein de roches basiques et ultrabasiques, comme par exemple dans les basaltes de la Columbia River (Etats de l'Oregon et de Washington) (Takabashi et al., 2000, Mc Grail et al., 2003; Bailly, 2004; Mc Grail et al., 2005 et 2006).
La **bio-fixation du CO_2** par la photosynthèse des micro-algues, ou encore la production de méthane par des bactéries méthanogènes via la réduction du CO_2 sont également d'autres voies en cours d'étude (Audibert, 2003).

5) Conclusions

La multiplication des projets pilotes, présentés ***Figure 1.3***, avec de premiers résultats encourageants font de la séquestration géologique une solution très prometteuse pour l'avenir, actuellement en plein développement R & D.

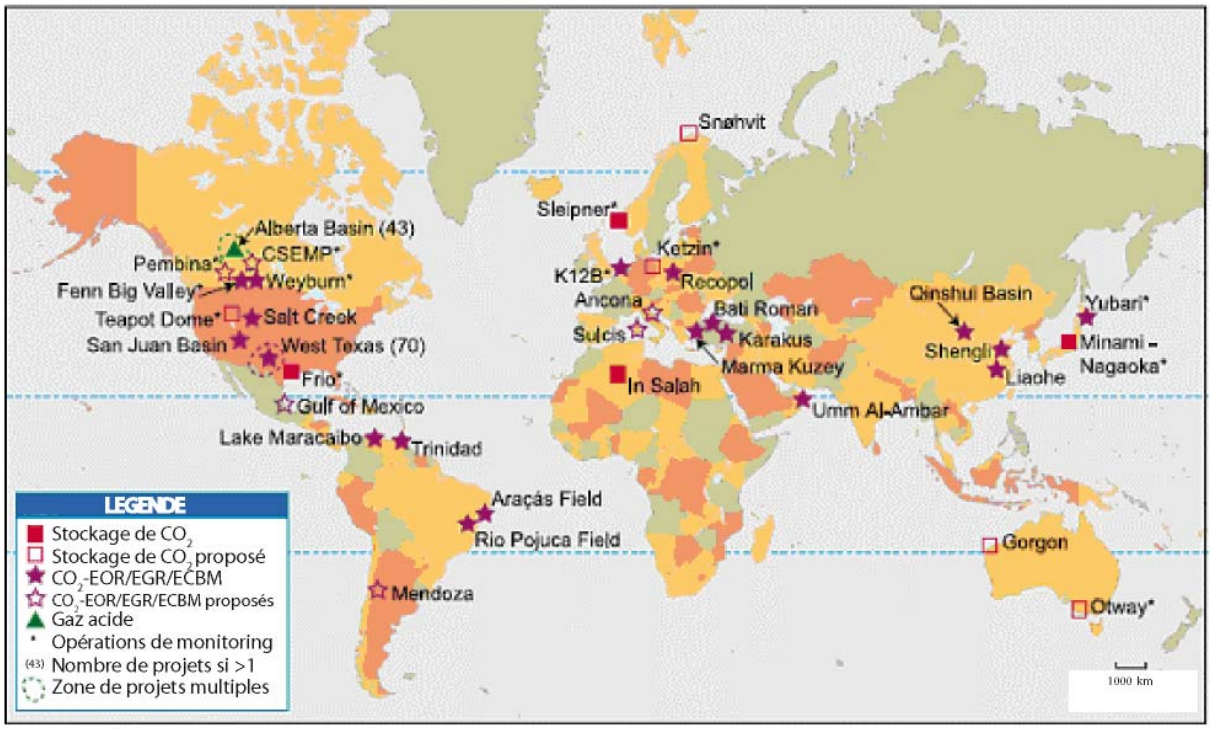


Figure 1.3: *Les projets pilotes de stockage du CO_2 en cours et planifiés. Les sites d'EOR et d'ECBM sont également présentés (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Report, 2005).*

II) Le monitoring

1) Généralités

Le monitoring des sites de stockage du CO_2 vise à garantir la **sécurité**, la **préservation de l'environnement** local et l'**efficacité** du stockage. Les craintes et les interrogations des citoyens se focalisant particulièrement sur ces aspects, une réponse adaptée et efficace doit donc être apportée par les scientifiques, pour que le *CCS*[*] ne soit pas un « cadeau empoisonné » pour les générations futures.
Le monitoring a pour objectif de **traquer la migration éventuelle du CO_2 stocké** et de vérifier l'intégrité de la couverture.
En effet, l'exposition de la population à de fortes concentrations de CO_2 représenterait un risque sérieux pour les populations et les écosystèmes.

Le taux maximum de fuites régulières et diffuses toléré est de 0,1% de fuites de CO_2 par an, et le taux plus généralement admis en termes d'acceptabilité est de 0,01 % par an (Hepple et Benson, 2002; White et al., 2003).

Les chemins préférentiels classiques de circulation des fluides comme les failles et les puits abandonnés doivent donc être particulièrement surveillés, afin de déclencher si besoin des mesures correctives.

Le monitoring vise également à **vérifier les quantités de CO_2 stocké** par rapport aux quantités de CO_2 injecté. Cette surveillance quantitative diagnostique ainsi l'échec éventuel d'un stockage et rend compte de son efficacité.
D'un point de vue méthodologique, la **compréhension du comportement du CO_2** dans le réservoir, son éventuelle migration et sa distribution en sub-surface sont des points clés auxquels doit répondre le monitoring. Par exemple, le monitoring vise à actualiser les prédictions des modèles physiques et géochimiques sur l'efficacité du piégeage.

Les opérations de Mesures, Monitoring et de Vérification (MM&V) doivent être intégrées tout au long de la vie du stockage, avant injection (mesure de ligne de base (baseline)), au cours de l'injection et durant le stockage, afin de s'assurer de la mise en œuvre des stockages à long terme et d'optimiser leur efficacité. Une surveillance après abandon du champ doit également être envisagée pour garantir une bonne fermeture des sites.

De par leur importance en termes d'acceptabilité sociétale, les techniques de monitoring sont en cours de test et de nombreuses propositions ont été faites pour traquer la localisation précise du panache de CO_2 injecté, vérifier que les puits d'injection et les puits abandonnés ne fuient pas, et contrôler la quantité de CO_2 injecté dans le sous-sol ***(Table 1.1***).
La plupart s'appuient sur l'expérience des stockages de gaz naturels ou des gisements d'hydrocarbures, même si ces techniques sont désormais développées spécifiquement pour la surveillance des sites de stockage du CO_2.

[*] **CCS** : **C**arbon **C**apture and **S**torage

Typologiquement, on distingue :

- **Les tests de puits** (taux d'injection du CO_2, pression de formation)
- **Les méthodes directes de détection du CO_2** (mesure de CO_2 dans l'air et utilisation de traceurs géochimiques)
- **Les méthodes indirectes de détection du CO_2** (diagraphie des puits, monitoring géophysique...)

Parameter	Monitoring Approaches
CO_2 plume location	• 2 and 3-D seismic reflection surveys • Wellbore to surface and cross wellbore seismic measurements • Electrical and electromagnetic methods • Land surface deformation using satellite imaging (InSar) or tiltmeters • Gravity • Reservoir pressure monitoring • Wellhead and formation fluid sampling • Natural and introduced tracers
Providing early warning that a storage site may be failing	• 2 and 3-D seismic reflection surveys • Wellbore to surface and cross wellbore seismic measurements • Land surface deformation using satellite imaging (InSar) or tiltmeters • Injection well and reservoir pressure monitoring
CO_2 concentrations and fluxes at the ground surface	- Real-time IR based detectors for CO_2 concentrations - Air sampling and analysis using gas chromatograhy or mass spectrometry - Eddy flux towers - Monitoring for natural and introduced tracers
Injection well condition, flow rates and pressures	• Borehole logs, including casing integrity logs, noise logs, temperature logs, and radiotracer logs • Wellhead and formation pressure gauges • Wellbore annulus pressure measurements • Orofice or other differential flow meters • Surface CO_2 concentrations near the injection wells
Solubility and mineral trapping	• Formation fluid sampling using wellhead or downhole samples - analysis of CO_2, major ion chemistry and isotopes • Monitoring for natural and introduced tracers, including partioning tracers
Leakage up faults and fractures	• 2 and 3-D seismic reflection surveys • Wellbore to surface and cross wellbore seismic measurements • Electrical and electromagnetic methods • Land surface deformation using satellite imaging (InSar) or tiltmeters • Reservoir and aquifer pressure monitoring • Groundwater and vadose zone sampling
Groundwater quality	• Groundwater sampling and geochemical analysis from drinking water or monitoring wells • Natural or introduced tracers
CO_2 concentrations in the vadose zone and soil	• Soil gas surveys and gas composition analysis • Vadose zone sampling wells and gas composition analysis
Ecosystem impacts	• Hyperspectral geobotanical monitoring • Soil gas surveys • Direct observation of biota
Microseismicity	• Passive seismic monitoring using single and multi-component seismometers

Table 1.1: *Les différentes approches de monitoring des sites de stockage de CO_2 (Benson et Myer, 2002b).*

2) Limites de détection et champ d'action des techniques de monitoring

Pour être viables, les limites de détection des techniques de monitoring doivent être suffisamment bonnes.
Par exemple, la diminution de la résolution sismique avec la profondeur limite l'utilisation systématique de ces méthodes dans tous les scénarios de stockage (Chadwick et al., 2003; Chadwick et al., 2005; Arts et Winthaegen, 2005). De même, les mesures de gravité (variations de densité) peuvent traquer le mouvement "du panache" dans son ensemble, sans forcément détecter les micro-fuites.
Les méthodes chimiques, géophysiques (micro-sismicité, sismique), les mesures électriques, électromagnétiques doivent donc être combinées pour toucher l'ensemble des zones d'application du monitoring, à savoir l'atmosphère et la zone souterraine proche de la surface, les couches recouvrant le réservoir, et le réservoir et ses pièges (Winthaegen, 2005).
Ainsi les techniques d'ingénierie se focalisent sur le réservoir et les puits, les mesures sismiques couvrent le réservoir et la pile sédimentaire, alors que le monitoring géochimique se focalise sur les puits et la surface. Nous décrirons spécifiquement les techniques de monitoring géochimique existantes.

3) Les méthodes géochimiques

Les méthodes géochimiques sont particulièrement utiles pour suivre directement le mouvement du CO_2 en sub-surface, connaître sa distribution et sa concentration, comprendre les interactions CO_2/minéraux dans le réservoir et détecter les fuites (Benson et al., 2004; Gibson-Poole et al., 2007).
L'identification des processus physico-chimiques se déroulant au sein du réservoir est également essentielle, car l'évaluation de la sécurité du stockage peut être comprise au regard de ces processus, exposés ***Figure 1.4*** (IPCC Report, 2005; Price et Smith, 2008). On distingue ainsi quatre mécanismes de piégeage (Nelson et al., 2005).

A. Le piégeage hydrodynamique *(Figure 1.4)*

Dans ce cas, le CO_2 occupe l'espace poral de la roche et est non miscible ; une roche couverture est nécessaire pour garantir le piégeage.
Lorsque l'espace poral est initialement rempli par l'eau, les pressions de CO_2 injecté doivent être supérieures à la pression hydrostatique de la formation, pour «comprimer» l'eau et libérer un espace poral disponible pour le CO_2 (Katz et Tek, 1981).

B. L'adsorption physique *(Figure 1.4)*

La molécule de CO_2 est dans ce cas piégée physiquement à la surface des minéraux, des kérogènes ou des charbons. C'est sur ce mécanisme que repose le stockage du CO_2 dans les veines de charbon.

C. Le piégeage par solubilisation *(Figure 1.4)*

Ce piégeage repose sur la dissolution du CO_2 dans l'eau, qui peut en outre se dissocier pour former des ions hydrogénocarbonate et carbonate. La roche poreuse, saturée en eau doit être surmontée d'une couverture imperméable pour assurer l'étanchéité.

D. Le piégeage minéralogique *(Figure 1.4)*

Le CO_2 dissous interagissant avec des minéraux silicatés riches en cations Ca^{2+}, Mg^{2+} et Fe^{2+} des roches réservoirs peut aboutir à la formation d'une phase minérale carbonatée solide.
Les aquifères gréseux riches en glauconie, illite, anorthite smectite et peu riches en carbonates sont des cibles potentielles pour réaliser ce processus.
Parmi ces quatre mécanismes, le piégeage minéralogique (sous forme de minéraux carbonatés) est le processus le plus favorable, car les produits formés sont les plus stables, et les cinétiques des réactions réversibles sont très lentes (White et al., 2003). Ceci aboutit in fine à diminuer le risque de voir le CO_2 s'échapper dans l'atmosphère et contribuer à l'effet de serre.

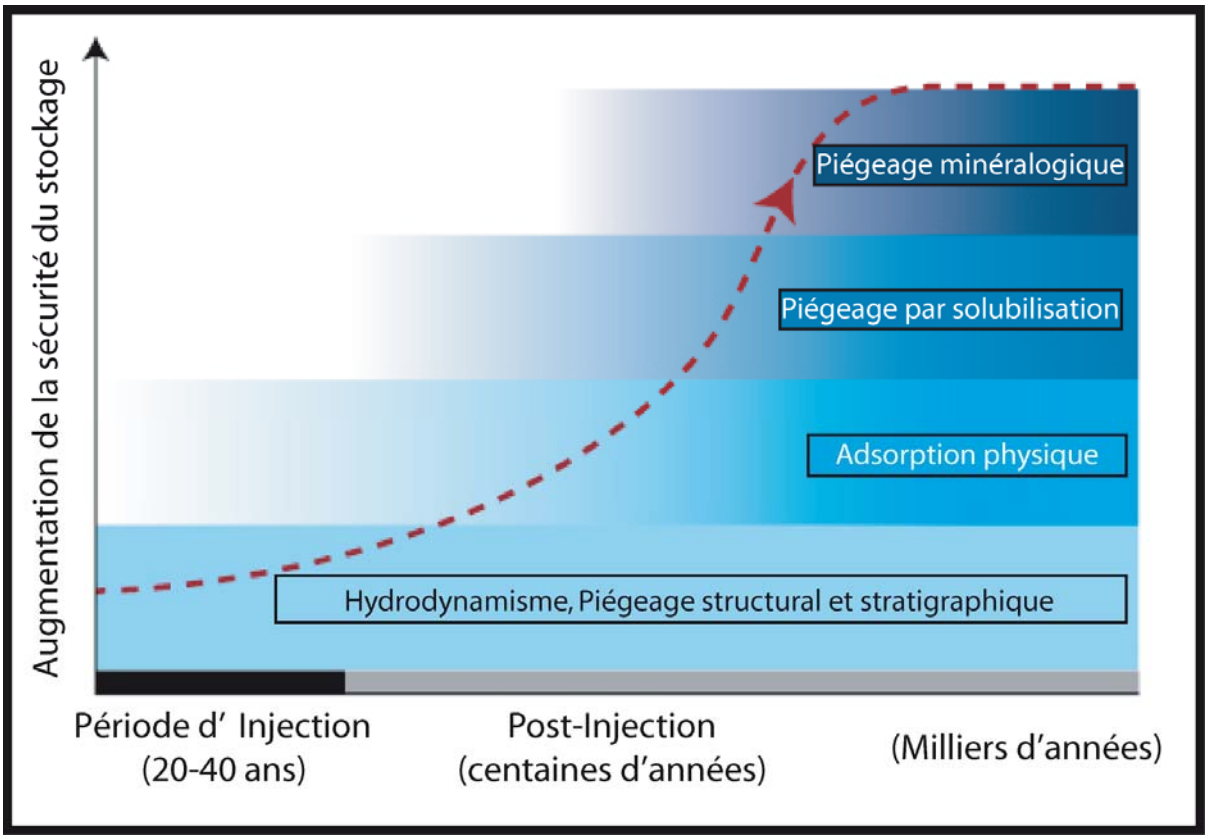


Figure 1.4: *Sécurité de stockage et processus physico-chimiques (Johnson et al., 2001; Price et Smith, 2008).*

Les méthodologies d'échantillonnage sont bien développées et l'échantillonnage peut s'effectuer en routine. Les fluides (eau/gaz) peuvent être collectés directement au fond du puits ou en tête de puits. Les échantillons de fond de puits sont plus représentatifs des fluides de formation car ils ne sont pas dépressurisés, mais l'échantillonnage s'avère plus coûteux.

4) Analyse des fluides

Différentes analyses peuvent être réalisées sur les eaux et les gaz (Gunter et al., 1998):

- analyses des ions majeurs (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cl^-, Si^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) dans les eaux
- mesures de pH et d'alcalinité
- détermination de la composition chimique des gaz (CO_2, H_2S, HC, gaz rares)
- mesures isotopiques ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$, δH_2, $^3He/^4He$, $^{20}Ne/^{22}Ne$, $^{21}Ne/^{22}Ne$, $^{40}Ar/^{36}Ar$, $^{38}Ar/^{36}Ar$…) sur les gaz et les eaux

Les différents paramètres chimiques et isotopiques cités ci-dessus peuvent être comparés à ceux mesurés lors de la prospection du site (background), et suivis régulièrement lors de l'injection et du stockage.

Une expérience de monitoring géochimique a été opérée sur le site pilote de Weyburn, dans la province canadienne du Saskatchewan, où 5000 tonnes de CO_2 sont injectées par jour dans le cadre d'opérations de récupération assistée à but commercial. Ce site est exploité par Encana Corporation (Emberley et al., 2002).

43 échantillons de fluides ont été collectés en août 2000, avant l'injection du CO_2, pour déterminer la ligne de base et évaluer la distribution naturelle des paramètres géochimiques. Au cours du test d'injection, 44 échantillons ont été prélevés en mars 2001.
Après 6 mois d'injection, la distribution spatiale initiale des paramètres géochimiques ($[Cl^-]$, pH, $[HCO3^-]$, $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$,$[NH_3^+]$, alcalinité, résistivité, $\delta^{13}C(CO_2(g))$ a été globalement conservée. Les changements observés (diminution du pH de 0,5, augmentation d'un facteur 2 de l'alcalinité, augmentation de Ca), suggèrent l'existence d'un processus de dissolution de la calcite dû aux interactions eaux/roches, contrôlées par le CO_2 (Hutcheon et al., 2003).
La détection des changements chimiques liés à la forte réactivité du CO_2, ainsi que l'identification de processus sont donc possibles, ce qui démontre d'ores et déjà l'utilité de ces méthodes.

5) La géochimie de surface

L'analyse de la concentration, et la mesure des flux de CO_2 en surface sont utilisées dans de nombreux domaines d'application, notamment en sciences de l'environnement.
La détection du CO_2 est classiquement intégrée dans les analyses de risque, par exemple pour la surveillance des édifices volcaniques.
Dans le cadre des problématiques de la gestion des risques liés au stockage du CO_2, ces mesures peuvent être complétées par des échantillonnages de gaz prélevés dans le sol et l'étude des modifications pétrographiques du milieu (Doughty et al., 2005).

Dans tous les cas, les sources de CO_2 doivent être clairement distinguées pour identifier toutes les interférences possibles (naturelles ou anthropiques) qui peuvent affecter ou rendre confuses les mesures de flux effectuées.

Le défi du monitoring de surface est donc de distinguer les variations naturelles des concentrations et des flux de surface, qui sont affectées par de nombreux paramètres, des apports éventuels de CO_2 «profond».
Ces paramètres sont la consommation de CO_2 par les plantes par photosynthèse, la production de CO_2 par la respiration racinaire ou encore les échanges sol/atmosphère, ainsi que la biodégradation du carbone organique dans le sol (Trumbore, 2000).

En outre, ces processus, liés au cycle du carbone dans les sols, dépendent de la température, de la qualité du substrat, de son contenu en eau, de son aération et de

son pH. Ils induisent des variations diurnes et saisonnières des concentrations et des flux de CO_2 (Oldenburg et al., 2003).

Les mesures de surface s'appuient généralement sur des techniques de détection des spectres d'absorption IR des gaz, appelées IRGA, et sur la détermination du taux d'accumulation du gaz dans des chambres d'accumulation (IPCC Report, 2005; Oldenburg, 2003; Welles, 2001).

Les limites de détection de la concentration de CO_2 sont larges (de 0 à 3000 ppmV).
Ces mesures peuvent être effectuées en continu et se répartir spatialement le long d'une grille autour du site cible pour obtenir des flux moyens et évaluer la variabilité des flux mesurés, notamment à l'approche des grands linéaments structuraux, vecteurs potentiels de circulation des fluides.

Par exemple, des analyses des flux de surface et des concentrations de CO_2 et CH_4 ont été réalisées sur des champs EOR aux USA (Rangely dans le Colorado (Klusman, 2003 a, b, c), Teapot Dome dans le Wyoming et South Liberty au Texas (Klusman, 2005)).

A Rangely, des variations saisonnières des flux gazeux ont été observées. Même en environnement désertique, la photosynthèse induit des changements dans le CO_2 atmosphérique, et il peut y avoir des différences significatives entre le flux d'été et le flux d'hiver. Il apparaît ainsi que la composante biogénique peut masquer la faible signature d'un CO_2 profond dans un système ouvert.
Les concentrations de surface et mesurées à 10 m de profondeur ainsi que les mesures isotopiques ont permis d'estimer un taux de micro-fuites d'approximativement 400 tonnes CH_4/an sur une surface de 78 km².
Une fuite de méthane profond a été donc été clairement identifiée; cependant, il n'est pas confirmé que du CO_2 profond fuit également.
En effet, les taux de fuites estimés de CO_2 profond sont de 170 à 3800 tonnes/an, dont une partie est originaire de l'oxydation du méthane profond provenant du réservoir, et une autre partie est liée à la migration du CO_2 injecté dans le réservoir d'huile dans le cadre de l'EOR. Une ré-estimation a donc réduit le taux de fuite de CO_2 "profond" injecté à 170 tonnes/an dans le champ de Rangely (Klusman, 2003b).
A partir des mesures de flux de CO_2 total dans les échantillons de gaz du sol, il apparaît que moins de 0.01 % du CO_2 stocké dans le réservoir aurait fuit lors des 15 années de l'expérimentation.

6) Utilisation de traceurs (isotopes, SF_6, perfluorocarbones, gaz rares)

Deux typologies de traçage sont généralement distinguées :

- **un traçage artificiel** par ajout d'un traceur (gaz rares, SF_6, perfluorocarbones (PFCs)) dans un puits d'injection, que ce soit dans le cadre de la production d'hydrocarbures ou du stockage du CO_2.

Après injection d'un traceur dans le puits d'injection, la migration du CO_2 d'un puits à l'autre, c'est-à-dire sa distribution latérale, ainsi que la détermination de la connectivité des puits peuvent être suivies via les puits de production.

- un **traçage "naturel" par détermination des compositions isotopiques et des abondances** des traceurs naturellement présents dans les fluides, et notamment associés au CO_2 injecté (isotopes des éléments légers (C, O, H, S, N), gaz rares, isotopes radioactifs comme le tritium, ^{14}C, ^{36}Cl, ^{125}I, ^{129}I, ^{131}I). Ils permettent d'identifier la source des fluides et les mécanismes de migration, d'évaluer les interactions fluides/roches, de quantifier les temps de résidence des fluides en sub-surface. L'avantage du traçage naturel est que les traceurs sont pour la plupart ubiquistes.

Le traçage isotopique du CO_2 est basé sur la distinction d'empreintes géochimiques distinctes entre les fluides injectés et les fluides naturellement présents dans le réservoir.
Cette dichotomie permet de distinguer la migration du CO_2 injecté, de déconvoluer et quantifier les différents processus se déroulant dans le réservoir, comme les phénomènes de mélange de fluides ou encore de précipitation/dissolution.

Par exemple, le $\delta^{13}C(CO_{2g})$ mesuré lors de l'établissement de la ligne de base sur le champ EOR de Weyburn est compris entre -22 et -12 $^{o}/_{oo}$ (VPDB) et le CO_2 injecté a une signature isotopique plus légère ($\delta^{13}C(CO_{2g})$ =-34,5 $^{o}/_{oo}$). Les valeurs mesurés 6 mois après l'injection montrent la contribution d'une source en carbone plus lourde ($\delta^{13}C(CO_{2g})$ compris entre -18 et -13 $^{o}/_{oo}$), ce qui est compatible avec le processus de dissolution, préalablement mis en évidence par d'autres paramètres géochimiques (Emberley et al., 2002).

La limite de détection doit être faible, par exemple, les perfluorocarbones (PFCs) peuvent être détectés à des concentrations de l'ordre de 1 par trillion.
Le traçage des rapports isotopiques s'avère ainsi particulièrement puissant dans la caractérisation de systèmes de sub-surface particulièrement complexes, où des fluides d'origines différentes migrent, se mélangent et interagissent.

A. Choix du traceur, quantité et coûts

Le choix du traceur injecté avec le CO_2 est conditionné par la précision analytique nécessaire. Ainsi, si on veut détecter une augmentation de 1% de CO_2 dans le sol, connaissant les concentrations dans l'atmosphère et les limites de détection des instruments, il est possible de déterminer la quantité de traceurs nécessaire par unité de masse de CO_2 (***Table 1. 2***, Nimz et al., 2004).

De telles considérations impliquent nécessairement un point de vue économique. Par comparaison avec d'autres traceurs (^{14}C, SF_6), les gaz rares ne présentent pas

nécessairement un coût beaucoup plus avantageux. Cependant, dans la perspective de l'injection d'une substance radioactive (^{14}C), l'impact sur le public ne semble pas très favorable. De plus, la décomposition éventuelle des SF_6 à la surface ne semble pas favorable pour assurer un traçage du CO_2 sur le long terme. Les gaz rares présentent en outre l'avantage d'être non toxiques et non radioactifs.

Traceur	Concentration atmosphérique (cm^3/cm^3 air)	Variation minimum détectable	Concentration de traceur requise dans le CO_2 stocké (cm^3/cm^3 CO_2, STP)	Traceur requis pour 10^6 m^3 CO_2 (litres, STP)	Cout du traceur ($US/l)	Cout du tracer/Tonne^3 CO_2 ($US)	Quantité de traceur requise par an (litres, STP)
^3He	7,20E-12	300%	2,17E-09	2,2	$100	$0.40	1532
^{22}Ne	1,70E-06	0,10%	1,68E-07	168	$50	$15,67	118629
^{36}Ar	3,20E-05	0,10%	3,16E-06	3161	$1,000	$5,904	2234515
^{124}Xe	8,70E-11	0,20%	1,75E-11	0,02	$20,000	$0,65	12
^{129}Xe	2,50E-08	0,05%	1,25E-09	1,2	$1,000	$2,33	883
^{136}Xe	9,70E-09	0,10%	8,70E-10	0,9	$300	$0,49	615
SF_6	1,00E-11	1000%	1,00E-08	10	$1	$0,02	7070
^{14}C	1,00E-14	300%	3,00E-12	0,003	$5,000	$0,03	2

Table 1.2 : *Comparaison de traceurs pour la détection de fuites de CO_2 dans le sol. La variation minimum détectable est basée sur des observations naturelles (bruit de fond) et la précision analytique et représente l'écart de rapports isotopiques minimum détectable ou le changement de concentration de SF_6. Les calculs considèrent que le gaz du sol contient 1% de CO_2 naturel. La quantité calculée de traceurs requise dans le CO_2 stocké correspond à la détection d'une contribution additionnelle de 1% de CO_2 fuyant (CO_2 total=2% soit 1% de CO_2 fuyant +1% de CO_2 naturel). D'après Nimz et al. (2004).*

B. Expériences de traçage isotopique du CO_2

Comme à Weyburn, un suivi de la chimie et de l'isotopie des gaz a été réalisé lors d'un test d'injection à Lost Hills par l'**ORNL.** (**O**ak **R**idge **N**ational **L**aboratory) (Cole et al., 2004a, Cole et Phelps, n.d.)
Des mesures régulières de $\delta^{13}C$ (CO_2), $\delta^{13}C$ (CH_4) et $\delta^{13}C$ (C_2-C_6) ont été effectuées sur le champ, avant et après l'injection de CO_2 dans le réservoir.

Les données de $\delta^{13}C$ indiquent un mélange entre le CO_2 du réservoir et le CO_2 injecté dans les premiers mois de l'expérience. Des processus de fractionnements sont invoqués pour expliquer l'évolution de la composition du gaz du réservoir presque un an après l'injection, notamment un partitionnement entre le gaz et l'eau et/ou entre le gaz et les hydrocarbures.

Quelques expériences de monitoring par les gaz rares ont été réalisées sur différents pilotes. Une étude sur le champ de démonstration de Mabee (Texas) où se pratiquent des opérations de récupération assistée depuis les années 70, a démontré la viabilité du monitoring gaz rares (Nimz et al., 2004). Le CO_2 est distribué par des pipelines des gisements de Mc Elmo Dome, de Sheep Mountain, et de Bravo Dome vers les champs permiens du Texas où se déroule la récupération assistée.

Dans ce cas, aucun gaz rare n'a été ajouté au CO_2 injecté, mais la composition particulière du gaz injecté, comportant une importante composante mantellique, et étant proche de celle du Mc Elmo Dome sur le Plateau du Colorado, permet un traçage aisé.

Ainsi, des compositions spécifiques en gaz rares injectées avec le CO_2 peuvent être détectées dans les puits de production. Bien que d'autres sources de fluides soient également présentes en sub-surface, la signature isotopique particulière des gaz rares injectés peut être identifiée, ce qui valide la méthodologie de monitoring choisie pour "suivre" le CO_2.

CHAPITRE II:

OUTILS GEOCHIMIQUES

1) Méthodologie : les gaz rares

1) Historique

Du fait de leur faible abondance et de leur inertie chimique, les gaz rares ont été découverts relativement tardivement dans l'histoire de la chimie. Ainsi, la découverte de l'hélium a eu lieu en 1784 par Cavendish, et a été initialement attribuée à une erreur expérimentale.

Les progrès analytiques constants en spectrométrie de masse expliquent le développement considérable de la géochimie des gaz rares au cours du siècle dernier. Leur inertie chimique est un caractère fondamental qui explique que les gaz rares sont de puissants traceurs pour de nombreuses applications en géosciences : hydrologie, cosmochimie, géologie pétrolière…

Historiquement, les gaz rares ont été utilisés pour comprendre les cinétiques de dégazage du manteau supérieur et l'histoire de l'atmosphère primitive (Ozima et Kudo, 1972; Ozima, 1975; Tolstikhin, 1975; Fisher, 1978; Sarda, 1991; Ozima et Zahnle, 1993)
Bien que les analyses soient relativement plus simples que pour les échantillons de manteau, l'étude de la systématique des gaz rares dans les bassins sédimentaires s'avère relativement récente (Pinti, 1993; Pinti et Marty, 1995; Castro, 1998a et b; Battani, 1999; Dewonck, 2000; Prinzhofer et al., 2000c; Ballentine et al., 2002a; Prinzhofer et Battani, 2003). Le développement croissant des problématiques de stockage renforce depuis quelques années l'intérêt porté pour ces traceurs.

2) Généralités

Les gaz rares constituent le groupe 8 du tableau périodique de Mendeleïev. Leur configuration électronique est stable, du fait du remplissage de la totalité de leur couche électronique externe. Ceci explique qu'ils ne forment pas aisément des liaisons chimiques, et qu'ils sont présents sous forme de composés monoatomiques stables.

L'utilisation des gaz rares comme traceurs des **transferts de fluides** dans la croûte continentale et de leurs **sources** est liée à leurs propriétés uniques.
En effet, leur inertie chimique explique que les gaz rares sont des traceurs géochimiques **conservatifs**. L'hélium constitue une exception, du fait de son échappement continuel de l'atmosphère (Pepin et Porcelli, 2002).
L'inertie chimique des gaz rares explique également leur rareté, ce sont donc des **éléments en trace**. En conséquence, ils ne perturbent pas les systèmes étudiés.

L'extraction continentale et le dégazage du manteau supérieur sont à l'origine de l'individualisation des différents réservoirs terrestres : le manteau supérieur (dégazé par la formation de l'atmosphère et appauvri par la formation de la croûte), le manteau inférieur moins dégazé, la croûte continentale et l'atmosphère.
Les gaz rares peuvent être issus de l'atmosphère, de la croûte continentale et du manteau supérieur. Les compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares sont distinctes dans ces différents réservoirs, ce qui permet d'identifier les sources des gaz rares présents dans un système géologique.
Les compositions isotopiques des gaz rares vont donc être représentatives de la source dont ils sont issus, et, dans des cas de mélange, des contributions relatives des différentes sources impliquées à l'origine du mélange (Ballentine, 1991; Ballentine et al., 1991 ; Ballentine et O'Nions, 1994b; Battani, 1999).

Comme ils peuvent se dissoudre dans une phase gaz, eau, ou huile, ils reflètent également les transferts entre différents fluides crustaux. Dans ce cas, leurs rapports élémentaires sont modifiés par les processus physiques comme la solubilisation ou la diffusion, qui ont opéré pendant leur transfert dans la croûte.

Les gaz rares atmosphériques ont été introduits dans les réservoirs par l'eau de sédimentation, souvent de l'eau de mer, et/ou les eaux souterraines, qui ont été en contact à l'équilibre avec l'atmosphère au niveau de leur zone de recharge (Bosch et Mazor, 1988) ***(Figure 2.1)***.

De plus, il est possible d'identifier dans les fluides crustaux des gaz rares provenant du manteau, par l'intermédiaire des rapports isotopiques de l'hélium et du néon. Ils sont associés au phénomène de fusion partielle du manteau lithosphérique dans les contextes extensifs, et donc dans les zones tectoniquement actives ***(Figure 2.1)***.

Les isotopes radiogéniques sont produits dans la croûte, par décroissance radioactive ***(Figure 2.1)***.
La compréhension de l'origine des gaz rares dans les matériaux terrestres et de leur répartition dans les différents réservoirs s'avère fondamentale pour une utilisation de ces outils en termes de traçage géochimique.

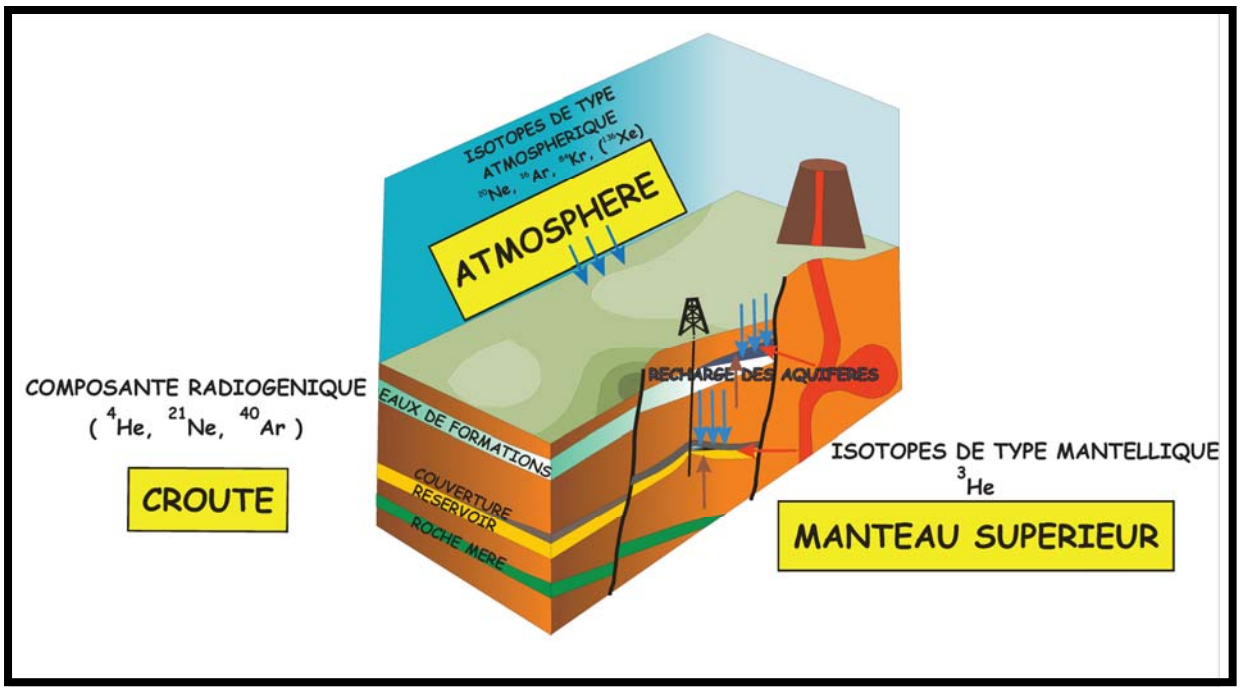


Figure 2.1: *Les trois réservoirs de gaz rares : atmosphère, croûte, manteau supérieur (modifié, d'après Ballentine et O'Nions, 1994b).*

3) Origine des isotopes des gaz rares dans les matériaux terrestres

Certains isotopes sont hérités de la nucléosynthèse, et sont présents dans le système solaire une fois que celui ci a été isolé du reste de la galaxie. Ils ont été piégés au moment de l'accrétion terrestre. Ils sont ainsi dits « **primitifs** », « **primordiaux** » ou « **juvéniles** » (Ozima et Podosek, 2001). C'est le cas de la majorité de ^{3}He, ^{36}Ar et ^{38}Ar. Une composante solaire et une composante planétaire sont classiquement distinguées.

La **composante solaire** dériverait de l'irradiation du corps hôte par le vent solaire au cours de son histoire. Elle possède des caractéristiques isotopiques semblables à celles observées dans le vent solaire.
La **composante planétaire**, particulièrement rencontrée dans les chondrites, présente des enrichissements plus marqués en gaz rares lourds par rapport à la composante solaire. Elle est généralement considérée comme étant l'origine la plus probable des composés volatils terrestres (Pinti, 1993).

Certains isotopes, dits **radiogéniques** et **nucléogéniques** ont été produits par des réactions nucléaires avant ou depuis la phase d'accrétion terrestre.

Une composante **cosmogénique**, due à des réactions nucléaires de spallation dans l'espace avant l'accrétion existe également, mais sur Terre, elle est généralement considérée comme négligeable.

Le mélange des isotopes primitifs et des isotopes radiogéniques produits avant l'accrétion terrestre constitue le **composant initial** de la Terre, présent lors de sa formation. La connaissance de cette composante initiale en gaz rares est une clé pour contraindre les modèles d'évolution de la terre (Ozima et Podosek, 2001).
Au cours de l'histoire de la Terre, la production d'isotopes radiogéniques par décroissance des éléments ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th (^{4}He) et ^{40}K (^{40}Ar) et de radio-nuclides éteints (^{129}I (^{129}Xe), ^{244}Pu ($^{134\text{-}136}Xe$)) a modifiée la composante initiale terrestre.

III) Les mécanismes de production des gaz rares

1) La désintégration radioactive

A. L'Hélium

L'hélium est produit par désintégration radioactive de type α. Une particule α est un noyau ($^{4}He^{2+}$), qui se transforme en ^{4}He par addition de deux électrons.
Les trois principaux isotopes parents sont ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th, qui sont des éléments incompatibles, principalement rencontrés dans la croûte continentale. La production de ^{4}He est directement proportionnelle à la concentration de ces radio-nuclides dans la croûte.
Le nombre d'atomes d'^{4}He produits dans un gramme de roche par an peut être calculé par la formule ***(1)*** (Ballentine et Burnard, 2002b):

$$^{4}He \text{ atomes } g^{-1} \text{ an}^{-1} = (3{,}115.10^{6}+1{,}272.10^{5})\,[U] + 7{,}710.10^{5}\,[Th] \text{ avec [U] et [Th] en ppm} \quad \textbf{(1)}$$

B. L'Argon

De même, ^{40}Ar résulte de la désintégration radioactive de ^{40}K.
^{40}K produit du ^{40}Ca par radioactivité β^- et ^{40}Ar par capture électronique. La constante de désintégration est respectivement $\lambda_\beta = 4{,}962.10^{-10}$ an^{-1} et $\lambda_e = 0{,}581.10^{-10}$ an^{-1} (Steiger et Jäger, 1977).

La vitesse de production de ^{40}Ar, proportionnelle à la concentration de ^{40}K, est donnée par l'expression suivante ***(2)***:

$$^{40}Ar \text{ atomes } g^{-1} \text{ an}^{-1} = 102{,}2\,[K] \text{ avec [K] en ppm} \quad \textbf{(2)}$$

C. Le Krypton et le Xénon

Les isotopes lourds du xénon ($^{(131,\ 132,\ 134,\ 136)}$ Xe) et du krypton ($^{(83,\ 84,\ 86)}$ Kr) sont produits par fission spontanée de ^{238}U.

Des radioactivités éteintes ont également produit certains isotopes du xénon. Ainsi, ^{129}I a produit l'isotope ^{129}Xe par β^- et ^{244}Pu a produit les isotopes $^{(131, 132, 134, 136)}Xe$ par fission spontanée.
Les réactions de désintégration radioactive se produisant dans la croûte sont données ***Table 2.1***.

Nuclide père	Type de décroissance	Production (atome/atome)	Constante de décroisance (a^{-1})	Taux production mole/g.a	Nucléide fils	Période (Ga)
Radio-nucléides						
^{238}U	α	8	$1,55125*10^{-10}$	$5,18*10^{-12}$[U]	^{4}He	4,47
^{238}U	fission	$3,5*10^{-8}$	$1,55125*10^{-10}$	$2,28*10^{-20}$[U]	^{136}Xe	4,47
^{235}U	α	7	$9,4895*10^{-10}$	$2,11*10^{-13}$[U]	^{4}He	0,704
^{232}Th	α	6	$4,9475*10^{-11}$	$1,28*10^{-12}$[Th]	^{4}He	14,01
^{40}K	capture électronique	0,1024	$5,5407*10^{-10}$	$1,73*10^{-16}$[K]	^{40}Ar	1,25
Radio-nucléides éteints						
^{129}I	β	1	$4,63*10^{-8}$	-	^{129}Xe	0,017
^{244}Pu	fission	$7,0*10^{-5}$	$8,45*10^{-9}$	-	^{136}Xe	0,082

Table 2.1: *Principales réactions radiogéniques et les constantes de décroissance associées (Steiger et Jäger, 1977).*

2) Les réactions nucléaires

Les particules α peuvent entrer en collision avec des éléments légers et provoquer des réactions nucléaires. Dans le cas des gaz rares, il existe d'autres types de réactions:

- les réactions de type (α,n), entre une particule α et un noyau stable, ce qui provoque l'éjection d'un neutron
- les réactions de type (n,α), entre un neutron et un noyau stable, suivies de l'expulsion d'une particule α.
-

A. L'Hélium

La production d'^{3}He est dominée par une réaction de type (n,α) à partir de ^{6}Li ***(3)***.

$^{6}Li\ (n,\alpha)^{3}H(\beta^-)^{3}He$ (Morrisson et Pine, 1955)
(3)

D'autres réactions ont également été proposées (Mamyrin et Totstikhin, 1984) ***(4)*** et ***(5)***:

$$^{7}Li\ (\alpha,^{3}H),\ ^{8}Be,\ ^{3}H(\beta^{-})^{3}He$$
(4)
$$^{7}Li\ (\gamma,^{3}H),\ ^{4}He,\ ^{3}H(\beta^{-})^{3}He$$
(5)

Ces réactions sont généralement négligeables car ^{6}Li et ^{7}Li sont très peu abondants.

B. Le Néon

La production des isotopes du néon dans la croûte est presque entièrement liée à des réactions (α,n) et (n,α) sur les noyaux Mg, F et O (Wetherill, 1954). Pour le ^{21}Ne, les principales réactions sont les suivantes ***(6)*** et ***(7)***:

$$^{18}O\ (\alpha,n)^{21}Ne$$
(6)
et $^{24}Mg\ (n,\alpha)^{21}Ne$
(7)

L'oxygène étant un composé majeur dans les silicates, la première réaction produit plus de 99% du ^{21}Ne crustal.
Les premières investigations sur le taux de production du néon ont été formulées par Sharif-Zade et al. (1972), Verchovsky et Shukolyukov (1976), ou encore Rison (1980). Des taux de production empiriques, pour des compositions variables en U et Th, ont été déduits des différentes réactions de production par Hünemohr (1989) et Yatsevich et Honda (1997).

$$^{21}Ne^{*}= \{(1{,}48\ [U]+0{,}186[Th])[O]+(0{,}105[U]+0{,}0179\ [Th])[Mg]\}\times 10^{-22}$$
(8)
($cm^{3}STPg^{-1}a^{-1}$), où [U], [Th] et [Mg] sont en pourcentage pondéral

Le ^{22}Ne nucléogénique est essentiellement (à 98%) produit par la réaction ***(9)***. Celle-ci est généralement négligeable, sauf pour des roches riches en Fluor.

$$^{19}F\ (\alpha,n)^{22}Na(\beta^{+})^{22}Ne$$
(9)

D'autres réactions sont également impliquées dans une moindre mesure, compte tenu de la faible teneur en Mg dans la croûte ***(10)***:

$$^{19}F\ (\alpha,p)^{22}Ne \text{ et } ^{25}Mg(n,\alpha)^{22}Ne$$
(10)

Le taux de production est exprimé ci dessous ***(11)***:

$$^{22}Ne^{*}= \{(3,06\ [U]+0,417\ [Th])[F]+(4,20] + (4,20\ [U]+0,663\ [Th])[Mg]\}\ x10^{-24} \quad \textbf{(11)}$$

(11)

($cm^3STPg^{-1}a^{-1}$), où [U], [Th] [F] et [Mg] sont en pourcentage pondéral

La réaction ***(12)*** aboutit également à la production de ^{20}Ne, mais elle est considérée comme négligeable dans les matériaux terrestres, car ^{17}O y est très peu abondant.

$$^{17}O\ (\alpha,n)^{20}Ne$$
(12)

C. L'Argon

^{38}Ar peut être produit lors de réactions nucléaires, telle que la réaction ***(13)***:

$$^{35}Cl\ (\alpha,p)^{38}Ar$$
(13)

De même, ^{36}Ar serait produit par désintégration β à partir de ^{36}Cl (Hünemohr, 1989; Fontes et al., 1991).
Le taux de production de ^{38}Ar serait de l'ordre de 6 x 10^{-4} atomes $g^{-1}a^{-1}$ (Wetherill, 1954), et le taux de production de ^{36}Ar serait de 1,2 x 10^{-21} $mole.kg^{-1}.a^{-1}$.
Ces valeurs sont toutefois généralement considérées comme négligeables, étant insignifiantes par rapport aux concentrations présentes dans le système terrestre.

Toutefois, des excès de $^{38}Ar/^{22}Ne$ sont corrélés avec le rapport $^{35}Cl/^{19}F$ dans des minéraux riches en U et Th (Hünemohr, 1989; Eikenberg et al., 1993). La relation entre F et Cl permet de calculer un taux de production empirique de ^{38}Ar, dérivé du taux de production de ^{22}Ne.

Cependant, aucune quantification de la production nucléogénique de ^{38}Ar n'est possible, compte tenu de la délicate détermination de la concentration et de la distribution de ^{35}Cl.
De plus, bien que certaines valeurs de $^{38}Ar/^{36}Ar$ dans les gaz naturels présentent des excès par rapport aux rapports de l'air (Ballentine et al., 1991), il n'existe aucune évaluation systématique du taux de production de ^{38}Ar dans la croûte.
Nous considérerons ainsi que les isotopes ^{36}Ar et ^{38}Ar sont d'origine uniquement atmosphérique.

Les principales réactions nucléaires sont résumées ***Table 2.2***:

Cible	Réaction	Produit	Taux de production (mole/g.a)	Réf.
^{6}Li	$(n,\alpha)^{3}He(\beta^{-})$	^{3}He	$(2,69*10^{-4}[U]+6,4*10^{-5}[Th])[Li]*10^{-23}$	[1], [2]
^{17}O	(α,n)	^{20}Ne	$(3,12*10^{-4}[U]+1,7*10^{-4}[Th])*10^{-22}$	[3]
^{18}O	(α,n)	^{21}Ne	$(3,5*10^{-4}[U]+1,62*10^{-3}[Th])*10^{-22}$	[3]
^{24}Mg	(n,α)	^{21}Ne	$(4,82*10^{-5}[U]+2,68*10^{-5}[Th])*10^{-22}$	[3]
^{25}Mg	(n,α)	^{22}Ne	$(1,38*10^{-4}[U]+[Th])*10^{-23}$	[3]
^{19}F	$(n,\alpha)^{22}Na(\beta^{+})$	^{22}Ne	$1,92*10^{-30}[U][F]$	[3]
^{35}Cl	(α,p)	^{38}Ar	-	[4]
^{36}Cl	(β)	^{36}Ar	-	[5]

Table 2.2: *Les principales réactions nucléogéniques et les taux de production associés pour des concentrations élémentaires en ppm. ([1] Morrison et Pine, 1955; [2] Andrews et Kay, 1982; [3] Ballentine et al, 1991; [4] Wetherill, 1954; [5] Fontes et al., 1991).*

D. La production cosmogénique

Lorsque les particules ionisées du rayonnement cosmique, caractérisées par une forte énergie, entrent en collision avec les molécules de l'air (azote, oxygène), il se produit une cascade de réactions de spallation.
Ces réactions sont à l'origine de la production de particules secondaires, comme des pions, des neutrons et des muons, ou encore de nouveaux noyaux, dits cosmogéniques.
^{3}He et ^{21}Ne sont ainsi produits par des réactions de spallation dans la haute atmosphère.
Dans le cas de ^{3}He, les rayons cosmiques interagissent avec l'azote, ce qui engendrerait 10% de ^{3}He atmosphérique (Craig et Poreda, 1986), selon les réactions suivantes ***((14) et (15))***:

$$^{14}N\ (n,^{12}C)^{3}H(\beta^{-})^{3}He$$
(14)
$$^{14}N\ (n,3\alpha)^{3}H\ (\beta^{-})^{3}He \text{ (Libby, 1946)}$$
(15)

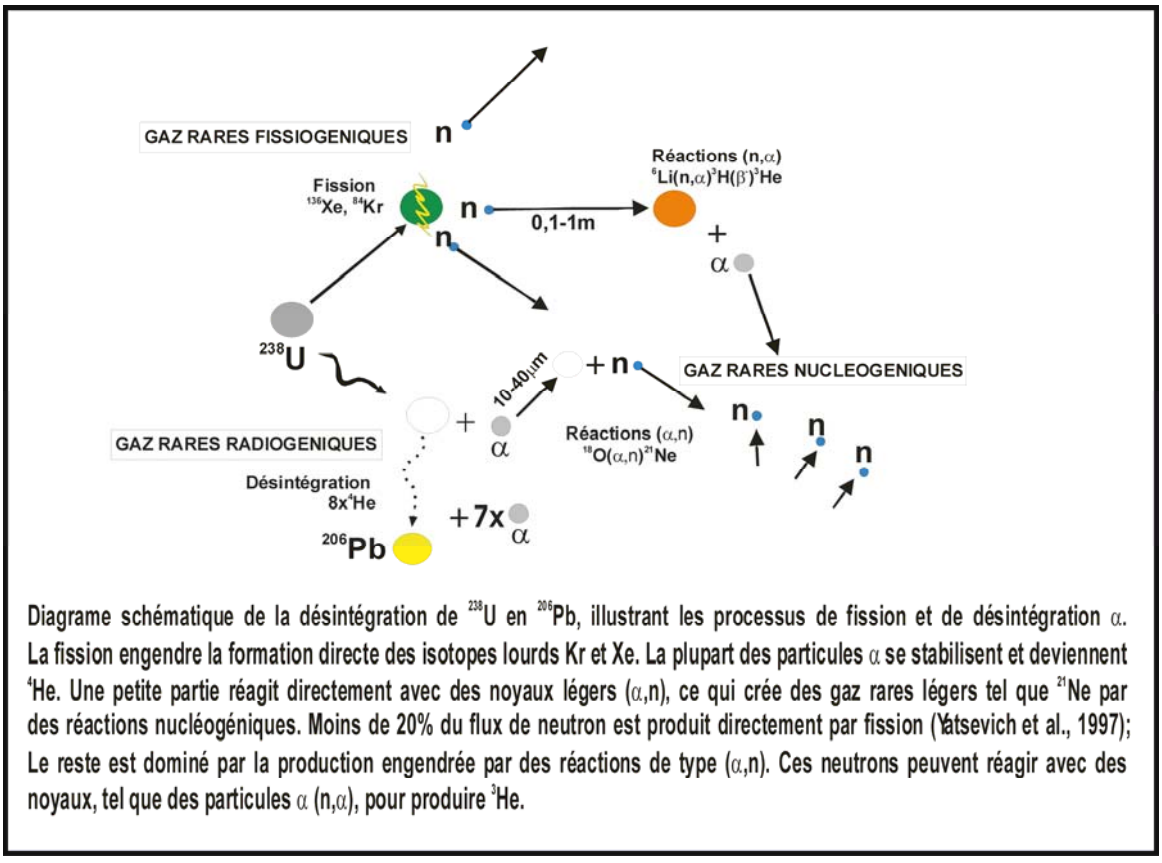
Cependant, l'effet de la production d'^{3}He cosmogénique sur le budget d'^{3}He crustal est difficile à évaluer, compte tenu de la perte rapide d'^{3}He vers l'exosphère. L'accumulation d'^{3}He cosmogénique ne serait toutefois pas un composant crustal majeur.
La production d'hélium cosmogénique dans des basaltes du Haleakala, sur l'île de Maui, a été mise en évidence en 1986 par Kurz (1986).

Marti et Craig (1987) ont ensuite reporté des valeurs de néon cosmogénique dans les laves de Maui. Enfin, des données d'hélium et de néon cosmogéniques présents dans des nodules ultramafiques et dans une quartzite ont été publiées (Staudacher et Allègre, 1991 et 1993), ou dans des basaltes de la Réunion (Sarda et al., 1993). Les isotopes cosmogéniques et leurs cibles sont présentés ***Table 2.3***.

Isotope	Demi-vie	Cible
^{3}He	12,3	O, Mg, Si, Fe (N,O)
^{20}Ne, ^{21}Ne, ^{22}Ne	Stable	Mg, Al, Si, Fe
^{36}Ar, ^{38}Ar	Stable	Fe, Ca, K
^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr, ^{83}Kr	Stable	Rb, Sr, Zr
$^{124-132}$Xe	Stable	Te, Ba, La, Ce, I

Table 2.3 : *Les isotopes cosmogéniques et leurs cibles (Lal, 1988).*

Pour synthèse, une illustration des principales réactions nucléaires de production des gaz rares est donnée ***Figure 2.2***.



Diagrame schématique de la désintégration de ^{238}U en ^{206}Pb, illustrant les processus de fission et de désintégration α. La fission engendre la formation directe des isotopes lourds Kr et Xe. La plupart des particules α se stabilisent et deviennent ^{4}He. Une petite partie réagit directement avec des noyaux légers (α,n), ce qui crée des gaz rares légers tel que ^{21}Ne par des réactions nucléogéniques. Moins de 20% du flux de neutron est produit directement par fission (Yatsevich et al., 1997); Le reste est dominé par la production engendrée par des réactions de type (α,n). Ces neutrons peuvent réagir avec des noyaux, tel que des particules α (n,α), pour produire ^{3}He.

Figure 2.2: *Les principales réactions nucléaires de production des gaz rares (D'après Ballentine et Burnard, 2002b).*

IV) Les réservoirs

Les gaz rares sont présents dans trois grands réservoirs terrestres : l'atmosphère le manteau et la croûte, qui se sont individualisés au cours de la différentiation terrestre. La composition isotopique et élémentaire de ces trois réservoirs est bien connue et résulte du dégazage mantellique et de la distribution des radio-isotopes.

1) L'atmosphère

Le réservoir atmosphérique est constitué d'un mélange de gaz rares primordiaux et radiogéniques, résultant du dégazage de la croûte et du manteau supérieur. La composition de l'atmosphère est bien connue et est donnée ***Table 2.4***. La composition atmosphérique est le standard majeur de la géochimie des gaz rares
Les gaz rares sont présents sous forme de traces dans l'atmosphère, à l'exception de l'argon (0,934%).

A. L'hélium

Le rapport $^{3}He/^{4}He$ atmosphérique est de $1{,}384.10^{-6}$ (Mamyrin et Tolstikhin, 1984), et est nommé Ra. Il est utilisé pour normaliser les rapports $^{3}He/^{4}He$ mesurés dans les échantillons; les résultats analytiques sont ainsi exprimés sous la forme R/Ra. L'inventaire de l'hélium dans l'atmosphère résulte du dégazage du manteau supérieur (R/Ra=8) et de la croûte (R/Ra=0,02) et reflète également la production par les réactions de spallation dans la haute atmosphère (^{3}He cosmogénique).
Par opposition aux autres gaz rares, l'hélium n'est pas retenu par le champ gravitationnel terrestre, et s'échappe continuellement dans l'exosphère, ce qui explique qu'il est présent en très faible quantité dans l'atmosphère (5,24 ppm).

La durée de vie des isotopes de l'hélium dans l'atmosphère est donc relativement courte à l'échelle des temps géologiques, de l'ordre de 1 Ma pour ^{4}He et 0,5 Ma pour l'hélium-3, plus léger (Allègre et al., 1986/1987). Le rapport $^{3}He/^{4}He$ a donc probablement pu évoluer au cours des temps géologiques, ce fait n'étant toutefois pas clairement prouvé.

La faible teneur en hélium de l'atmosphère a une portée considérable en géochimie des gaz rares. En effet, dans le cas de cet élément, le réservoir en gaz rares atmosphérique ne masque pas les gaz rares issus de réservoirs géochimiques plus profonds. La caractérisation des compositions isotopiques et élémentaires en gaz rares de la croûte, du manteau supérieur, du manteau inférieur s'est donc trouvée facilitée du fait de l'absence de contamination par le réservoir atmosphérique.

B. Le néon

Les rapports isotopiques en néon dans l'atmosphère sont respectivement de 9,8 et de 0,0290 pour les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ et $^{21}Ne/^{22}Ne$ (Eberhardt et al., 1965). Elles différent des valeurs représentatives du manteau, typiquement de l'ordre de 13 (12,5) et 0,065 pour le manteau supérieur.

C. L'argon

Le risque majeur de contamination atmosphérique lors de l'échantillonnage et de l'analyse est lié à la forte teneur en argon dans l'atmosphère (1%) par rapport aux autres gaz rares.
L'argon-40 (99,6 % de l'argon total) est assez abondant car il est produit par désintégration radioactive de ^{40}K. C'est d'ailleurs cet argument géochimique qui a permis à Von Weizsäcker, en 1937, de prédire l'existence de l'isotope 40 du potassium, inconnu à l'époque, et de prédire que ce dernier est radioactif.
De plus, une nouvelle radioactivité, inconnue à l'époque, la capture électronique a pu être prédite. Cette découverte est à la base de la méthode de datation K-Ar, méthode la plus utilisée pour dater les roches.
Les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{38}Ar/^{36}Ar$ sont de 295,5 et de 0,1880, respectivement. Le rapport $^{38}Ar/^{36}Ar$ est considéré comme étant identique à celui du manteau, car aucune réaction nucléaire ne peut induire des modifications de celui-ci.
La composante atmosphérique est injectée dans les aquifères à la recharge, suivant les lois de solubilité, en fonction des conditions physiques (T, salinité de la phase liquide) (Pinti, 1993).

Isotope	Abondance relative	Abondance en pourcentage molaire
^{3}He	(1,399±0,013)*10^{-6}	0,00014
^{4}He	≡1	100
^{20}Ne	9,80±0,08	90,5
^{21}Ne	0,0290±0,003	0,268
^{22}Ne	≡1	9,23
^{36}Ar	≡1	0,3364
^{38}Ar	0,1880±0,0004	0,0632
^{40}Ar	295,5±0,5	99,6
^{78}Kr	0,6087±0,020	0.3469
^{80}Kr	3,9599±0,020	2,2571
^{82}Kr	20,217±0,004	11,523
^{83}Kr	20,136±0,021	11,477
^{84}Kr	≡100	57
^{86}Kr	30,524±0,025	17,398
^{124}Xe	2,337±0,008	0,0951
^{126}Xe	2,180±0,011	0,0887
^{128}Xe	47,15±0,07	1,919
^{129}Xe	649,6±0,9	26,44
^{130}Xe	≡100	4,07
^{131}Xe	521,3±0,8	21,22
^{132}Xe	660,7±0,5	26,89
^{134}Xe	256,3±0,4	10,43
^{136}Xe	217,6±0,3	8,857

Table 2.4 : *La composition en gaz rares atmosphériques (Porcelli et al., 2002).*

2) La croûte

L'enrichissement en éléments incompatibles (U, Th, K) de la croûte lors de son extraction aux dépends du manteau appauvri explique la présence de ^{4}He et de ^{40}Ar, produits par désintégration radioactive, et de ^{21}Ne nucléogénique. La croûte est donc fortement enrichie en ^{4}He, ^{40}Ar et ^{21}Ne par rapport aux valeurs atmosphériques.
La répartition hétérogène de ces radio-éléments dans le réservoir crustal explique la variabilité de l'inventaire en gaz rares.

A. L'hélium

Le rapport isotopique de l'hélium dans la croûte continentale est de l'ordre de $1{,}3.10^{-8}$ (Gerling et al., 1971). Les rapports normalisés par rapport à l'air (R/Ra) seront ainsi compris entre 0,01 et 0,05 (Ozima et Podosek, 2001).
Les granites ont été particulièrement étudiés, car ils permettent théoriquement de s'affranchir des influences mantelliques et cosmogéniques. L'effet de la répartition hétérogène des radioéléments semble avoir peu d'influence sur le rapport $^{3}He/^{4}He$ dans la plupart des systèmes.
Il existe cependant des évidences de fractionnement du rapport $^{3}He/^{4}He$ dans les uraninites du granite de Carnmenellis. Les rapports sont dans ce cas plus faibles par rapport à la valeur moyenne crustale, ce qui s'expliquerait par une libération préférentielle de ^{3}He dans le fluide environnant, c'est-à-dire hors du réseau cristallin.
Cependant, cette diminution du rapport $^{3}He/^{4}He$, de l'ordre d'un facteur 10 diminue à un facteur 3 quand les auteurs considèrent l'hétérogénéité des radioéléments (Martel et al., 1990).
De plus, la présence de lithium dans la croûte peut augmenter les rapports R/Ra par production de ^{3}He nucléogénique (Aldrich et Nier, 1948).

B. Le néon

Kennedy et al. (1990) ont montré que les isotopes du néon dans des gaz naturels provenant de sites nord-américains et canadiens définissent une source crustale avec $^{21}Ne/^{22}Ne=0{,}469\pm0{,}006$, ce qui correspond à un rapport O/F=113.Ceci est une valeur plus faible que la valeur de $^{21}Ne/^{22}Ne$ obtenue pour une croûte moyenne avec un rapport O/F moyen de 752 ou encore pour un craton cristallin, avec un rapport O/F de 1140, soit respectivement $^{21}Ne/^{22}Ne=3{,}52$ et 5,18.

Ces auteurs ont donc conclu que le rapport O/F obtenu reflétait davantage le rapport O/F de l'environnement minéral considéré dans lequel l'uranium et le thorium sont situés, plutôt qu'une valeur crustale moyenne. En d'autres termes, le rapport O/F moyen dans la croûte ne serait donc pas représentatif du rapport dans les phases minérales où le néon est produit.
L'origine de tels rapports O/F inhabituels serait attribuée à la présence de micas ou encore d'amphiboles, qui ont un rapport O/F relativement faible.
U et Th sont également distribués dans des minéraux accessoires (apatite, fluorite, monazite..), susceptibles de produire du néon nucléogénique.
Les valeurs crustales de néon, très homogènes dans ces minéraux accessoires présentant un rapport O/F anormal, renforcent le fait que ces minéraux, très communs dans la croûte, soient les principaux producteurs de néon nucléogénique.

Les rapports $^{4}He/^{21}Ne^{*}$ mesurés dans les gaz naturels et dans d'autres fluides crustaux montrent un fractionnement élémentaire significatif par rapport aux valeurs théoriques de production ($2{,}02\text{-}2{,}64.10^{7}$) (Ballentine et al., 1991).

Le fractionnement se déroule dans ce cas lors de l'expulsion des gaz rares du réseau cristallin, suite à des effets de transport tel que la diffusion ou encore un fractionnement à l'équilibre entre les phases eau/huile/gaz.
Bien que ces processus aient des effets limités sur les rapports isotopiques, ils constituent un facteur limitant dans la comparaison des rapports élémentaires.
En effet, dans un premier temps, les auteurs avaient considéré qu'il existait un bon accord entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques de production, soient des valeurs mesurées de $9{,}96 \times 10^6$ (Rison, 1980), ou encore de $1{,}20 \times 10^7$ (Leya et Wieler, 1999).

C. L'argon

Dans les fluides crustaux, un excès d'argon radiogénique ($^{40}Ar^*$) caractérise une contribution d'argon crustal.

Le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ peut ainsi varier considérablement par rapport à la valeur atmosphérique de 295,5. Le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ peut atteindre jusqu'à 37500 (Gilfillan, 2006).
Ce rapport dépend de la lithologie. Par exemple, les gneiss ont un rapport moyen de 10900, supérieur à celui des amphiboles (Drescher et al., 1998).

Le rapport $^4He/^{40}Ar^*$ de la croûte, déterminé par le rapport (U+Th/K) peut être exprimé par l'équation suivante ***(16)***:

$$^4He/^{40}Ar^* = \{(3.115*10^6+1.272*10^5)[U]+7.710*10^5[Th]\}/102.2[K]$$

(16)
(Ballentine et Burnard, 2002b)

Dans la croûte inférieure, moyenne et supérieure, les rapports $^4He/^{40}Ar^*$ sont respectivement de 3.09, 5,79 et 6,0. Le rapport de production moyen est de 5,7. Ce rapport est en outre sensible à la libération thermique des isotopes de leurs sites minéralogiques respectifs.

Concernant les gaz rares lourds, du krypton et du xénon fissiogéniques peuvent être mis en évidence dans des régions riches en U (Drescher et al., 1998).

3) Le manteau

La compréhension des hétérogénéités chimiques du manteau terrestre et de l'origine de l'atmosphère peut s'appréhender par l'étude de matériaux dérivés du manteau qui ont piégé des gaz rares, tels que les roches et les gaz volcaniques, les xénolithes du manteau et les diamants.

Parmi eux, les roches volcaniques sous-marines sont particulièrement attractives, car elles présentent de relativement fortes concentrations en gaz rares mantelliques piégés et sont potentiellement exemptes du problème de contamination atmosphérique, par opposition aux épanchements volcaniques continentaux.
L'exemple de la *popping rock 2ΠD43* *est historiquement célèbre (Staudacher et al., 1989; Sarda et Graham, 1990; Javoy et Pineau, 1991 ; Moreira et al., 1998, Burnard, 1999; Raquin et al., 2008).
Ces volcanites sont ainsi le miroir du processus de dégazage à l'origine de la formation de l'atmosphère, car elles présentent de fortes anomalies isotopiques par rapport aux valeurs rencontrées dans l'atmosphère.

A. L'hélium

Le rapport isotopique de l'hélium ($^4He/^3He$) est homogène dans les MORB (Mid-Ocean Ridge Basalts), avec un rapport moyen de 90000±10000 (R/Ra=8±1).
Par opposition, le rapport $^4He/^3He$ des OIB (Ocean Islands Basalts) varie de 16800 en Islande (R/Ra=42,9) à plus de 160000 (R/Ra=4) dans l'île Sao Miguel aux Açores. Les faibles rapports $^4He/^3He$ observés refléteraient un faible contenu en $(U+Th)/^3He$ dans la source des basaltes.
Cette dichotomie serait le reflet de différents degrés de dégazage dans le manteau. Les MORB auraient pour source le manteau supérieur, fortement dégazé. La source des OIB, probablement le manteau inférieur, constituerait en revanche un réservoir mantellique non dégazé (O'Nions et Oxburgh, 1983; Allègre et al., 1983; Kaneoka et Takaoka, 1985; Staudacher et al., 1989; Farley et al., 1992; Hanan et Graham ; 1996).
La nature du type de convection du manteau est depuis longtemps un sujet de débat et l'existence de deux niveaux de convection séparés dans le manteau terrestre a été remis en cause (Anderson, 1998; Albarède, 2005; Castro et al., 2005).
Récemment, Albarède (2008) a par exemple proposé que l'hélium et le néon primordiaux trouvés dans certaines laves basaltiques ne résident pas dans leurs réservoirs d'origine, mais ont migré dans des roches réfractaires à la fusion.

B. Le néon

Sarda et al. (1988) ont montré que les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ du manteau supérieur (13,8) différaient du ratio atmosphérique (9,8). Il en de même pour le rapport $^{21}Ne/^{22}Ne$ (0,07 pour le manteau supérieur et 0,0390 pour l'atmosphère).
Dans un diagramme, tous les échantillons de MORB sont sur une ligne droite révélant un mélange entre le réservoir des MORB et l'air.
Honda et al. (1991) ont trouvé des valeurs de l'ordre de 11,4 pour les verres du Loihi Seamount, et il apparaît que les valeurs mesurées soient plutôt de l'ordre de 12,5 (Niedermann et al., 1997; Moreira et al., 1998). Les enrichissements en ^{21}Ne sont attribués à sa production par les réactions nucléaires (Marty et al., 2005.).

* Popping rock 2ΠD43 : échantillon de MORB prélevé dans l'Atlantique Nord (13°46'N), à une profondeur de 3500 mètres.

L'explication de l'anomalie de $^{20}Ne/^{22}Ne$ est sujette à de nombreuses polémiques. Trieloff et al. (2000) ont suggéré qu'elle correspondrait à la présence de Ne-B. Cette composante est un mélange entre des particules solaires (SEP: Solar Energetic Particles) et du néon provenant du vent solaire, trouvé dans des météorites irradiées par des atomes solaires (Wieler, 2002). Le mélange de ces deux composants est rencontré dans des proportions relativement uniformes et correspond à un rapport $^{20}Ne/^{22}Ne=12,5 \pm 0,04$.
Du fait de la potentielle présence de néon atmosphérique dans tous les basaltes, Ballentine et al. (2001b) ont argumenté le fait que le néon piégé serait à l'origine d'une composante de type solaire dans le manteau, de rapport $^{20}Ne/^{22}Ne=13,8$.
Plus récemment, Ballentine et al. (2005), ont montré que les gaz naturels du Bravo Dome, riches en CO_2 magmatique, peuvent être utilisés pour résoudre une valeur isotopique du néon du manteau convectif de type Ne-B.
Pour ces auteurs, l'implication de ces données serait fondamental Cette hétérogénéité des rapports isotopiques du néon dans les différentes sources mantelliques pourrait suggérer une révision des modèles impliquant que la source des OIB « apporterait» les gaz rares trouvés dans le manteau convectif.

C. L'argon

De plus, la perte de la plupart de l'argon-36 primordial vers l'atmosphère et la production radiogénique d'argon-40 expliquent les forts rapports de $^{40}Ar/^{36}Ar$ rencontrés dans le manteau supérieur.
Les expérimentations de Moreira et al. (1998) sur les isotopes du néon, de l'argon et du xénon, effectuées sur la popping rock montrent que le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ limite serait de 44000. De même, le rapport $^{129}Xe/^{130}Xe$ limite serait inférieur à 8,2.

Certains auteurs ont également mis en évidence des anomalies du rapport $^{36}Ar/^{38}Ar$ par rapport à l'air (Valbracht et al., 1997; Niedermann et al., 1997). Pepin (1998) plaide ainsi pour l'existence d'une composante en argon solaire dans le manteau terrestre.
Enfin, la présence d'un excès de ^{129}Xe dans le manteau, produit par la radioactivité éteinte de ^{129}I, implique que le dégazage du manteau a eu lieu très tôt (< 170 Ma) dans l'histoire de la Terre (Porcelli et Wasserburg, 1995).

4) Le SCLM

Le manteau lithosphérique sub-continental (SLCM) est un réservoir terrestre particulier en termes de convection mantellique et de géochimie (Gautheron et al., 2005).
Bien qu'il constitue une portion significative du manteau supérieur, sa signature géochimique et son évolution reste peu contrainte. Isolé du manteau convectif, il devrait avoir une signature isotopique unique en éléments majeurs et en éléments traces.

La connaissance du SLCM provient de l'analyse de xénolithes ultramafiques, provenant par exemple des provinces volcaniques européennes, comme le Massif Central (Gautheron et al. 2005). Malheureusement, le problème de contamination atmosphérique est récurrent.
La percolation de fluides et/ou de mélanges silicatés provenant de l'asthénosphère ou de la déshydratation du slab lors de subduction passées aurait enrichi le manteau lithosphérique. Il ne serait donc pas appauvri, bien que les compositions isotopiques et élémentaires ne soient pas bien contraintes. La ré-introduction de ces fluides dans le manteau inférieur pourrait contribuer à expliquer les signatures mantelliques caractéristiques dans les OIB (Gautheron et Moreira, 2002).

A. L'hélium

Le rapport isotopique de l'hélium est plus radiogénique que celui des MORB (Porcelli et al., 1992, 1987, 1986; Dunaï et Baur, 1995; Reid et Graham, 1996; Matsumoto et al., 1998, 2000; Dunaï et Porcelli, 2002; Gautheron et Moreira, 2002); l'origine de cet hélium radiogénique étant toujours débattu.
Cette caractéristique peut en effet être intrinsèque au SCLM ou être attribuée à une plume mantellique de faible rapport $^{3}He/^{4}He$ s'additionnant aux sédiments d'une source mantellique de type MORB.

B. Le néon et l'argon

Les compositions isotopiques en argon et en néon sont moins connues. Des études mettent toutefois en évidence de petites anomalies par rapport aux valeurs atmosphériques (Matsumoto et al., 1998; Barford et al., 1999), expliquées par une contamination atmosphérique ou le recyclage d'un composant atmosphérique dans le manteau lithosphérique, qui pourrait potentiellement stocker cette composante (Matsumoto et al., 2000).
Ceci aurait en outre un impact considérable sur les inventaires en gaz rares, le SCLM pouvant être recyclé dans le manteau convectif (Seber et al., 1996).

Les apports récents de Gilfillian (2006) sur les puits de CO_2 mantellique du Plateau du Colorado sont particulièrement prometteurs. Ils ouvrent en effet des perspectives sur l'identification et la caractérisation d'une composante mantellique de type SCLM dans les gaz naturels, notamment à Sheep Mountain.

5) Conclusions

Les rapports isotopiques des gaz rares dans les différents réservoirs terrestres sont donnés ***Table 2.5***.

Réservoirs	$^{3}He/^{4}He$	$^{20}Ne/^{22}Ne$	$^{21}Ne/^{22}Ne$	$^{38}Ar/^{36}Ar$	$^{40}Ar/^{36}Ar$	$^{40}Ar^{*}/^{4}He$	Xe
Atmosphère	1	9,8	0,0290	0,188	295,5	-	Xe atmosphérique
Croûte	0,01-0,05	0,3	0,47	0,188	>295,5-37,500	0,2	Xe fissiogénique
Manteau -supérieur	7-9	12,5	0,0697	0,188	>40000	0,5	Excès de ^{129}Xe
-inférieur	9-32			-	3,000-12,000	-	Excès de ^{129}Xe
Sub-continental	5-7	11,8	0,0578	-	-	-	-

Table 2.5 : *Caractéristiques des différents réservoirs de gaz rares. (Ballentine et al., 1991 ; Drescher et al., 1998, Burnard et al., 1997, Moreira et al., 1998, Battani et al., 1999, Dunai et Porcelli, 2002 Gautheron et al., 2005).*

V) Transport et solubilisation des gaz rares dans les fluides crustaux

1) Transport des gaz rares dans les fluides crustaux

Les gaz rares, présents en très faibles concentrations dans les matériaux terrestres sont nécessairement transportés via un vecteur de transport, eau ou gaz, depuis leur source vers leur réservoir.

Dans les bassins sédimentaires, **l'eau** apparaît comme le vecteur de transport principal des gaz rares, du fait de son ubiquité. Ce fait est d'une importance capitale en exploration pétrolière. En effet, les travaux de Toth (1980) et England et al. (1987) proposent que l'eau soit le principal agent de transport des hydrocarbures (gaz et huile) dans les bassins sédimentaires. Les gaz rares sont donc de puissants traceurs de la migration et de l'accumulation des hydrocarbures (Prinzhofer et Battani, 2003).

Pour une contribution en gaz rare d'origine mantellique, une phase gazeuse, le CO_2 est proposé comme vecteur de transport (Torgersen, 1993 ; Ballentine et al., 1996). Ceci confirme en outre la forte potentialité des gaz rares dans les problématiques de traçage des sites de stockage. Par ailleurs, Ballentine a identifié une phase gaz constitué d'azote comme étant le vecteur principal de transport dans le bassin Hugoton Panhandle (Ballentine et Sherwood Lollar 2002c).

Le transport diphasique (gaz eau) ou tri-phasique (gaz-eau-huile) va modifier les abondances relatives des différents gaz rares en fonction du partage des gaz rares antre les différentes phases. Ce partage est fonction des solubilités relatives des gaz rares vis-à-vis du (des) fluide(s) vecteur(s). Les mouvements des gaz rares dans la croûte sont donc pleinement contrôlés par leurs coefficients de solubilité.

2) Solubilisation des gaz rares dans l'eau et les hydrocarbures

La solubilité des gaz en dessous de 100°C, et à pression atmosphérique est décrite par la loi de Henry, pour des solutions très diluées, selon l'équation suivante ***(17)***:

$$f_{i,(g)}=K_h X_{i(aq)} \quad \textit{(17)}$$

fi,(g)= fugacité de l'espèce i dans la phase gazeuse g
Kh=constante de Henry
Xi(aq)=fraction molaire de i dans la phase aqueuse.

A basse pression, la fugacité est proche de la pression partielle, car le coefficient de fugacité est proche de 1. La loi de Henry s'écrit ainsi ***(18)***:

$$P_{i,(g)}=K_h X_{i(aq)} \quad \textit{(18)}$$

La solubilité est définie par :

$$Si=1/Kh\ (atm^{-1}) \quad \textit{(19)}$$

En utilisant les coefficients de Henry des gaz rares entre le gaz et l'eau, il est possible de tracer les courbes de solubilité des gaz rares dans l'eau en fonction de la température, de la pression, de la salinité (Crovetto et al., 1982; Smith, 1985).

Kharaka et Specht (1988) ont fait le même type de calcul pour le fractionnement des gaz rares entre le gaz et l'huile. Deux types d'huile ont été choisis, une légère (34 API) et une lourde (25 API). Les différentes courbes sont présentées ***Figure 2.3***.

Il apparaît que les gaz rares lourds sont plus solubles que les gaz rares légers, que ce soit pour l'eau ou pour l'huile.
De plus, ils sont toujours plus solubles dans l'huile que dans l'eau, quel que soit la nature de l'huile considérée.
Le néon est moins soluble que l'hélium dans les huiles lourdes, mais il est plus soluble dans les huiles légères, pour les gammes de température entre 290 et 360 K. Il est toutefois plus soluble dans l'eau que l'hélium pour les températures supérieures à 350 K.

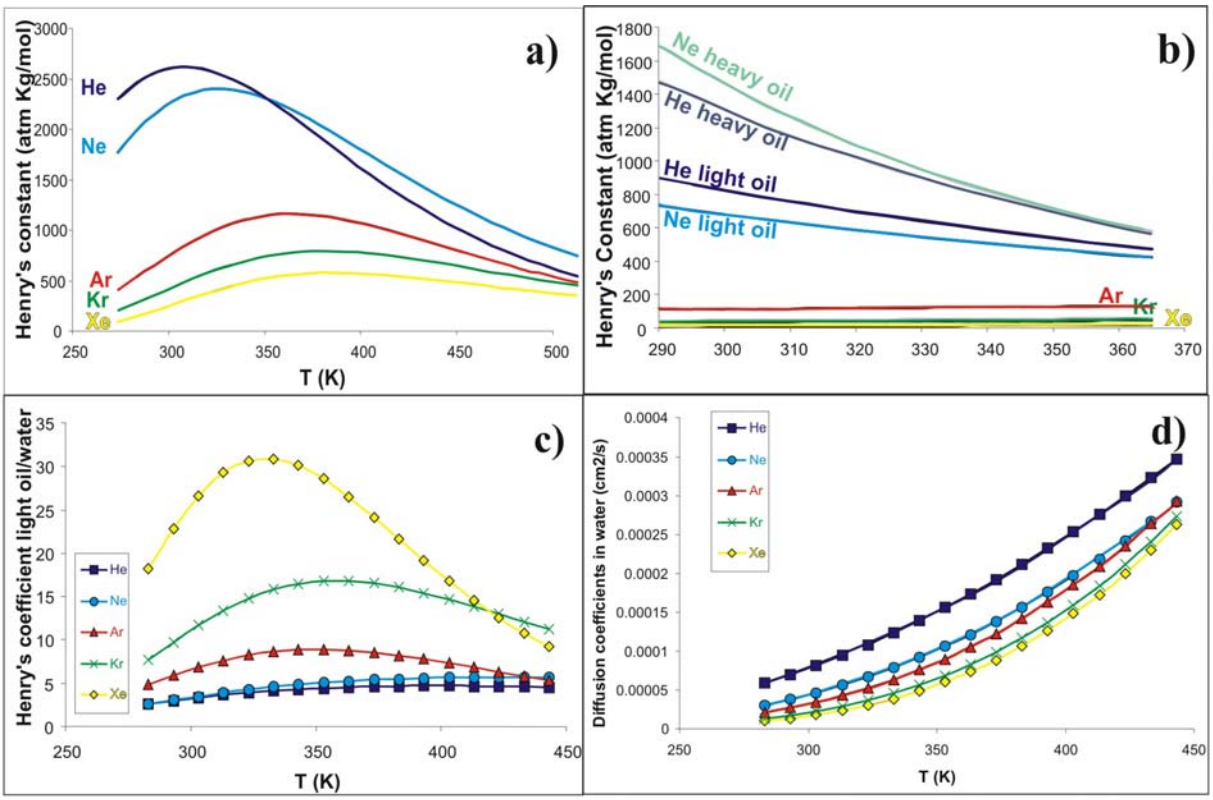


Figure 2.3 : *Constantes de Henry des différents gaz rares en fonction de la température, dans le cas d'une eau douce, d'une huile lourde et d'une huile légère.*

a): Constantes de Henry entre le gaz et l'eau douce des gaz rares en fonction de la temperature d'équilibre.
b): Constantes de Henry entre le gaz et deux types d'huile (1 à 25°API, l'autre à 34° API en fonction de la température d'équilibre (Kharaka et Specht, 1988)).
c): Constantes de Henry entre l'eau et deux types d'huile (1 à 25°API, l'autre à 34° API en fonction de la température d'équilibre (Kharaka et Specht, 1988)).
d): Coefficients de diffusion des gaz rares dans l'eau en fonction de la température (Jähne et al., 1987).

VI) Les isotopes du carbone

Les progrès expérimentaux et théoriques réalisés depuis une dizaine d'année ont permis la mise au point de méthodologies performantes pour la caractérisation des hydrocarbures gazeux. Il est ainsi désormais possible de déterminer la composition isotopique de l'ensemble des fractions ($\delta^{13}(C_1\text{-}C_4)$ et CO_2).

La composition isotopique des gaz ($\delta^{13}C$) donne des indications en termes d'origine du gaz (origine thermique ou bactérienne) (Prinzhofer et Battani, 2003). Un fractionnement isotopique lié à la diffusion a également été mis en évidence expérimentalement, et ce pour le méthane (Pernaton, 1998), et pour le CO_2 (Kara, 2004).

Ces expériences ont été confortées par l'étude de cas géologiques (Prinzhofer et Battani, 2003) et ont permis une évaluation plus précise des directions et des distances de migration secondaires et de *dysmigration*[*] des hydrocarbures dans de nombreux bassins sédimentaires.

1) Les isotopes du carbone: des outils classiques en exploration pétrolière

Les analyses moléculaires, compositionnelles et isotopiques des gaz naturels sont des outils utilisés classiquement en géochimie pétrolière. Ils apportent des informations sur les hydrocarbures liquides qui peuvent lui être associé, ou sur le gaz lui-même.

Les isotopes du carbone sont largement utilisés pour comprendre l'origine des hydrocarbures et les phénomènes post-génétiques qui peuvent les affecter. Nous détaillerons ici les quelques informations majeures qui peuvent être apportées par les analyses du carbone dans le cadre de l'étude des gaz naturels en tant que telle.

A. Préambule

Le gaz naturel contient principalement du méthane. D'autres constituants peuvent être :

- les hydrocarbures légers (éthane (C_2H_6), propane (C_3H_8) et butane(C_4H_{10}))
- les hydrocarbures lourds dissous dans le gaz (C_5+)
- pour les gaz non hydrocarbures: le CO_2, l'azote, l'hydrogène, l'argon, le sulfure d'hydrogène, les gaz rares

Il est possible d'analyser la composition isotopique ($\delta^{13}C$) des espèces carbonées contenues dans les gaz naturels par GC-C-IRMS.

B. Les isotopes stables

Le rapport d'abondance isotopique est défini par le rapport R, qui correspond au rapport entre l'isotope le moins abondant sur l'isotope le plus abondant. Dans le cas du carbone, on a ***(20)***:

$$R=^{13}C/^{12}C \qquad \textbf{(20)}$$

[*] Dysmigration, ou migration tertiaire : fuite de fluides, qui, à partir d'un piège où ils se sont accumulés et concentrés, se déplacent vers la surface ou vers un réservoir intermédiaire. Terme employé par les pétroliers. D'après Biju-Duval (1999).

Compte tenu des faibles variations isotopiques naturelles en carbone, R est généralement exprimé à l'aide de l'unité δ, exprimée en ‰, définie comme suit ***(21)***:

$$\delta^{13}C = \frac{R_{échantillon} - R_{PDB}}{R_{PDB}} \times 1000(°/\circ\circ)$$

(21)

Le standard international communément utilisé est le PDB (Pee Dee Belemnite, Formation Pee-Dee en Caroline du sud).

C. Utilisation des isotopes stables en géologie pétrolière

i. Les phénomènes génétiques

✓ L'origine du gaz

Le principal processus de formation des hydrocarbures liquides et des gisements de gaz naturels est la dégradation thermique de la matière organique, sous l'effet de l'enfouissement des sédiments, la température et la pression augmentant considérablement.
Un autre processus invoqué est la genèse de méthane par méthanogenèse bactérienne, à faible profondeur.
En outre, d'autres processus de genèse non conventionnelle de méthane, via des processus inorganiques marginaux ont été documentés dans la littérature (Charlou et Donval, 1993; Charlou et al., 1998; Guo et al., 1997; Wang et al., 1997; Szatmari, 1989).
Par exemple, les processus de type Ficher-Tropsch (Szatmari, 1989) peuvent également produire des hydrocarbures à partir du monoxyde ou du dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux, catalysés par du fer mantellique ou de l'oxyde de fer.

La caractérisation génétique de l'origine bactérienne ou thermogénique des gaz a été très investiguée, par le biais d'expérimentations et d'études de cas sur des bassins sédimentaires (Bernard et al., 1977; Stahl, 1977; Schoell, 1980 et 1983a et b; Ricchiuto et Schoell, 1988; Faber et al., 1992; Prinzhofer et Battani, 2003).

Une composition isotopique en $\delta^{13}C$ dite « légère », c'est-à-dire appauvri en ^{13}C est caractéristique des gaz de type bactérien. Ce méthane est caractérisé par un $\delta^{13}C$ inférieur à -50 deltas (Whiticar et al., 1986).
Par opposition, une composition isotopique dite « lourde » permet l'identification de gaz thermogénique. Le craquage thermique induisant un fractionnement plus faible, les gaz formés par craquage thermique auront donc un rapport isotopique plus proche de celui de la matière organique.

En outre, le craquage thermique de la matière organique engendre du méthane, de l'éthane, du propane et du butane. Ils sont présents à des concentrations bien supérieures à celles observées dans les gaz bactériens.
La distinction entre ces deux sources peut se faire aisément à l'aide du diagramme de Bernard (Bernard et al., 1977), qui se base sur la sécheresse du gaz -c'est à dire la concentration en méthane par rapport à la concentration en hydrocarbures plus lourd-, et sur le rapport isotopique du méthane ***(Figure 2.4)***.
Un gaz est dit sec lorsqu'il contient peu ou pas d'hydrocarbures plus lourds que le méthane.
D'autres processus, de type post-génétique, expliquent que la composition isotopique et chimique de certains gaz peut se trouver entre ces deux zones de genèse. D'autres diagrammes, de type C_2/C_1 vs $\delta^{13}C_1$ permettent également une caractérisation de l'origine du gaz.

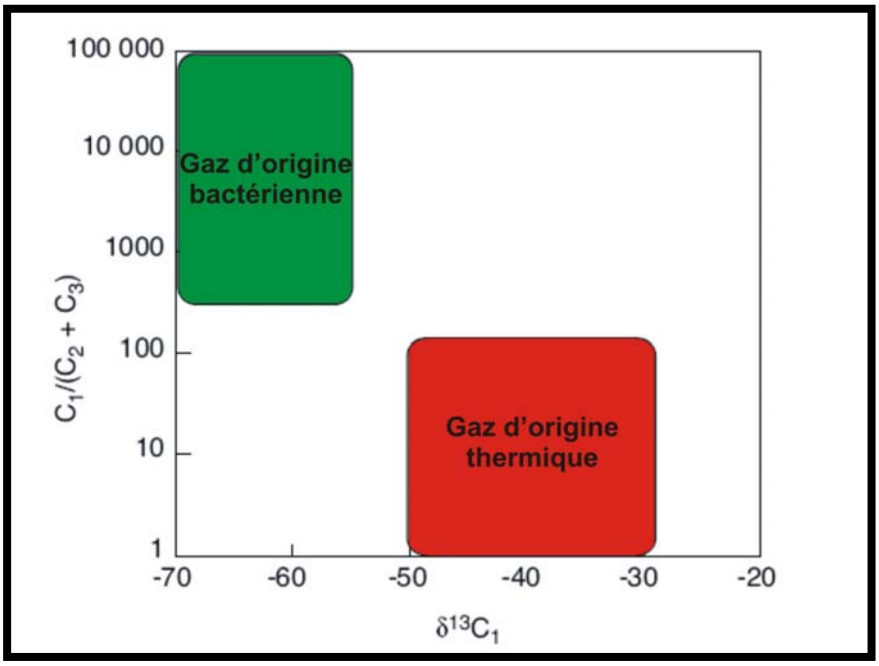


Figure 2.4*: Distinction entre les deux processus de genèse organique d'un gaz naturel (Bernard et al., 1977).*

✓ Maturité du gaz

La maturité du gaz peut s'estimer à l'aide d'un diagramme $\delta^{13}C_3$- $\delta^{13}C_2$ versus C_2/C_3, comme le montre la ***Figure 2.5*** (Prinzhofer et Huc, 1995; Lorant et al., 1998 a et b).
Différentes phases de genèse des hydrocarbures peuvent être distinguées, à maturité croissante :

- le craquage primaire, qui correspond à la première phase de génération du gaz à partir du kérogène
- le craquage des éléments lourds de type NSO (résine et asphaltènes)
- le craquage secondaire de l'huile
- le craquage secondaire du gaz, qui correspond à un degré de maturité particulièrement élevé.

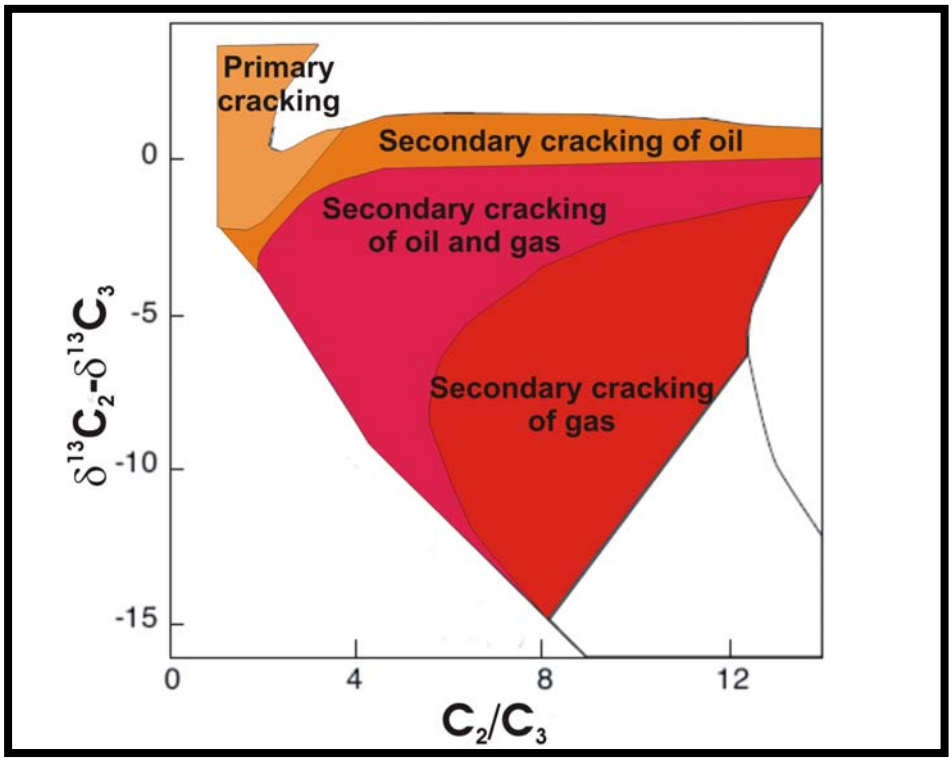


Figure 2.5: *Identification de la maturité d'un gaz naturel (Prinzhofer et Huc, 1995; Lorant et al., 1998 a et b).*

Le craquage secondaire du gaz va donc se traduire par un appauvrissement en hydrocarbures lourds par rapport au méthane, le gaz devenant de plus en plus sec (Lorant et al., 1998a et b).

ii. Les phénomènes post-génétiques

Des phénomènes post-génétiques peuvent affecter les gaz naturels lors de leur expulsion hors de la roche mère, au cours de leur migration dans les drains ou encore pendant leur accumulation dans les réservoirs.
Les signatures isotopiques des espèces carbonées du gaz naturel peuvent ainsi être utilisées non seulement comme des empreintes génétiques, mais également renseigner les processus physico-chimiques affectant le gaz au cours de ces phénomènes dynamiques (expulsion=migration primaire, migration secondaire, dysmigration hors du réservoir éventuellement), ou statiques (accumulation dans les réservoirs). Nous présenterons l'exemple de la diffusion et de la biodégradation.

- ✓ La diffusion

Les processus diffusifs pendant la migration, peuvent donner une signature bactérienne à un gaz thermogénique (Prinzhofer et Pernaton, 1997). De même, l'oxydation bactérienne d'un gaz bactérien peut engendrer un gaz résiduel présentant une signature thermogénique ***(Figure 2.6).***

En utilisant le principe des diagrammes de mélange, Prinzhofer et Pernaton (1997) ont montré que dans certains cas, il est impossible d'expliquer les tendances géochimiques observées par un phénomène de mélange entre du gaz bactérien et du gaz thermogénique.
Selon ces auteurs, des processus de fractionnement lors de la migration, comme la diffusion, peuvent expliquer les signatures géochimiques ***(Figure 2.6)***.

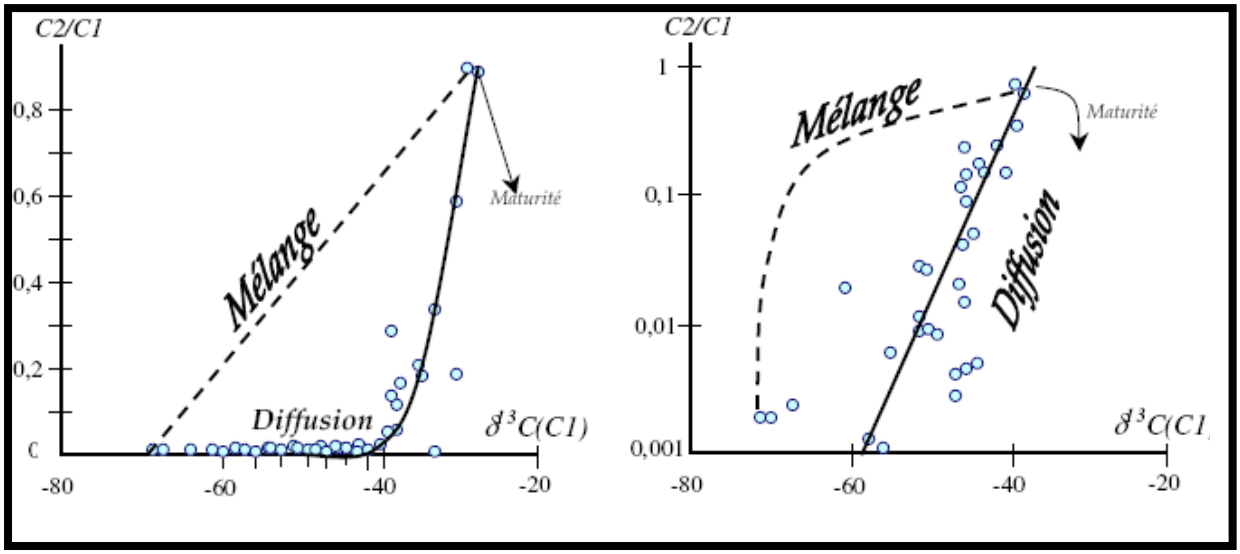


Figure 2.6: *Exemple de diagramme de mélange et mise en évidence de processus liés à la migration du gaz (Prinzhofer et Pernaton, 1997).*

✓ La biodégradation

Lors d'un processus de biodégradation, les molécules C_3 et nC_4 sont davantage altérées que iC_4 (James et Burns, 1984).
En revanche, un stress thermique altère davantage iC_4 que C_3. Cet axiome permet de traduire l'importance de la biodégradation dans les gaz hydrocarbures à l'aide d'un diagramme C_2/C_3 versus C_2/iC_4 ***(Figure 2.7)***.

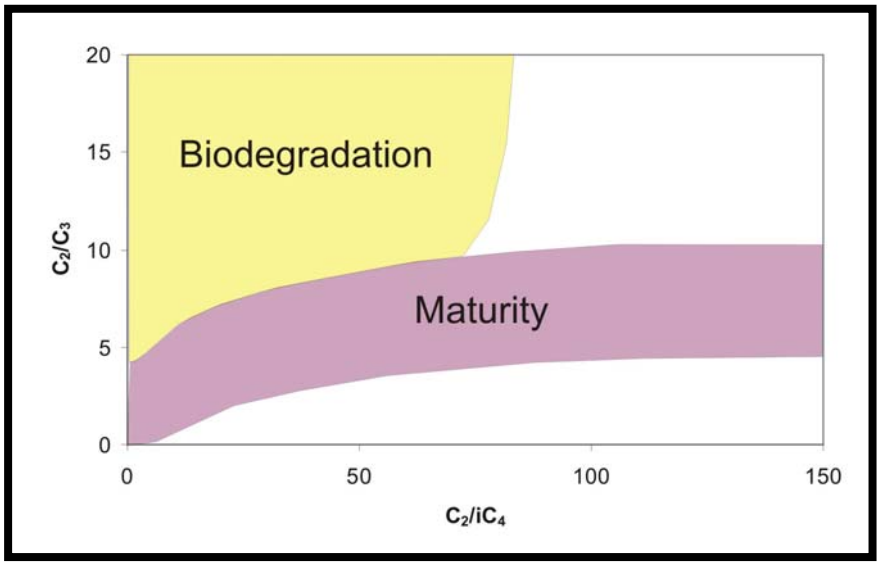


Figure 2.7 : *Identification d'un processus de biodégradation éventuel.*

VII) Utilisation combinée des gaz rares et des isotopes du carbone en géologie pétrolière

Les signatures isotopiques des isotopes stables sont le reflet de la superposition de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. Ceci engendre un fractionnement qui affecte de manière différente les isotopes légers et les isotopes lourds, et rend parfois difficile leur interprétation.
Les gaz rares sont donc apparus comme un outil complémentaire idéal aux isotopes stables notamment en géologie pétrolière (Zartman et al., 1961, Kennedy et al., 1985, Bosch et Mazor, 1988, Ballentine et O'Nions, 1994b, Battani, 1999; Battani et al., 2000; Ballentine et Sherwood Lollar, 2002c; Prinzhofer et Battani, 2003).
Les gaz rares contenus dans le réservoir atmosphérique, générés pendant la nucléosynthèse, qui n'ont donc pas été produits ultérieurement (cas de ^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{38}Ar, ^{84}Kr, et ^{136}Xe), permettent de mettre en évidence les échanges et fractionnements entre les fluides crustaux (gaz, huile, eau). Ces isotopes sont solubilisés dans l'eau des aquifères au niveau de la zone de recharge.
D'autre part, les isotopes des gaz rares produits par des réactions nucléaires peuvent s'accumuler au cours du temps. Ils représentent ainsi de véritables horloges géologiques des fluides crustaux.
Les fluides originaires de ces deux sources (atmosphère, croûte) contiennent des gaz rares dont les compositions isotopiques et élémentaires sont bien connues.
Il en est de même pour les fluides mantelliques ayant migré dans la croûte, qui peuvent potentiellement être identifiés par la présence d'hélium et de néon mantellique dans les fluides crustaux échantillonnés.
La présence et l'origine de ces fluides peuvent donc être préservées par les gaz rares, même si ces fluides ont été sujets à des réactions qui les ont potentiellement masquées, ou si d'autres fluides d'origine différente ce sont ajoutés au système.
La composition isotopique et élémentaire distincte des différentes composantes de gaz rares permet de déterminer l'importance de leur contribution respective dans les fluides crustaux, qui peut être résolue quantitativement. Des informations sur les volumes, les sources, et les processus de transport des fluides crustaux ont ainsi pu être identifiées.
Il est donc possible, via l'utilisation des gaz rares, d'identifier des fluides d'origine atmosphérique, crustale et mantellique qui, après transport se trouvent dans des fluides crustaux, comme par exemple le gaz naturel contenu dans un réservoir.
Dans le cadre de la géochimie pétrolière, l'inertie chimique des gaz rares permet donc de tracer les sources et les processus physiques de ségrégation pendant l'histoire d'un système pétrolier, sans interférences avec les processus chimiques et biologiques (Ballentine et O'Nions, 1994b).
L'utilisation couplée des gaz rares et des isotopes du C est ainsi apparue comme une méthodologie puissante, qui permet de reconstruire l'histoire géologique des hydrocarbures, de leur genèse à leur accumulation. Elle est également à l'origine du traçage des gaz non-hydrocarbures comme le CO_2.

1) Exemples d'applicabilité aux problématiques de la géochimie pétrolière

A. Origine du gaz

Une nouvelle méthodologie d'identification de l'origine du gaz naturel a été proposée par Prinzhofer et Battani (2003).
En effet, les gaz d'origine bactérienne, enrichis en isotopes du carbone léger, présentent un ratio de production apparent des isotopes radiogéniques $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ fort, par rapport aux valeurs moyennes crustales.

B. Migration du gaz naturel

Les signatures des isotopes stables des gaz naturels ayant subi une ségrégation pendant leur migration peuvent être obscurcie par la source du gaz et la maturité du gaz, qui masquent alors le fractionnement lors de la migration.
Les gaz rares étant fractionnés uniquement par des processus physiques, lors d'interactions avec des fluides ou lors de leur diffusion par exemple, ils améliorent considérablement les cartes de migration du gaz naturel à l'échelle du bassin.
Ceci ouvre en outre de grande potentialité en termes de caractérisation des directions et distance de migration, et également en termes de quantification de la proportion d'hydrocarbures ayant fui hors d'un réservoir.

C. Interactions eau/gaz/hydrocarbures

Dans certains cas, des interactions entre les phases eau/gaz et huile ont pu être explicitées, parfois dans des systèmes complexes.
Ainsi, le fort fractionnement du rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ rencontré dans le bassin de l'Indus, au Pakistan par Battani (1999), atteignant des valeurs de l'ordre de 1,3, très élevées par rapport aux valeurs attendues de 0,13-0,19 dans un modèle à l'équilibre, a été interprété comme résultant d'un processus de double distillation, la première entre de l'huile et de l'eau, la seconde entre du gaz et de l'eau, ce qui implique une perte massive de l'huile des bassins sédimentaires.
De même, l'évaluation de l'interaction des hydrocarbures avec les eaux souterraines a une application directe pour l'estimation des risques de biodégradation, ou pour l'évaluation de l'importance de l'hydrodynamisme du système pétrolier.

D. Informations chronologiques

Enfin, les isotopes radiogéniques apportent de premières informations chronologiques directes sur les accumulations d'hydrocarbures, telle la quantification du temps de résidence des fluides.

CHAPITRE III

LES ANALOGUES NATURELS

A. GENERALITES

I) Introduction

Les processus physico-chimiques qui vont se dérouler dans les futurs stockages anthropogéniques de CO_2 ne peuvent être (que partiellement) simulés par les démonstrations sur sites pilotes et les expériences de laboratoire. En effet, les limites de ces études, qui opèrent sur des échelles de temps humaines, sont principalement d'ordre spatial et temporel (Pearce et al., 1996). Il est en effet impossible de reproduire en laboratoire les interactions se déroulant à l'échelle d'un stockage, tout comme il est impossible d'étudier préalablement les sites pilotes sur l'échelle de temps d'un stockage opérationnel.

Toutefois, la compréhension de la performance de rétention des sites sur le long terme est indispensable pour garantir la réduction effective des émissions de CO_2 (échelle de temps requise: quelques centaines d'années) mais également pour assurer la préservation de l'environnement (échelle de temps requise: 10^4-10^5 années) (Pearce, 2006).
La démonstration de la faisabilité du stockage anthropogénique de CO_2 s'appuie sur l'existence d'accumulations naturelles de CO_2 (Dobbin, 1935; Miller, 1938; Germann, 1938; Picard et Holland, 1962; Irwin et Barnes, 1982; Dai et al., 1996; Nelson et al., 2005).

De tels sites sont présents dans des contextes géologiques variés, et certains ont démontré qu'ils ont stocké des quantités significatives de CO_2 pendant des échelles de temps comparables à celles attendues pour un stockage, voire de l'ordre de l'échelle des temps géologiques.
Par exemple, le temps de résidence du CO_2 stocké dans le bassin de Val Verde, à l'ouest du Texas serait de l'ordre de 300 Ma (Ballentine et al., 2001a). De même le CO_2 de l'anticlinal de Pisgah, au Mississipi, aurait migré il y a 65 Ma et aurait été stocké depuis (IEA, 2005).
Ces véritables laboratoires naturels offrent ainsi les échelles temporelles, mais également spatiales idéales pour compléter, vérifier et valider les modèles géomécaniques et géochimiques prédictifs et comprendre les processus physico-chimiques se déroulant à long terme. Leur étude a donc un rôle de calibration du comportement du CO_2 dans les futurs réservoirs de stockage.

En outre, le fait que des stockages de CO_2 existent naturellement renforce la confiance envers les technologies de stockage anthropogénique et participe à l'acceptabilité sociétale.
De nombreuses accumulations naturelles de CO_2 sont en effet répertoriées dans le monde, comme présenté sur la ***Figure 3.1***.

Figure 3.1 : *Carte des principaux gisements de CO_2 naturel mondiaux (IPCC report, 2005). La qualité des données est variable et l'absence d'accumulations de CO_2 en Amérique du Sud, en Afrique et au centre et au nord de l'Asie reflète davantage un manque de données plutôt qu'un manque d'accumulations de CO_2.*

Les études d'analogues naturels réalisées ces dernières années ont un objectif triple. D'un point de vue méthodologique, elles permettent de **tester et d'optimiser les différentes techniques de monitoring** sur des sites naturellement fuyards ou présentant un bon confinement.
La **compréhension des paramètres clés influant sur la présence de fuites**, ou participant au confinement est également un autre axe d'étude.
Ces deux aspects sont traités dans ce manuscrit, qui en revanche, ne vise pas à identifier spécifiquement les **conséquences des fuites dans l'environnement de surface et de proche surface**.

II) Origine du CO_2 dans les accumulations naturelles

1) Les processus de genèse

Malgré l'importance du CO_2 dans de nombreux réservoirs naturels, les principales sources de CO_2 et les processus se déroulant dans les bassins sont peu connus (Sherwood Lollar et al., 1997; Gilfillan, 2006; Gilfillan et al., 2008a).

Par ordre d'importance pour générer des accumulations naturelles de CO_2 dans le sous-sol, on distingue (Wycherley et al., 1999):

- Les processus inorganiques crustaux et magmatiques, à savoir:

- **Le dégazage mantellique lithosphérique/l'origine magmatique**
- **le métamorphisme de contact des roches carbonatées**
- **le métamorphisme régional des roches carbonatées**
- **la dissolution des roches carbonatées**

Les processus organiques (*sens strict)* ou affectant la matière organique:

- **La maturation thermique des kérogènes (notamment de type III) et le métamorphisme de contact des charbons**
- **La biodégradation de l'huile et du gaz**

D'autres processus, plus mineurs en termes de volumes de CO_2 généré, sont également connus comme la réaction du soufre avec le méthane pendant la réduction thermique des sulfates (Worden et Smalley, 1996).
Baines et Worden (2004) évoquent également la potentialité de formation de CO_2 diagénétique par des réactions argiles/carbonates dans la croûte.

A. Le dégazage magmatique

Le dégazage magmatique est dû à la réduction de pression accompagnant l'ascension des liquides silicatés. Il est généralement associé à l'activité volcanique et/ou à l'intrusion de roches fondues dans la croûte.
La plupart de l'activité volcanique à la surface du globe a lieu au niveau des frontières de plaques destructives (zone de subduction) et constructives (dorsale) mais également plus loin des limites de plaques (volcanisme intraplaque ou hot spots), comme illustré ***Figure 3.2.***
La composition du gaz émis dépend du type de magma et du contexte tectonique. Le CO_2 est le premier gaz sortant lors de la montée du magma sous la dorsale car il est le moins soluble dans le magma. Quantitativement, le CO_2 va constituer de 10 à 40% en volume du gaz total libéré (Delemelle et Stix, 1999).
Il existe une grande variabilité géochimique au niveau des frontières de plaques convergentes, et une augmentation du ratio $CO_2/^3He$ d'un facteur 3 à 15 par rapport aux MORB et aux *hotspots*[*]. Cette variabilité indique que le CO_2 peut provenir des roches crustales au niveau du *slab*[**] subducté.
80% du CO_2 des arcs volcaniques est ainsi issu de la lithosphère mantellique au-dessus de la plaque subductante (Varekamp et al., 1992), et peut atteindre 90% dans les arcs de collision (Jaffe et al., 2004; IEA 2005).
Par exemple, des analyses isotopiques (gaz rares, $\delta^{13}C(CO_2)$, rapport $CO_2/^3He$) dans les fumerolles et les sources chaudes des zones volcaniques japonaises ont aboutit aux premières estimations de la quantification des différents sources de CO_2 dans les zones de subduction (Sano et Marty, 1995). Il apparaît que jusqu'à 20% du carbone dans les zones de subduction est de type MORB; alors que la majeure partie du gaz est attribuée à la

[*] Hotspots : points chauds
[**] Slab : partie d'une lithosphère océanique engagée dans une subduction.

production de CO_2 par décomposition thermique des carbonates marins au niveau du slab.

De plus, une composante en CO_2 dérivant du manteau peut être rencontrée dans les bassins sédimentaires, donc dans des zones non volcaniques, par le biais de failles profondes recoupant la base de la croûte (Wycherley et al., 1999) et atteignant le manteau lithosphérique.

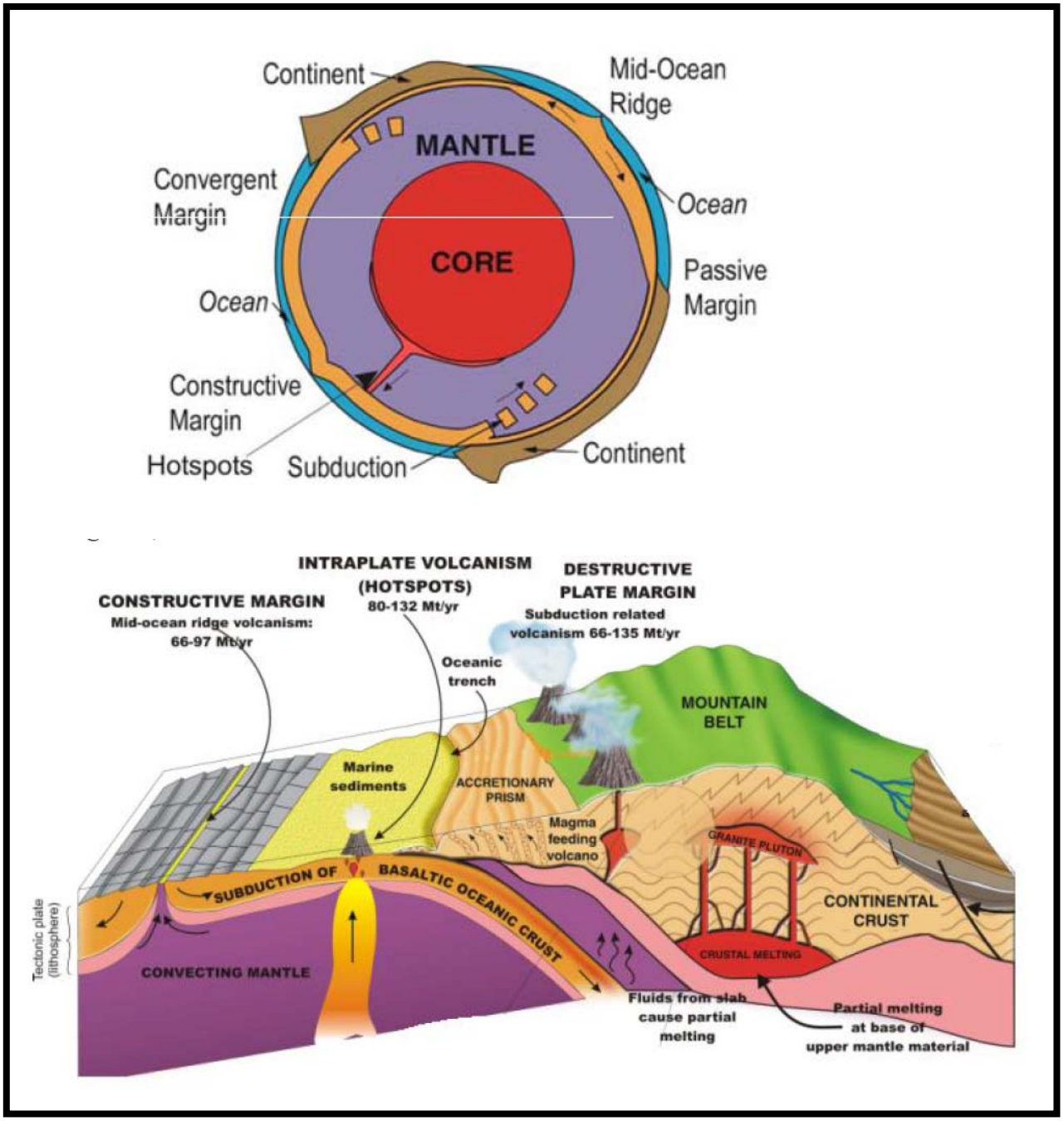


Figure 3.2: *Relation entre la tectonique des plaques, le volcanisme et la genèse de CO_2. La génération de CO_2 par métamorphisme dans la croûte est également figurée (Hards, 2005; IEA, 2005).*

B. Le métamorphisme des roches carbonatées

Le métamorphisme de contact entre les intrusions magmatiques et les roches carbonatées est à l'origine de la genèse de CO_2 dans la croûte (IEA, 2005 ; Wycherley et al., 1999). Plus généralement, le métamorphisme régional affectant de larges régions de la croûte lors des orogenèses permet de la même manière d'atteindre des conditions Pression/Température suffisantes pour produire du CO_2. Le métamorphisme des roches carbonatées est considéré comme la source principale de CO_2 dans certaines accumulations naturelles.

C. Les processus organiques

i. La maturation thermique des kérogènes

Lors de la maturation thermique, le contenu en carbone du kérogène augmente avec le processus de maturation par perte d'oxygène et d'hydrogène.
La plupart de l'hydrogène est perdu par déméthylation, l'oxygène est perdu par déhydroxylation (perte d'H_2O) et décarboxylation (perte de CO_2).

Malgré les importants volumes qui peuvent être générés lors de la maturation, le CO_2 produit par ces processus ne va pas être nécessairement un composé significatif des gaz naturels. En effet, plus soluble dans l'eau que le méthane, il peut réagir avec la matrice minérale et former des ciments carbonatés, ce qui induit qu'il ne peut constituer qu'une très petite fraction du gaz.

De même, la maturation thermique des charbons peut produire du CO_2 par décarboxylation. Ce phénomène a notamment été décrit dans le bassin Taranaki en Nouvelle Zélande (Killops et al., 1996).

ii. La biodégradation des hydrocarbures

Le CO_2 naturel peut également être issu de la biodégradation de l'huile et du gaz. Ce processus peut expliquer la production de CO_2 dans les gaz naturels dans certains bassins, comme le bassin d'Otway en Australie (Pallasser, 2000).
Les processus organiques de maturation et de biodégradation ne peuvent conduire à des quantités suffisantes de CO_2 pour produire des accumulations de CO_2 pur.

D. La dissolution des carbonates

Les phénomènes de dissolution des carbonates permettent de produire du CO_2 dissous dans l'eau. La dissolution peut se faire à l'aide de l'acide carbonique H_2CO_3 ou bien d'un autre acide, comme par exemple H_2SO_4.

Dans le cas de la dissolution de la calcite par le CO_2, la réaction va produire deux ions bicarbonates. Le premier provient de la roche mère et le second du CO_2, selon la réaction suivante ***(22)***:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$
(22)

En effet, lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau, de l'acide carbonique se forme, selon la réaction suivante ***(23)***:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$
(23)

La dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 produit un atome d'hydrogène et un ion bicarbonate selon la réaction ***(24)***:

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$
(24)

Le pH de l'eau contrôle cette réaction. Si la concentration en H^+diminue -augmentation de pH-, le rééquilibrage de l'équation n'entraîne une réaction vers la droite et une plus grande quantité d'acide carbonique se dissocie.

L'ion bicarbonate HCO_3^- se transforme en ion carbonate CO_3^{2-} selon la réaction ***(25)***:

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$
(25)

La spéciation du carbone inorganique est fonction du pH de la solution. Pour les pH habituels de l'eau de mer (7,5 à 8,6), l'ion bicarbonate prédomine sur l'ion carbonate et sur le CO_2. Un pH supérieur à 9 favorisera les ions carbonates. La spéciation du CO_2 dans l'eau est donnée ***Figure 3.3***.

Une augmentation de la PCO_2 va donc tendre à augmenter l'acidité, et donc favorise la dissolution.

Dans le cas de la dissolution avec un autre acide que l'acide carbonique, par exemple l'acide sulfurique, tous les ions bicarbonates proviennent de la roche mère ***(26)***.

$$2\,CaCO_3 + H_2SO_4 = Ca^{2+} + 2HCO_3^- + SO_4^{2-}$$
(26)

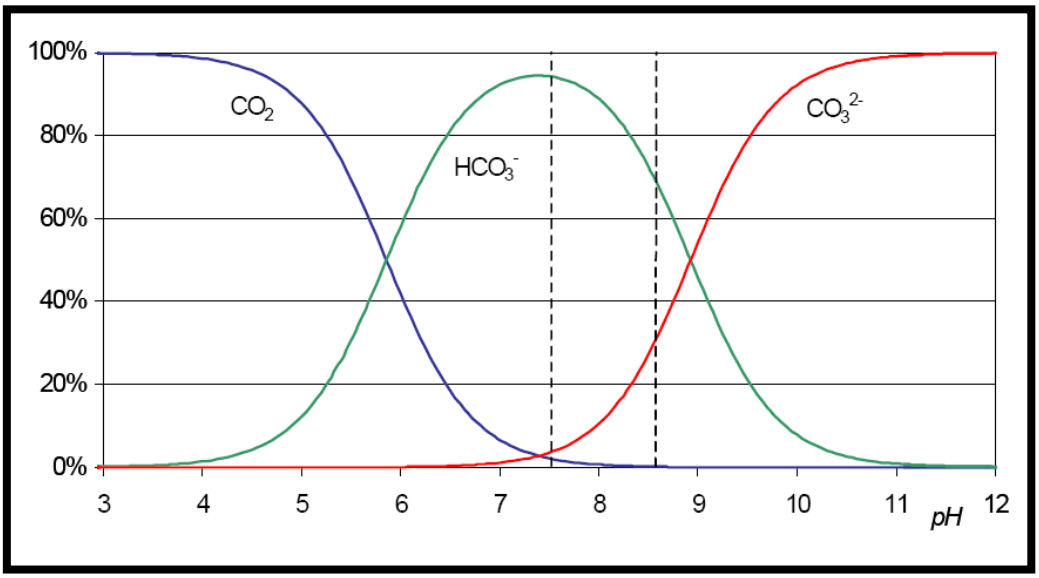


Figure 3.3: *Variation en fonction du pH des rapports [CO_2], [HCO_3^-], [CO_3^{2-}] (D'après Gérard Copin- Montégut).*

2) L'identification des sources de CO_2 naturel

Les valeurs isotopiques de $\delta^{13}C(CO_2)$ ne permettent pas de conclure de manière non ambiguë entre les différentes sources du carbone. Ainsi les valeurs isotopique du carbone mantellique et de l'ensemble du carbone crustal ***(Figure 3.4)*** sont présentes dans les même gammes, respectivement de -3 à-8 ‰ et de -5 à -7‰ (Pineau et Javoy, 1983; Desmarais et Moore, 1984; Mattey et al., 1984; Deines, 1980; Javoy et al., 1986; Jenden et al., 1993 ; Wycherley et al., 1999).

L'utilisation des gaz rares permet de lever l'ambiguïté existante sur les rapports isotopiques du CO_2 (Sherwood Lollar et al., 1997), et ainsi de déterminer la source du CO_2. Elle repose sur la comparaison de la concentration en CO_2 par rapport à la concentration en gaz rare mantellique, c'est-à-dire par rapport à l'hélium-3.

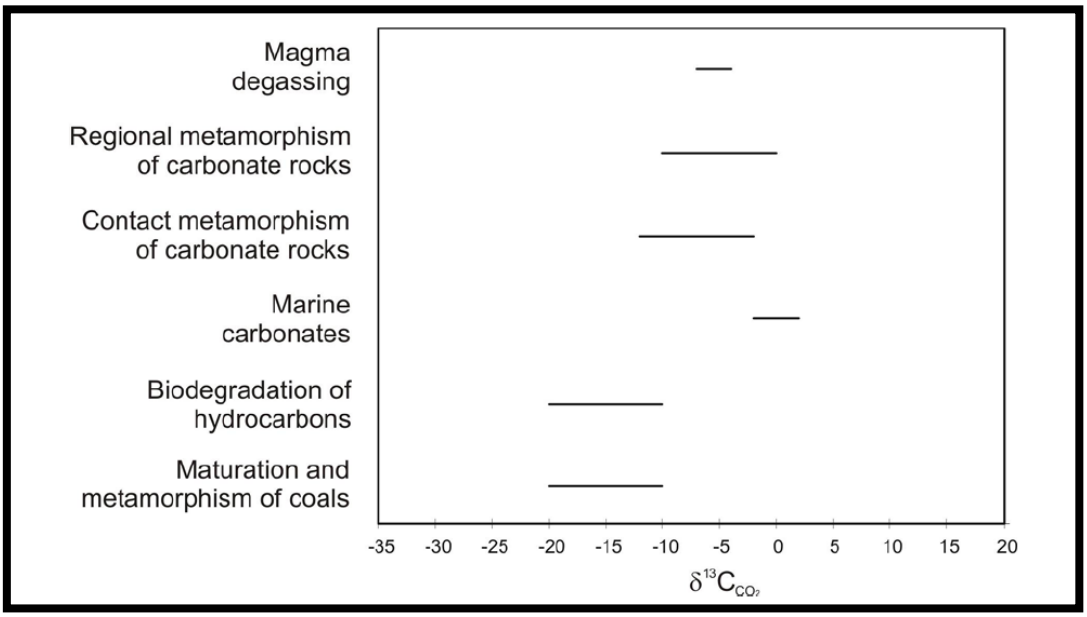


Figure 3.4: *Les compositions isotopiques des différentes sources de CO_2 naturel (D'après IEA, 2005).*

A. Identification de CO_2 mantellique

i. Dans les zones tectoniques actives et les provinces volcaniques

Le rapport $CO_2/^3He$ mesuré dans les fluides a été historiquement utilisé pour déceler la présence de composés volatils dérivés du manteau dans les contextes continentaux variés, comme les zones tectoniques actives, les provinces volcaniques et les zones d'extension crustale (Poreda et al., 1986 ; Ballentine et al., 1991).

L'hélium dérivé du manteau étant enrichi en ^3He de plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'hélium dérivé de la croûte (^4He), il a été utilisé pour quantifier les flux de composés volatils dérivés du manteau dans ces contextes. Il accompagne en effet les espèces volatiles majeures (C-O-H) d'origine mantellique. Le CO_2 est le principal gaz vecteur dans certains contextes, principalement magmatique (Griesshaber et al., 1992).

Ainsi, bien que l'identification du carbone dérivé du manteau et incorporé dans les zones continentales soit restée longtemps délicate, le rapport $C/^3He$ apporte des informations sur l'origine du carbone dans ces systèmes. En effet, le rapport $C/^3He$ mesuré dans les MORB est remarquablement uniforme, compris entre $2*10^9$ et $7*10^9$ (Marty et Jambon, 1987).

ii. Dans les eaux de surface

Du CO_2 mantellique peut également être dissous dans des eaux de surface, dans des contextes de volcanisme récents (Quaternaire) comme dans L'Eifel (Allemagne de l'ouest) et d'extension récente, comme dans le Graben du Rhin (Vosges et Forêt Noire). La présence d'hélium mantellique (de 7 à 68% d'hélium-3) corrèle bien avec la répartition spatiale des volcanites.

De plus, un mélange entre du CO_2 mantellique ($\delta^{13}C$ compris entre –8 et –6 ‰, R/Ra>6), dilué dans du CO_2 crustal ($\delta^{13}C$ <-15% et R/Ra<0,1) a été mis en évidence par Griesshaber et al. (1992).

iii. Dans les réservoirs naturels de CO_2

Initialement, les réservoirs naturels de CO_2 ont été étudiés pour identifier des composantes en gaz rares primordiaux (Zartman et al., 1961; Butler et al., 1963; Boulos et Manuel, 1971; Hennecke et Manuel, 1975; Phinney et al., 1978; Smith et Reynolds, 1981; Staudacher, 1987; Caffee et al., 1999).
Hennecke et Manuel (1975) ont ainsi identifié la présence de ^{129}Xe radiogénique et de $^{131-136}Xe$ fissiogénique. De même, Caffee et al (1999) ont mis en évidence une composante en néon mantellique dans certains gisements de CO_2 du Plateau du Colorado.

L'observation de rapports $C/^3He$ similaires aux MORB dans des puits riches en CO_2 a permis de considérer plus spécifiquement l'origine du CO_2 de souligner que le carbone est originaire du manteau supérieur (O'Nions et Oxburgh, 1988).

Il est également à noter que le CO_2 magmatique peut être le gaz dominant dans des réservoirs naturels présents dans des contextes de bassins d'avant-pays continentaux.
Par exemple, Ballentine et al. (2001a) montre qu'un processus de fractionnement de Rayleigh, causé par le dégazage partiel d'un corps magmatique, peut expliquer les rapports $CO_2/^3He$ et le $\delta^{13}C$ du CO_2 dans les gaz riches en CO_2 du bassin Val Verde, à l'ouest du Texas.

En revanche, dans d'autres contextes continentaux, les rapports $C/^3He$ varient entre 10^8 et 10^{12}, ce qui reflète une perte en carbone mantellique due à des réactions dans la croûte et/ou un mélange et une dilution avec du carbone crustal (Jenden et al., 1993).

B. L'utilisation du diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2

Le diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 systématise les informations obtenues dans ces différents contextes ***(Figure 3.5)***.

Dans ce diagramme, un échantillon de CO_2 naturel qui sera positionné au dessus de la gamme des MORB sera de type crustal, contenant une contribution minimale en ^3He ***(Figure 3.5)***.
Un échantillon de CO_2 naturel se positionnant dans la gamme des MORB ou en dessous de cette gamme contiendra une composante en CO_2 magmatique, mais cette dernière pourra être sujette à des processus de perte de CO_2 (notamment par des réactions de précipitation et/ou de dilution), ou encore d'addition de CO_2 crustal ***(Figure 3.5)***.

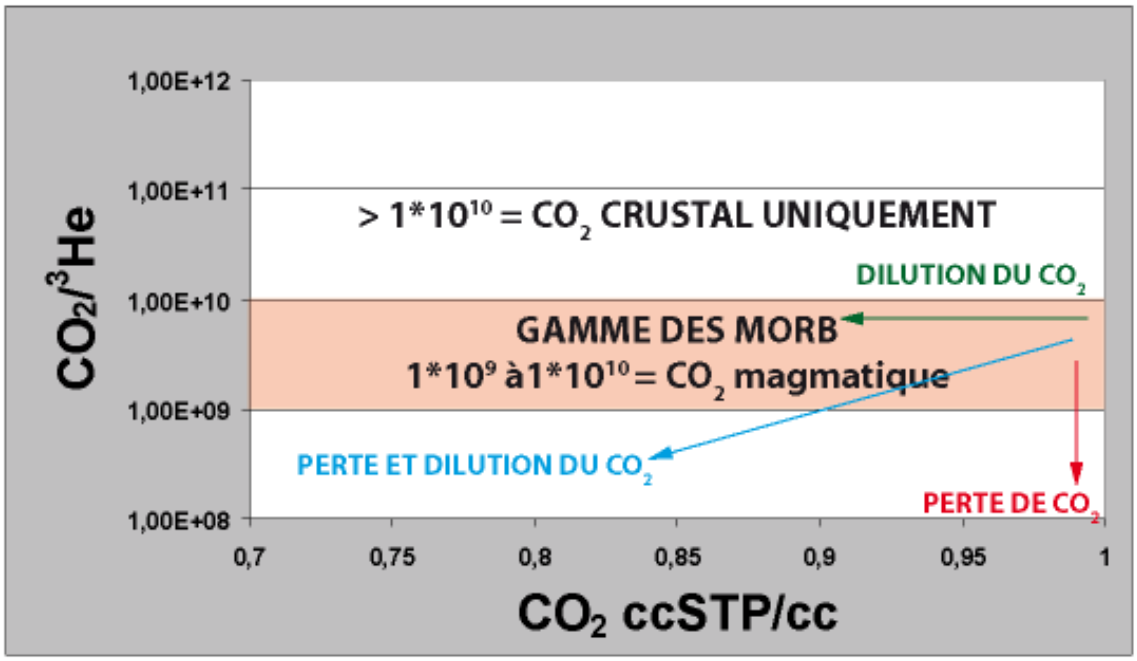


Figure 3.5: *Utilisation du diagramme $CO_2/^3He$ pour identifier l'origine du CO_2 (modifié, d'après Ballentine et al., 2002a).*

III) Typologie des accumulations naturelles de CO_2

Les accumulations et émissions naturelles de CO_2 sont relativement rares mais ont été rencontrées dans des contextes géologiques variés. Le terme « accumulation » est généralement employé lorsque le gaz contient au moins 15% de CO_2. Les analogues naturels sont classés en différentes catégories (Pearce, 2006):

1) Les analogues présentant de forte quantité de CO_2 dissous dans les eaux en profondeur, et en surface sous forme de sources

De tels sites sont généralement exploités pour les eaux minérales et le CO_2 peut être issu du dégazage magmatique et du métamorphisme thermique des calcaires. Le CO_2 migrant vers la surface peut saturer les eaux circulant en profondeur. La diminution de pression à l'émergence peut aboutir à l'exsolution du gaz de la phase eau.

2) Les évents naturels riches en CO_2 gazeux sec (« mofettes ») et les émissions périodiques de CO_2 sec.

Ils sont généralement associés aux rifts cénozoïques, comme le système de rift Eger en Europe Centrale et le rift Tyrrhénien en Méditerranée.

Ils sont également associés aux champs hydrothermaux et au volcanisme quaternaire à actuel, comme dans le complexe volcanique de l'Eiffel (Allemagne), ou encore les sites géothermaux de Latera et Larderello (Italie).

3) Les accumulations de CO_2 gazeux présentant un bon confinement apparent

Le CO_2 de ces accumulations est parfois exploité, comme dans la province carbo-gazeuse française (Montmiral, Drôme). En Europe, elles sont associées aux bassins en extension cénozoïques comme le bassin d'avant-pays Pannonien (Hongrie), ou le système de graben Florina-Ptolemais-Aminteo (Grèce).
Les études de références ont été principalement apportées par le consortium NASCENT (Natural Analogues for the Storage of CO_2 in the Geological Environment) mené par le BGS (British Geological Survey).
Ce projet vise à considérer les **accumulations comme des analogues** aux sites de stockage anthropogéniques et à comprendre **les processus de migration du CO_2 dans les émissions naturelles de** CO_2**.**
Nous distinguerons ici les sites naturels en fonction de la dichotomie bon confinement/fuite.
Certains sites, présentant des manifestations de fuites de CO_2 à la surface, ne sont donc pas considérés comme des analogues stricts aux sites de stockage. Ces «faux» analogues sont généralement situés dans des contextes volcaniques, et sont étudiés pour comprendre les processus de migration du CO_2 à la surface.
Ils sont tectoniquement différents des analogues situés dans des bassins sédimentaires, plus proches des futurs sites industriels, étant donné les environnements cibles pour les sites de stockage (réservoirs pétroliers déplétés, aquifères salins profonds et anciennes veines de charbon).
En Europe, les accumulations de gaz du bassin Panonnien et les sources gazeuses du bassin du sud-est français peuvent être considérés comme les analogues les plus proches des futurs sites de stockage (Pearce, 2006).

IV) Caractéristiques et processus dans les gisements de CO_2 naturels

1) Origine du CO_2 dans les accumulations naturelles

Seuls les processus crustaux et magmatiques peuvent conduire à la formation de gisements (IEA, 2005 ; Wycherley et al., 1999).

Par exemple, l'étude de Gilfillan (2006) comprenant 57 analyses des gaz rares dans les échantillons de gaz prélevés sur trois réservoirs de CO_2 naturel situés à l'est du Plateau du Colorado (Bravo Dome, Sheep Mountain, Mc Callum Dome) et pour deux réservoirs situés dans la zone d'uplift (St Johns Dome, Mc Elmo Dome) ont montré que la source du CO_2 est majoritairement magmatique.
En revanche, dans le bassin de Florina (Grèce), la source du CO_2 est principalement liée à la décomposition thermique des carbonates (IEA, 2005).

D'autres sites montrent un mélange entre ces deux sources, ce qui est particulièrement remarquable dans les gisements et points d'émissions d'Italie Centrale comme à Solfatera et Albany Hills (Italie) où les corps magmatiques font intrusion dans des couches calcaires (Duchi et al, 1992 ; Duchi et al., 1995, Minissale, 2004; Lewicki et al., 2007).

2) Les accumulations: pièges et réservoirs

A. Les réservoirs

Le CO_2 peut s'accumuler dans des réservoirs primaires (profonds) ou secondaires (superficiels) de nature lithologique variable (Birkholzer et al., 2008). Il peut s'agir d'un réservoir unique ou de plusieurs niveaux réservoirs, intercalés avec des niveaux couvertures.
La profondeur du réservoir peut être inférieure au kilomètre (champ géothermique de Travale, Italie, Torre Alfina, Italie), ou de plus d'un kilomètre (Sheep Mountain= 1500 mètres, Mammoth Mountain= 2000 mètres; Jackson Dome> 5000 mètres). De manière exceptionnelle, le champ géant de Labarge-Big Piney, dont les réserves sont de l'ordre de 3750 Gm^3, a un réservoir profond de 4500 mètres (Nelson et al., 2005).
La profondeur du réservoir a des conséquences sur l'état thermodynamique du CO_2.
Le CO_2 peut passer de l'état supercritique à l'état gazeux en fonction des conditions P,T du gisement. En général, il est sous forme supercritique dans les gisements.

Comme pour les réservoirs pétroliers, les réservoirs sont silici-clastiques, carbonatées ou fracturés. Pour ces derniers, la productivité du gaz est assurée par la perméabilité des fractures, la porosité de la roche encaissante pouvant de ce fait être plus faible que pour un réservoir sédimentaire classique.

Par exemple, dans le champ de Mc Elmo Dome (Colorado), le CO_2 s'accumule dans les calcaires dolomitiques de la formation de Leadville (Mississipien) de 100 mètres d'épaisseur.
Les réservoirs fracturés, qui ont offert de très importantes perspectives d'exploitation aux pétroliers sont également légion pour le CO_2 (Stevens et al., 2001a et b). Ceci est par exemple le cas pour le petit gisement de CO_2 de Vorderrhöhn (Allemagne Centrale).

B. Les pièges

De même, l'analogie entre les pièges à CO_2 et les pièges pétroliers est complète, et les structures géologiques favorables à l'accumulation sont généralement de larges anticlinaux.

Les plus spectaculaires sont probablement les *antiformes*[*] du Plateau du Colorado, générées lors de *l'orogenèse Laramide*[**], qui ont pu piéger du CO_2 et des hydrocarbures (Allis et al., 2001; Hazeldine et al., 2005). Certains d'entre eux ont été exhumés par l'uplift du Plateau (Beitler et al., 2003).

C. Les couvertures

La lithologie dominante des couvertures sont les évaporites (anhydrite) et les shales (Allis et al., 2001, Stevens et al., 2001a et b).

V) Caractéristiques et processus dans les émissions naturelles de CO_2

1) Les émissions naturelles de CO_2: facteurs influençant la migration du CO_2 à la surface

Les études menées sur les différents sites naturels répertoriés ont dès à présent montré qu'il existait une diversité de comportements géologiques en termes de qualité et de pérennité de stockage (Pearce et al., 2004; Allis et al., 2004; Lombardi et al, 2006; Shipton et al., 2004; Hazeldine et al., 2005).
Il est apparu que les failles et fractures, ainsi que la présence de puits, occupent un rôle majeur dans la genèse des **fuites rapides**, alors qu'un fort hydrodynamisme et la désorption physique des gaz jouent un rôle en termes de genèse de **fuites dites lentes** (Nelson et al., 2005). Il existe donc deux scénarios de fuites à l'échelle locale : une migration rapide et une migration diffuse et progressive. Les autres mécanismes possibles de libération du CO_2 sont décrits ***Figure 3.6***.

[*] Antiforme : terme utilisé pour désigner un pli convexe vers le haut, indépendamment de ses conditions de genèse (Bailey et McCallien, 1937).

[**] L'orogenèse Laramide a débutée il y a entre 80 et 70 millions d'années pour se terminer il y a entre 55 et 35 millions d'années. La durée exacte de cette période varie selon les sources et les études ce qui explique l'imprécision des dates de début et de fin de la période.

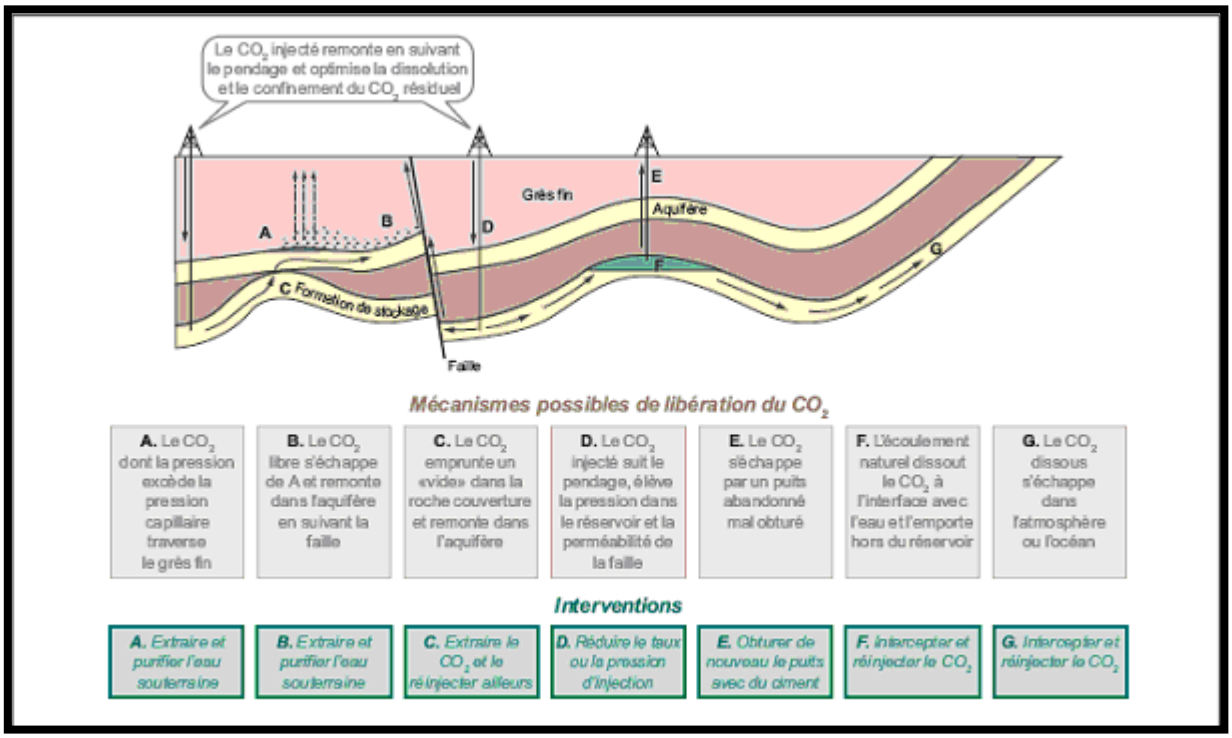


Figure 3.6 : *Les mécanismes possibles de libération de CO_2 (IPCC Report, 2005). Les voies possibles de fuite du CO_2 injecté dans une formation (ici, une formation saline) sont explicitées, ainsi que les modes d'intervention possibles. Les techniques d'intervention dépendent des voies empruntées par le CO_2.*

A. Mécanisme de genèse de fuites rapides : les failles et fractures

Des études comparatives entre des sites bien confinés et ceux caractérisés par des défauts de confinement apportent des informations sur les paramètres influant sur l'intégrité des accumulations.
Par exemple, les sites de Latera et Sesta, situés tous deux en Italie Centrale dans une zone géothermique faillée, présentent des caractéristiques différentes (Lombardi et al., 2006).

Les émanations de gaz sur le site de Latera, le long de failles perméables («gas bearing faults») ne sont pas réparties de manière homogène et sont fortement localisées sur des zones restreintes. La distribution spatiale des gaz d'origine profonde (CO_2, He, Rn) analysés dans les gaz des sols dépend de leur mobilité, solubilité et réactivité.

Au contraire, à Sesta, la couverture argileuse prévient la migration de gaz vers la surface. Les gaz étudiés montrent une distribution uniforme et de faibles concentrations. Certaines anomalies existent, mais ont pu être expliquées par des processus de sub-surface.
Ce gisement géothermal montre un des plus forts flux de chaleur italiens, mais l'absence de failles tectoniquement active - bien que le site soit limité par des failles normales, garantit le stockage du CO_2.
L'étude des accumulations et émissions de CO_2 dans le cadre de différents scénarii géologiques italiens (Lombardi et al., 2006; Voltattorni et al., 2006) ont donc montré que les émissions de CO_2 sont généralement localisées et contrôlées par la tectonique.

Ceci appuie par ailleurs le choix logique de sites non tectoniquement actif comme futurs sites de stockages du CO_2.
La présence de **failles et/ou d'un réseau de fractures perméables** à la circulation des fluides apparaît donc comme un des critères clés pour générer des fuites. La zone de forte perméabilité peut être créée par l'activité sismique ou peut être préexistante puis être réactivée par les contraintes tectoniques.
L'identification des chemins de migration est donc une étape clé dans la caractérisation des analogues naturels (Pruess, 2006). Les relations entre la néotectonique et les émissions de gaz à la surface devront donc être investiguées (Ciotoli et al., 2006).

B. Mécanisme de genèse de fuites rapides : les puits

L'expérience acquise sur les stockages de gaz naturel, les gisements d'hydrocarbures et les expériences EOR suggèrent que les plus forts risques de fuites sont dus :

- à une mauvaise complétion des puits
- à l'abandon de puits
- à l'inadéquate caractérisation des roches couvertures

Un défaut au niveau du *cuvelage (casing)*[*]est attribué comme étant à l'origine de certaines manifestations de dégazage de CO_2, comme dans le bassin de Florina en Grèce (IEA, 2005). De plus, suite à l'exploration pétrolière des années 60, les puits abandonnés ont pu conduire à la libération massive et rapide de grandes quantités de CO_2 à la surface, parfois de manière spectaculaire. Ceci est par exemple le cas dans le stockage de gaz naturel de Leroy, au Wyoming (Lewicki et al., 2007). Les chemins potentiels des fuites dans les puits abandonnés sont décrits ***Figure 3.7***.

Au niveau des aquifères, une relation entre la distance au puits et la quantité d'hélium dissous dans les eaux a été mise en évidence par Lafortune (2007) sur le gisement naturel de CO_2 de Montmiral (France).
Selon cet auteur, cette observation indique que la contamination en hélium observée dans les nappes aquifères profondes a pour origine une fuite au niveau d'un forage abandonné, dont le rebouchage a probablement été mal réalisé. Toutefois, la source de la contamination en hélium n'a pu être clairement identifiée, une fuite du CO_2 du réservoir de Montmiral n'a donc pu être totalement prouvée.

[*] Cuvelage ou casing : Installation de tubes à l'intérieur d'un sondage, d'un puits, pour éviter que les parois ne s'effondrent.

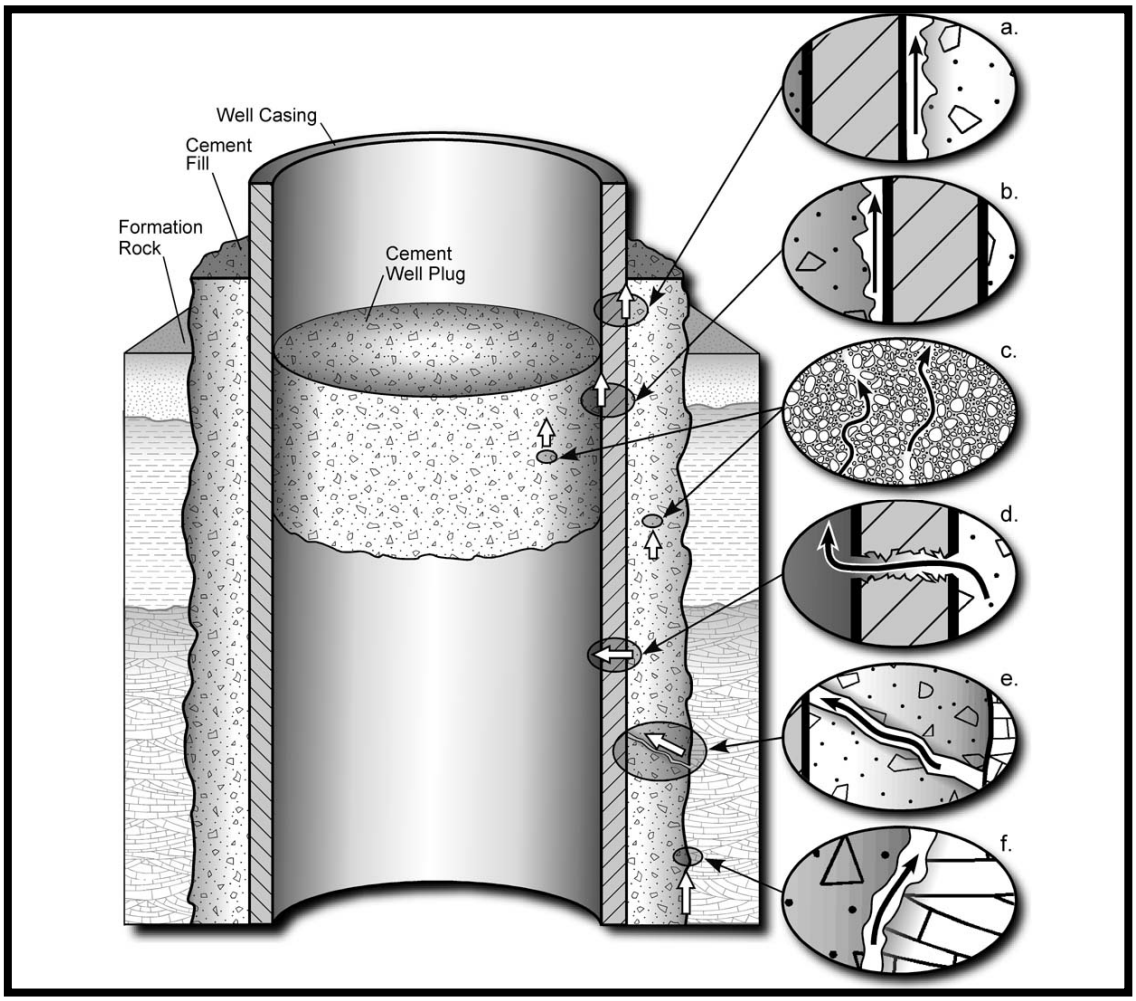


Figure 3.7 : *Les chemins potentiels des fuites dans les puits abandonnés (Gasda et al., 2004b).*

C. Mécanisme de genèse de fuites lentes: l'hydrodynamisme

Le CO_2 dissous dans l'eau ou à l'état gazeux peut migrer verticalement ou latéralement à la faveur de drains et sous l'effet de la poussée d'Archimède (buoyancy).
Un fort hydrodynamisme dans la formation géologique pourra également tendre à augmenter les vitesses de migration du CO_2 dissous et sera donc défavorable.

Dans les deux cas, les forces capillaires doivent être suffisamment importantes pour retenir le CO_2 dans l'espace interstitiel (Nelson et al., 2005).
En effet, il peut y avoir remontée capillaire du fluide dans les pores de la roche couverture lorsque la pression de fluide devient excessive (Equation **(27)**). Dans ce cas, on a :

$$P_{fluide} \geq P_{eau} + P_{ce} \quad \textbf{(27)}$$

P est la pression du fluide (CO_2+eau)
P est la pression hydrostatique
Pce est la pression capillaire d'entrée du gaz (CO_2) dans la roche couverture.

Pce est contrôlé par les forces de capillarité selon l'équation suivante ***(28)***:

$$Pce \approx (2\gamma_{eau,\,CO2} \times \cos\theta)/R \quad \textit{(28)}$$

γ, tension interfaciale eau ou saumure/CO_2
R est le rayon des pores
θ, angle de contact à la ligne triple roche/eau ou saumure/CO_2. Cet angle est représenté sur la ***Figure 3.8*** dans le cas d'une saumure.

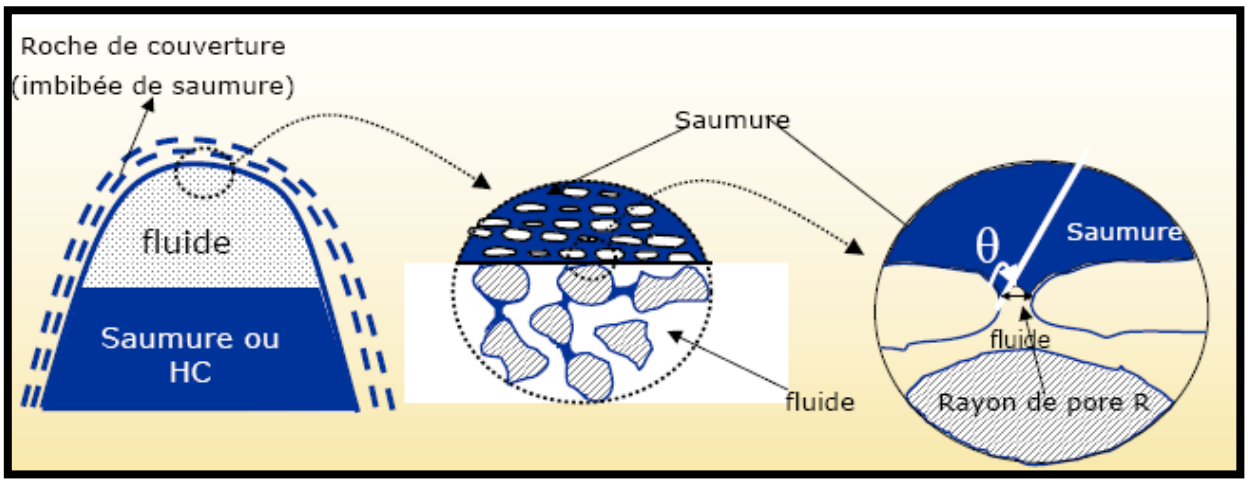


Figure 3.8: *Représentation schématique de l'angle de contact θ entre le fluide considéré, la saumure et les pores de la roche.*

La rétention du fluide sous la roche couverture est donc un phénomène capillaire.

D. Mécanisme de genèse de fuites lentes: la désorption physique des gaz

Le CO_2 adsorbé physiquement sur les surfaces solides peut être désorbé facilement car les forces d'adsorption intermoléculaires CO_2/surface solide sont faibles, et l'adsorption est réversible (Nelson et al., 2005). Le paramètre qui influence ce mécanisme est la pression de la formation géologique, qui devra être maintenue au cours des temps géologiques pour assurer le piégeage.

2) Les événements déclenchant la fuite

L'événement géologique à l'origine du mécanisme de fuite est généralement l'activité sismique, qui engendre des contraintes mécaniques sur les roches couvertures (Lewicki et al., 2007). Cependant, dans certains cas, il a été impossible d'identifier l'événement déclencheur qui peut demeurer inconnu, comme à Solfatera (Italie). Quelques exemples de processus déclencheur sont donnés ***Table 3.1***.

Bien que cette cause d'émission soit relativement anecdotique car très rare, le dégazage brutal de lacs dont les eaux sont riches en CO_2 dissous peut causer une véritable catastrophe humaine et écologique.
Le lac Nyos est ainsi devenu tristement célèbre le 21 août 1986. Le CO_2 dissous s'étant accumulé dans les couches profondes et stables du lac, un facteur externe non déterminé précisément (activité sismique et/ou volcanique, glissement de terrain) a rompu la stabilité du système ce qui a engendré un turn-over du lac.
L'inversion des eaux profondes avec les eaux de surface et la dépressurisation des couches saturées en CO_2 a ainsi provoqué l'émission massive des gaz contenus dans ces dernières, causant la mort d'au moins 1746 personnes.

3) Volumes des émissions

Les flux de CO_2 naturels estimés sont négligeables par rapport au flux de CO_2 anthropique (24 000 Mt CO_2). Les flux de CO_2 émis par les volcans dans l'atmosphère sont ainsi en moyenne 300 Mt de CO_2/an (IEA, 2005).
En termes de volumes émis, il est à noter que le dégazage par diffusion dans les zones hydrothermales non-éruptives a récemment été reconnu comme étant le principal mode de dégazage, par opposition aux émissions liées aux éruptions majeures (Werner et Brantley, 2003). Dans les bassins sédimentaires, le volume de CO_2 naturel libéré n'a pas d'impact environnemental conséquent, sauf au voisinage direct de l'évent.

Site	CO_2 Source	Geological model for accumulation	Event triggering leakage	Pathway for leakage	Type of release
Mammoth Mountain, CA, USA	Magmatic-Thermal decomposition of carbonates	Accumulation at ~2km depth in porous/fractured rock under caprock	Seismic activity and reservoir pressurization	Faults and fractures	Fast, diffuse, vent, spring
Solfatara, Italy	Magmatic-Thermal decomposition of carbonates	Relatively shallow zone of fractured rock contains gas phase and overlies aquifers, then magma body at several km depth	No specific release event captured	Faults and fractures	Diffuse and vent
Matradere cske, Hungary	Geothermal/ copper-zinc mineralization	CO_2 accumulates in karst water reservoir (~1km depth)	No specific release event captured	Faults and fractures	Diffuse, vent, spring
Latera Caldera, Italy	Thermal decomposition of carbonates	CO_2 accumulates in liquid-dominated, carbonate geothermal reservoir capped by hydrothermally altered volcanics	No specific release event captured	Faults and fractures	Diffuse, vent, spring
Albani Hills, Italy	Magmatic-Thermal decomposition of carbonates	Deep pressurized reservoirs in structural highs of sedimentary bedrocks	Slow releases with several sudden large releases also occuring, possibly triggered by seismic activity	Faults and fractures	1995 and 1999 events Fast, diffuse, vent, spring/well
Dieng, Indonesia	Magmatic	Unknown	Volcanic, possibly "pneumatic" eruptions	Fissure	Eruptive
Rabaul, Papua New Guinea	Magmatic	Unknown	Unknown	Fractures	Fast, vent
Lakes Monoun and Nyos, Camaroon	Magmatic	Accumulation in deep lake and stable stratification	Rapid lake turnover triggered at Monoun by landslide, Nyos trigger unknown	NA	Eruptive (limnic)
Laacher See, Germany	Magmatic	NA	Seasonal lake overturn and mixing	NA	Diffuse and bubbling from lake surface, diffuse from lake shore
Clear Lake, CA, USA	Thermal decomposition of metasedimenta ry rocks, minor magmatic	CO2 derived from liquid-dominated geothermal reservoir hosted in marine metasedimentary rocks	No specific release event captured	Faults and fractures	Gas vents, springs
Paradox Basin, UT, USA	Thermal decomposition of carbonates	Reservoirs are vertically stacked, sandstones units, in fault-bounded anticlinal folds, capped by shale/siltstone units	No specific release event captured	Faults and fractures	Diffuse, gas seeps, springs
Florina Basin, Greece	Thermal decomposition of carbonates	Reservoirs are vertically stacked, limestone and sandstone units (upper unit at 300m depth), capped by silts and clays	No specific release event captured	Slow leakage along rock discontinuities	Springs, gas seeps

Table 3.1: *Chemins de fuites et événements déclencheurs dans différents sites d'émissions de CO_2 naturel (Lewicki et al., 2007).*

VI) Les travertins

1) Introduction

Certains analogues naturels présentent d'importants affleurements de dépôts carbonatés. Ces derniers sont d'âge quaternaire et sont cartés par des lithologies dénommées travertins.

Ces dépôts sont particulièrement abondants dans les gisements mal confinés et sont associés aux sources carbo-gazeuse et aux geysers.
Ils sont généralement localisés le long des failles, drains pour des fluides chargés en CO_2.

Du fait de leur présence systématique dans tous les sites étudiés, nous avons essayé de comprendre quelles étaient les caractéristiques de ces dépôts et quelles informations complémentaires à la géochimie des gaz leur étude pourrait nous apporter. La veille bibliographique effectuée a en effet été le support de la mise au point de notre méthodologie couplée géochimie des gaz/géochimie des travertins pour l'étude des analogues naturels.

2) Définition

Le terme travertin vient du latin « lapis tiburtinus », la pierre de Tibur. Il est originaire de Tivoli (l'ancienne cité de Tibur, dans la Rome antique) en Italie centrale, où ces dépôts sont intensivement exploités pour les constructions (Chaftez et Folk, 1984).

Les travertins au sens large se réfèrent à tous les dépôts non marins formés près des sources terrestres, rivières, lac ou grottes (Sanders et Friedman, 1967).
Cette définition inclut les travertins précipités dans les sources chaudes, également appelés «carbonate sinter», les tufs (précipités dans des sources froides, les lacs et les chutes d'eau), et les spéléothèmes, formés dans les grottes, ou dans des systèmes de fractures (Julia, 1983; Sanders et Friedman, 1967; Viles et Goudie, 1990; Pentecost, 1990; Pentecost, 1995b; Ford et Pedley, 1996; Fouke et al., 2000).

Les travertins au sens strict sont différenciés des tufs au regard de la température de l'eau dans laquelle ils précipitent.

D'autres auteurs différentient également tufs et travertins selon leur porosité et leur contenu fossilifère.
Les tufs sont en effet des roches poreuses, contenant des débris de plantes ou d'animaux, tandis que les travertins sont généralement plus compacts (Ford et Pedley, 1996 ; Evans, 1999).

La terminologie descriptive de ces différents termes varie dans la littérature.
Il existe donc une controverse sémantique concernant la différentiation des tufs et travertins, mais nous considérerons que les dépôts rencontrés sur le terrain sont des travertins au sens large.

3) Origine du carbone dans les travertins

La problématique de cette étude se focalisant sur la détermination de l'origine du CO_2 dans les fluides, l'utilisation de la classification de Pentecost (2005), se basant sur la nature du CO_2 dans les travertins ***(Table 3.2)*** est préconisée.

A. La classification de Pentecost

Origin		Carrier	pCO_2-Vol%	$\delta^{13}C$ (PDB‰) of travertine	pH	Typical morphology	Typical fabrics
Meteogene							
Evasive	Ambient	soil	1-10	-12 to -3	7-8,1	Stream crust, cascade, river dam, oncoids, stalagmites	Algal bushes and laminae, bryophytes and phytoclasts. Moldic porosity
	Super-Ambient	soil	1-10	-12 to +2	7-8,1	Stream crust, cascade, river dam	Algal bushes and laminae, bryophytes and phytoclasts. Moldic porosity
Invasive		atmosphere	<0,03	-20 to -9	9-11	Stream crust, river dam	Limited biofabric, usually sinter-like
Thermogene							
		Mantle, Magma, Decarbonatation	20-70	-1 to +10	6-7	Mounds and fissure ridge	Bacterial and cyanobacterial shrubs and laminae, abiogenic shubs. Fenestral porosity

Table 3.2: *Classification des travertins en fonction de l'origine du CO_2 (d'après Pentecost, 2005).*

→ Les travertins **météogènes** sont définis par l'auteur comme formés par des eaux souterraines chargées en CO_2 provenant de l'atmosphère ou du sol (c'est-à-dire, végétation terrestre et sol ayant fixé du CO_2 atmosphérique (Pentecost et Viles, 1994)).
Ils se formeraient dans des sources froides. Les sédiments sous-jacents sont généralement des roches carbonatées, et parfois des évaporites. L'atmosphère et le sol seraient les plus importants contributeurs conduisant à la dissolution des calcaires et à l'enrichissement du CO_2 dans l'eau.

→ Le second groupe (travertins dits **thermogènes**) contient parfois un CO_2 de type météorique, mais la plupart du CO_2 est originaire de processus thermiques dans la croûte terrestre.
Les compositions isotopiques en carbone sont en général plus « lourdes ». Ces travertins sont généralement associés à des zones de volcanisme et de tectonique active. Il est à noter que le terme thermogène ne se réfère pas exclusivement aux travertins formés dans des eaux chaudes.

B. Remarque sur la classification utilisée

La classification de Pentecost est fondée sur la répartition statistique des compositions isotopiques des travertins, et complète les classifications basées sur la morphologie et la fabrique (Pentecost, 1995b).

D'autres auteurs considèrent que le travertin est clairement thermogène pour des compositions isotopiques en carbone≥ 2‰ (Kele, comm. pers). Pour les travertins dont les compositions isotopiques en carbone sont comprises entre (-2‰) et (+2‰), une contribution de type météogène ne pourra donc être totalement exclue.
Dans tous les cas, les travertins de type thermogène tendent à être légèrement enrichis en ^{13}C.

4) Formation

Des eaux minéralisées chargées en éléments dissous peuvent aboutir à la formation de travertins et de tufs à l'émergence des sources (Doelling, 1994).

La formation des travertins nécessite trois étapes successives.

Dans un premier temps, il y a acquisition d'éléments en solution dans les eaux souterraines (équation ***(29)***), puis le transport aqueux des éléments dissous et enfin dépôt de travertins (précipitation de CaCO3, équation ***(30)***) (Crossey et al., 2006).

$$CO_2+H_2O+CaCO_{3\ (calcaire)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} +2HCO_3^-{}_{(aq)}$$
(29)

Les eaux chargées en CO_2 dissolvent le calcaire, ce qui augmente la concentration en calcium, en magnésium, ainsi que l'alcalinité des eaux souterraines.

$$Ca^{2+}_{(aq)} +2HCO_3^- \rightarrow CO_2+H_2O+CaCO_{3\ (travertins)}$$
(30)

Quand l'eau chargée en éléments dissous émerge à la surface, il y dégazage du CO_2 et refroidissement de l'eau, ce qui engendre la précipitation.

Au cours de son cheminement, l'eau devient saturée à légèrement sursaturée vis-à-vis de la calcite, et sursaturée vis-à-vis du CO_2. A l'émergence de la source, la PCO_2 diminue car le CO_2 s'échappe vers l'atmosphère, et le pH augmente de manière concomitante.
Du fait du dégazage, l'eau devient sursaturée vis-à-vis de la calcite, ce qui permet la précipitation de carbonates, également favorisée par l'évaporation (Turi, 1986 ; Gardner et al., 1996). Le dégazage et la précipitation se dérouleraient donc simultanément.

Les caractéristiques isotopiques de l'eau sont modifiées lors de son émergence. En effet, l'équilibre isotopique du système H_2O-CO_2-HCO_3^-, CO_3^{2-} est perturbé par le dégazage rapide du CO_2.

S'ensuit un rééquilibrage du système dans les conditions de surface, car le taux de dégazage du CO_2 diminue lorsque la distance à l'évent augmente. De même, l'exposition à l'air refroidit l'eau et favorise l'évaporation (Turi, 1986).

Il est à noter que les travertins pourraient constituer un piège ex-situ de CO_2 intéressant si le CO_2 mobilisé lors de la dissolution ne correspond pas à du CO_2 piégé dans des carbonates. Dans ce cas, le bilan de matière est nul (c'est-à-dire 1 moles de CO_2 dissous pour une mole de CO_2 piégée).

Ainsi, le transfert de CO_2 à partir d'un réservoir (superficiel ou profond) vers la surface, apparaît comme la condition indispensable à la formation de travertins, car il peut conduire à une sursaturation vis-à-vis de phases minérales carbonatées.

5) Paramètres contrôlant la précipitation

La chimie des eaux (pH, $[HCO_3^-]$, pCO_2 ...), les processus physiques (changements de température, dégazage, ébullition, évaporation…), l'hydrologie (vitesse du flux hydrique et surface affectée), les processus biologiques (photosynthèse et respiration) influenceraient la précipitation.

Du fait de la nature complexe et peu connue des processus intervenant, l'interprétation des données géochimiques peut s'avérer particulièrement ardue (Fouke et al., 2000; Pazdur et al., 2002).

A. Le $\delta^{13}C$ de la calcite

La composition isotopique en carbone des travertins est fonction de la source de CO_2 des espèces carbonées dissoutes dans les eaux souterraines ayant permis la précipitation, ce qui est à la base des classifications génétiques.

Elle peut être modulée en fonction des conditions de précipitation, sous l'effet notamment du dégazage du CO_2 (Panichi et Tongiorgi, 1976; Friedman, 1970; Gonfiantini et al., 1968; Usdowski et al., 1979; Guo et Andrews, 1996; Fouke et al., 2000; Minissale et al., 2002; Andrews, 2006).

B. Le $\delta^{18}O$ de la calcite

Le $\delta^{18}O$ des travertins est principalement influencé par trois facteurs, qui sont la température de l'eau à partir de laquelle le travertin précipite, le $\delta^{18}O$ de l'eau, et d'autres facteurs environnementaux, principalement l'évaporation (Andrews, 2006).
Dans des conditions d'équilibre isotopique, la température et le $\delta^{18}O$ de l'eau sont reliés à la composition isotopique des travertins. De nombreux formalismes ont été proposés dans la littérature (Craig, 1965; Anderson et Arthur, 1983; Hays et Grossman, 1991; Andrews, 2006).

C. Effets cinétiques et déséquilibre isotopique

L'équilibre isotopique entre les eaux et les travertins ne serait pas souvent atteint lors de la phase de précipitation, en relation avec des effets cinétiques lié au dégazage du CO_2, ou encore à l'évaporation (Usdowski et al., 1979).

Ce phénomène se traduirait isotopiquement. En effet, le CO_2 qui dégaze est enrichi en CO_2 léger (^{12}C), ce qui «alourdit» la composition isotopique des travertins, notamment ceux précipitant au niveau de l'évent.
Par exemple, des $\delta^{13}C$ ($CaCO_3$) très élevés (jusqu'à 16,3‰), attribués à des effets cinétiques, ont été reportés à la base des travertins du Nord Caucase (Lavrushin et al., 2006).

Ces effets seraient également visibles sur les faciès distaux, en aval de la source, qui auraient des $\delta^{13}C$ ($CaCO_3$) de plus en plus positifs. Dans ce cas, ceci serait induit par un dégazage plus progressif d'un CO_2 de plus en plus léger isotopiquement.
Les valeurs de $\delta^{13}C$ mesurés peuvent donc augmenter avec la distance à la source, ce qui a notamment été observé sur les différents faciès des travertins d'Angel Terrace dans le parc national de Yellowstone (Fouke et al., 2000).

De même un shit positif du $\delta^{18}O$ est attendu lors de la précipitation, par effet combiné de la précipitation de la calcite, du refroidissement de la température et de la forte influence de l'évaporation (Craig et al., 1963; Gonfiantini, 1986).

Guo et Andrews (1996) ont résumé les fractionnements isotopiques induits par ces effets cinétiques ***(Figure 3.9)***.

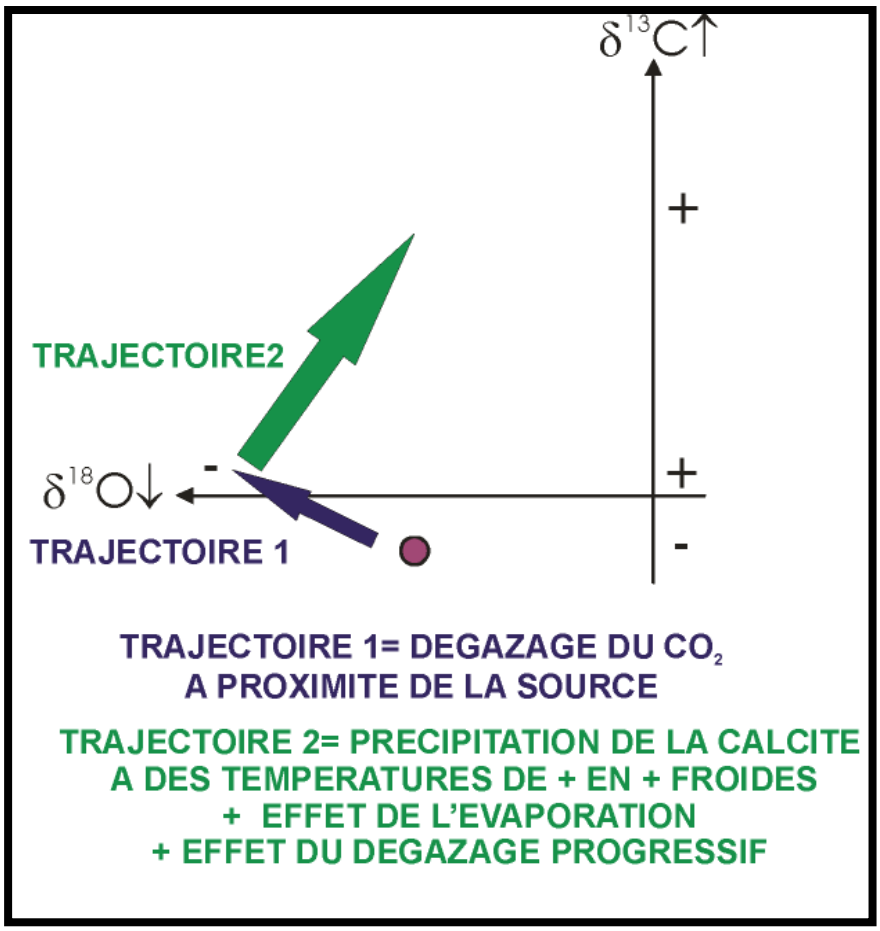


Figure 3.9: *Origine et impact sur les compositions isotopiques des travertins des fractionnements isotopiques induits par les effets cinétiques.*
Le point violet correspond à la composition initiale du travertin, avant les fractionnements isotopiques. Modifié, d'après Guo et Andrews (1996).

Il existe ainsi une véritable stratigraphie des travertins, qui se caractérise au niveau des fabriques minéralogiques et des compositions isotopiques. Ces modèles sont parfois complexes, du fait des changements latéraux du flux hydrologique ou de l'influence de l'activité biologique (Guo et Andrews, 1996; Fouke et al., 2000).

Cependant, bien que ces fractionnements influencent fortement les compositions isotopiques – et qu'il faille tenir compte de ces derniers -, la composition isotopique en carbone reflète quoi qu'il en soit la source du carbone, et la classification de Pentecost reste valide (Minissale et al., 2002; Minissale, 2004).

D. Autres sources de variations isotopiques

Des processus de fractionnements isotopiques additionnels peuvent s'ajouter aux fractionnements se déroulant lors du dépôt, tels ceux liés à la compaction des sédiments et la diagenèse (Folk et al., 1985; Manfra et al., 1976).

De plus, des variations isotopiques diurnes du $\delta^{13}C$ et du $\delta^{18}O$ sur les eaux des sources ont été mises en évidence par Amundson et Kelly (1987), Chaftez et al. (1991a) et Pentecost (1995c). Ces variations sont de l'ordre de $\Delta\ \delta^{13}C=2‰$. Les fractionnements liés à l'activité biologique sont explicités dans le paragraphe suivant.

E. Les processus biotiques et abiotiques

Les travertins sont de véritables laboratoires naturels pour comprendre les processus biotiques et abiotiques (Andrews et al., 1994; Crossey, comm. pers., 2006). Ceci a été particulièrement souligné par l'étude des travertins d'Italie et de l'ouest des États-Unis (Chaftez et Folk, 1984). La principale polémique est la compréhension du rôle respectif de ces deux types de processus dans la carbonatogénèse.

i. L'activité biologique: la carbonatogenèse directe et indirecte

Les travertins sont fréquemment associés à une activité biologique. Dans certains dépôts, les bactéries peuvent constituer 90% du réseau de grains (Chaftez et Folk, 1984). Certaines sources chaudes possèdent ainsi une riche flore bactérienne.

Les microbes phototrophiques peuvent mobiliser le CO_2 dissous pour réaliser la photosynthèse et réaliser la carbonatogenèse (Krumbein, 1979; Pentecost, 1995c). Les auteurs évoquent le terme de carbonatogenèse directe.

Par opposition, la carbonatogenèse indirecte se réfère au fait que l'activité physiologique de certains organismes peut tendre à augmenter le pH dans l'eau et induire la carbonatogenèse.
La sursaturation en calcite de l'eau ne serait donc pas forcément seulement assumée par le dégazage du CO_2. De plus, les micro-organismes sont un terrain particulièrement favorable pour la nucléation cristalline, ce qui argumente également l'influence du rôle de l'activité biologique (Pentecost et Riding, 1986).

L'activité biologique pourrait ainsi lutter contre le transfert du CO_2 de l'eau vers l'atmosphère, ce qui est exploité dans certaines expériences sur sites pilotes (CHAPITRE I).

Quelques études tendraient à montrer que les processus biotiques seraient majoritaires et réguleraient la précipitation de la calcite en été et au printemps, tandis ce que les processus inorganiques domineraient pendant l'hiver. L'alternance de laminations claires et foncées refléterait ainsi ces fluctuation saisonnières (Gardner et al., 1996; Kano et al., 2003). Ceci est particulièrement bien marqué dans les laminations des stromatolithes.
La polémique existante est renforcée par le fait qu'il n'existe pas de critères de diagnostic absolus, rendant complexes les interprétations, principalement celles concernant les fractionnements isotopiques observés.

ii. Activité biologique et fractionnement isotopique

Certains fractionnements isotopiques en $\delta^{13}C$ observés dans les lamines de travertins ont été attribués à un effet biologique (Guo et Andrews, 1996).

Par exemple, certains échantillons auraient des $\delta^{13}C$ plus forts par effets photosynthétiques (le ^{12}C est mobilisé par les organismes), mais les auteurs ne négligent par l'effet éventuel de la distance des dépôts par rapport à la source.

Au contraire, certains enrichissements en ^{13}C ne peuvent être explicités par des processus abiotiques, ce qui permet de conclure à une potentielle influence biotique. Un argument majeur est apporté par les fabriques cristallines, qui sont dans ce cas fortement influencées par les micro-organismes. L'amplitude de l'effet biotique sur le $\delta^{13}C$ pourrait être de 1 à 6 ‰ (Guo et Andrews, 1996). Ce phénomène a été appelé le « metabolic shift »par Mc Connaughey (1989).

Ainsi les isotopes des travertins permettraient, dans une certaine mesure, d'enregistrer l'effet biologique.

Il est à noter que la recherche sur les mécanismes de formation des travertins a été relancée par le séquençage d'organismes retrouvés dans des sources hydrothermales de Mars, ce qui pose des jalons pour la compréhension de l'origine de la vie sur terre.

6) Environnement de dépôts

Chaftez et Folk (1984) distinguent 5 classes de dépôts de travertins, correspondant à des environnements de dépôts très variés :

iii. les dépôts de chute d'eau et de cascade
iv. les remplissages de lacs
v. les cônes et les dépôts de pentes (« sloping mounds »)
vi. les monts en terrasses (« terraced mounds »)
vii. les dépôts associés à des fissures (« fissure ridge »)

Une grande variation des faciès de travertins peut être observée sur un même site, à la faveur de la topographie locale (Guo et Riding, 1999). La morphologie des travertins est également contrôlée par le climat, l'hydrologie et la tectonique. L'érosion subie par ces dépôts explique leur délicate préservation.

VII) Les travertins thermogènes: expression à la surface de la présence de fluides profonds?

La découverte de travertins de type thermogène n'a été avérée que tardivement dans la littérature (Liu, 2003). Les compositions isotopiques des travertins thermogènes les plus étudiés ont été compilées ***Figure 3.10***.

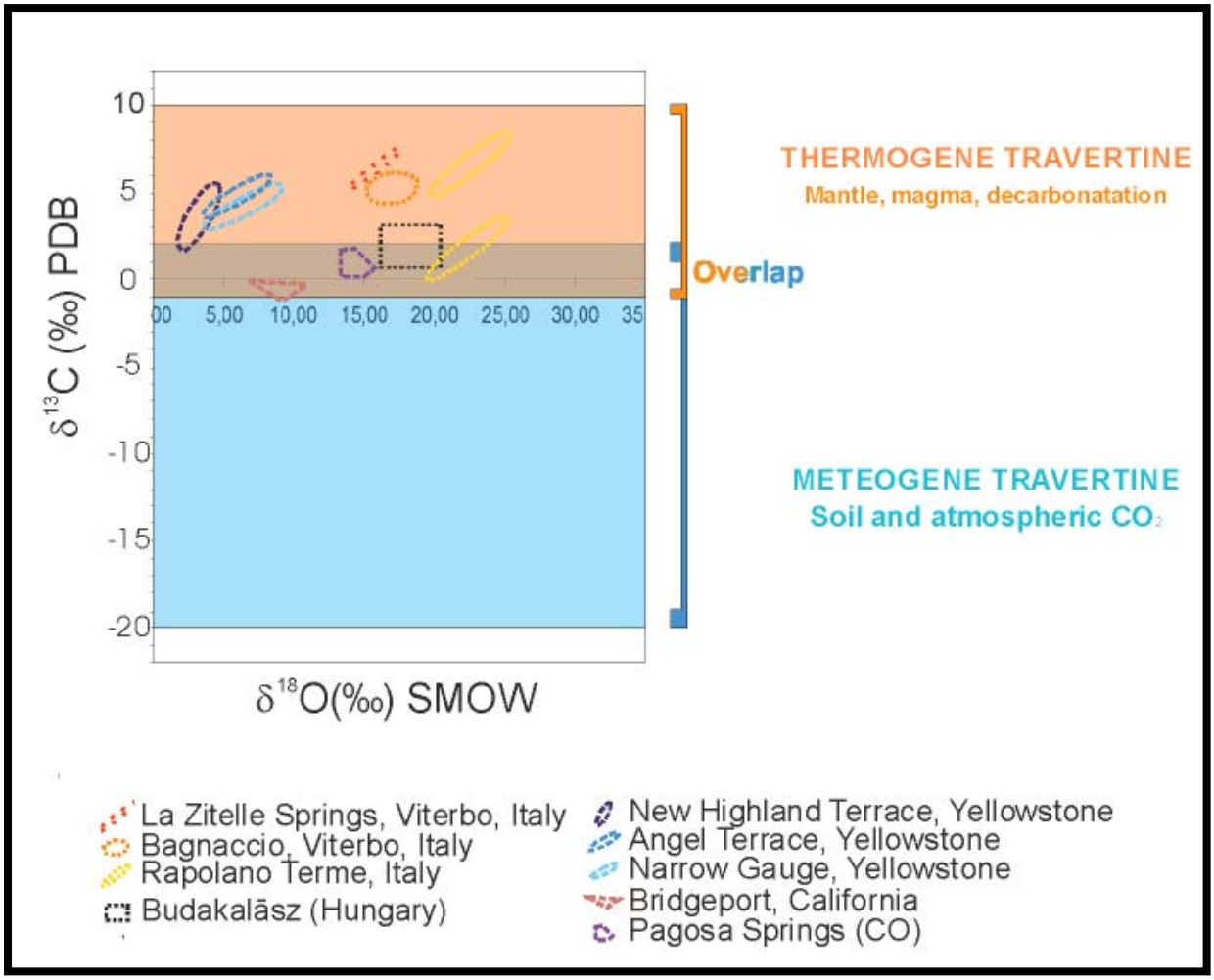


Figure 3.10: *Principaux travertins thermogènes documentés dans la littérature. Compilation de Kele et al. (2003) et Fouke et al. (2000).*

Cette mise en évidence a renforcé l'étude des relations entre les fluides profonds et les fluides de sub-surface (Duchi et al., 1992).
En effet, bien que récentes, les quelques études couplant la géochimie du gaz (et donc des fluides profonds) à celle des travertins ont révélé que ces dépôts seraient dans certains cas le reflet du transfert de CO_2 profond (crustal et/ou mantellique) vers la croûte et du mélange de celui-ci avec les eaux météoriques superficielles (Crossey et al., 2006). La ***Table 3.3*** résume les principales données obtenues par les études couplant la géochimie des gaz et des travertins.

Références bibliographiques	Localisation du site étudié	Gaz		Travertins		Remarques
		Géochimie des Gaz rares	δ13C (CO_2) en °/₀₀	δ13C ($CaCO_3$) en °/₀₀	$^{87}Sr/^{86}Sr$	
Crossey et al., 2006	Grand Canyon (Arizona)	R/Ra= 0,07-0,15; He/Ar et He/Ne forts			$^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés =0,7115-0,7177, ce qui suggère des échanges avec le socle radiogénique Précambrien	Localisation des sources "endogéniques" le long des failles Laramides
Jamtveit et al., 2006	Troll Thermal springs, Svalbard, Norway		-7	2-4		
Newell et Crossey, 2005	Rio Grande Valley (New Mexico)	R/Ra= 0,11-0,6			$^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés	Les travertins sont sans doute thermogènes
Newell et al., 2005	Ouest des EU (New Mexico, Colorado, Arizona)	R/Ra=0,083-1,162				Corrélation entre la présence de travertins et les zones de dégazage mantellique régionales mises en évidence par tomographie sismique
Minissale, 2004	Italie Centrale	4 zones majeures d'enrichissement en ^3He (Larderello, province magmatique quaternaire (Rome), Alban Hills, Naples, Vulture Volcano)		Présence de travertins thermogènes et météogènes	87Sr/86Sr montrent la signature des roches carbonatées mésozoiques dissoutes dans les eaux	Corrélation $\delta^{13}C(CO_2)$g et $\delta^{13}C$ ($CaCO_3$)
Shitpon et al., 2004	Crystal Geyser (Utah)		-6,76-6,42	$\delta^{13}C$(travertins et veines) = (+3)-(+8.5)		
Liu et al., 2003	Baishuitai area (SW China)		-7.87	(+2.18)- (6.04)		Travertin = mélange entre du CO_2 provenant du sol (14%) et source profonde
Minissale et al., 2002	Région nord de Rome	Est Tiber Valley R/Ra=0,03	$\delta^{13}C(CO_2)$ recalculé <-20	Météogènes		
		Ouest Tiber Valley R/Ra>2	$\delta^{13}C(CO_2)$ recalculé= origine crustale et/ou mantellique	Thermogènes		Travertins localisés le long des failles

Table 3.3 : *Principales données obtenues par les études couplant la géochimie des gaz rares et la géochimie des travertins*

Il apparaît que les travertins thermogènes sont généralement associés à la présence des fluides d'origine mantellique, ce qui a pu être mis en lumière par les rapports isotopiques de l'hélium. Une corrélation systématique entre le $\delta^{13}C$ (CO_2)gaz et le $\delta^{13}C$ ($CaCO_3$) a également parfois été observée (Minissale et al., 2002 ; Minissale, 2004).

A l'échelle européenne, les cartes de répartition de la présence d'une composante en hélium mantellique (Ozima et Podosek, 2001) et des travertins thermogènes (Pentecost, 1995b) semblent intimement corréler ***(Figure 3.11 et 3.12)***.

Le fait qu'il peut exister des sources communes entre les fluides à l'origine des travertins et les fluides profonds ouvre des perspectives nouvelles pour la caractérisation des fuites et des paléo-fuites de CO_2 dans les analogues naturels, bien que l'étude des travertins anciens reste un challenge, du fait de leur mauvaise préservation (Sant'Anna et al., 2004).
Ces dépôts étant encore largement sous-utilisés pour tracer la migration de CO_2 profond vers la surface, nous nous efforcerons donc de déterminer le lien qu'il peut exister entre les fluides des réservoirs de CO_2 et les travertins pour chacun des sites étudiés.

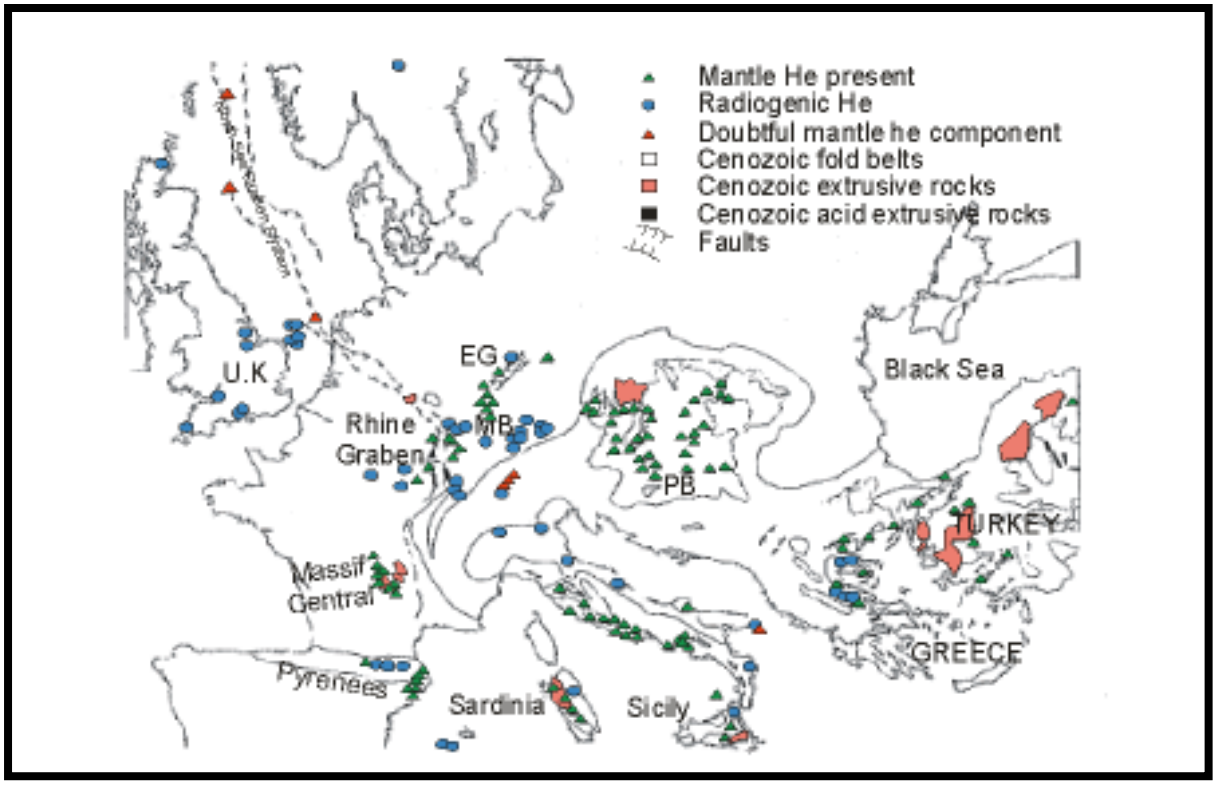


Figure 3.11: *La distribution des isotopes de l'hélium dans la croûte ouest-européenne. (PB= Bassin Pannonien). Modifié, d'après Ozima et Podosek (2001).*

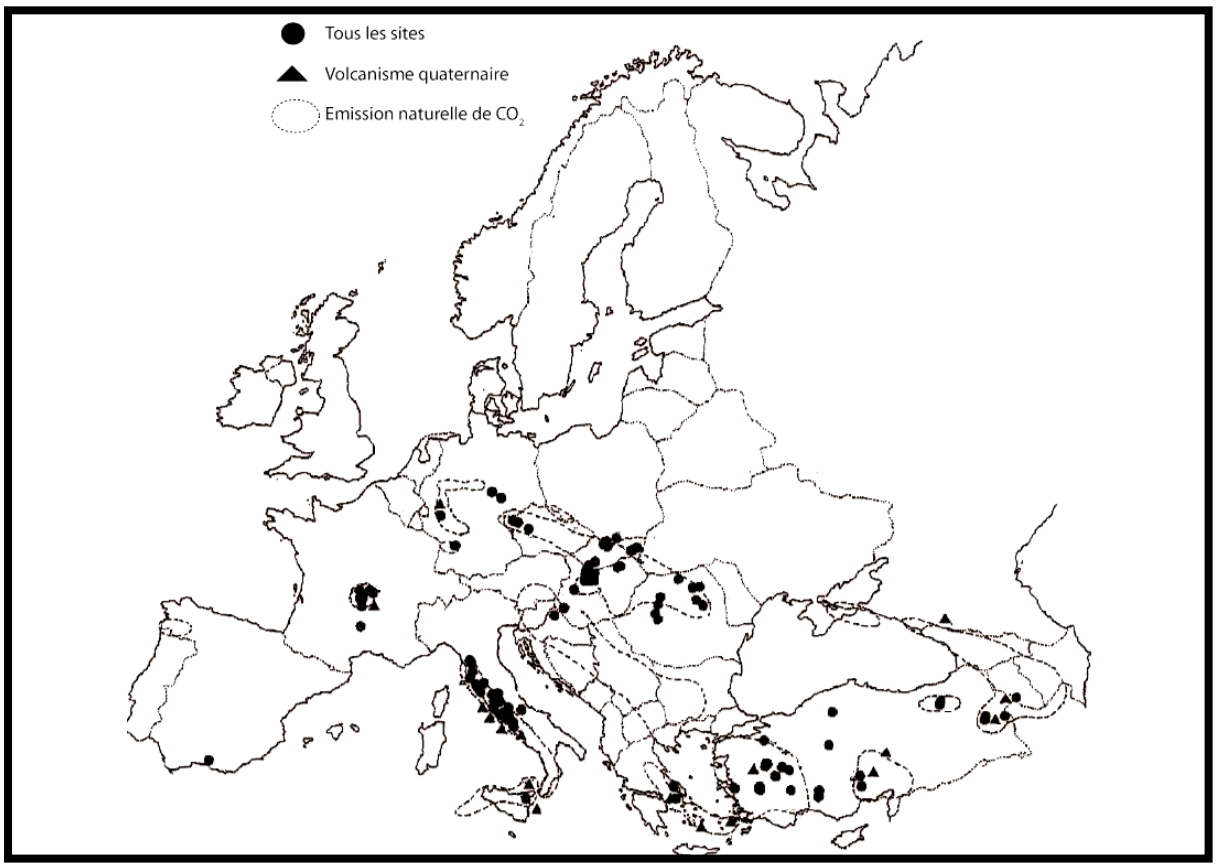


Figure 3.12: *La distribution des travertins thermogènes et des émissions naturelles de CO_2. Modifié, d'après Pentecost (1995b).*

B. ETUDE DE DEUX PROVINCES A CO_2

I) Objectifs et description de notre étude

Notre étude s'est portée sur deux analogues naturels: la **province carbo-gazeuse française** et le **Plateau du Colorado.** Sur ces deux provinces, des échantillons gazeux ont été collectés en tête de puits, et sur évents naturels. Des échantillons de travertins ont également été prélevés.

En France, nous avons échantillonné le gisement de CO_2 de Montmiral (Drôme) et les sources hydrothermales de Ste Marguerite (Puy de Dôme).
Sur le Plateau du Colorado, nous nous sommes concentrés sur les sources de Green River (Utah), le gisement de CO_2 de Springerville-St Johns (Arizona) et le site de Soda Spring (Idaho), dans les Middle Rocky Mountains, au nord du Plateau.
Nous décrirons le contexte géologique de chacun de ces sites et présenterons les résultats obtenus sur les gaz (composition chimique du gaz, isotopie des espèces carbonées, isotopie et composition chimique des gaz rares) et sur les travertins (isotopie du carbone et de l'oxygène).

Les objectifs de ces études sont les suivants:

- Dans un premier temps, nous déterminerons l'origine du CO_2 dans chacune des provinces étudiées, à la fois dans la phase gazeuse et dans les travertins.

- Nous caractériserons également les processus physiques associés, à l'aide des outils géochimiques présentés (géochimie des gaz rares et des isotopes stables).

- A l'aide des informations collectées, nous tenterons de reconstruire le système CO_2, c'est-à-dire de **retracer l'histoire géologique et géochimique du CO_2**, au cours de sa formation, sa migration, son accumulation, et éventuellement sa dysmigration. Il est à noter que le terme « système CO_2 » est choisi par analogie avec les systèmes pétroliers, qui sont également le siège de processus génétiques et post génétiques.

- *In fine*, nous essayerons de dégager les principales caractéristiques géologiques et géochimiques des gisements et des sites présentant des manifestations de fuites. Cette comparaison devrait permettre de déterminer **les conditions nécessaires au confinement optimal du gaz dans le sous-sol et les critères de détection des fuites.** Nous discuterons également l'intérêt de la méthodologie choisie pour caractériser les systèmes CO_2.

Loin de vouloir faire une étude et un échantillonnage complets de chacun de ces sites, les résultats obtenus nous serviront à établir des points de comparaison et de différence afin de mettre en évidence les principaux critères géochimiques et

géologiques clés expliquant la pérennité ou l'absence de confinement des sites naturels. L'étude de sites de contextes géologiques variés, compris dans deux provinces à CO_2 aux Etats-Unis et en France, devrait ainsi fournir la base de notre monitoring spatial, afin de tenter de généraliser les processus mis en évidence.
Les principales caractéristiques de chacun des sites étudiés sont résumées ***Figure 3.13.***

Les analyses des compositions chimiques et isotopiques des espèces carbonées des gaz ont été réalisées au laboratoire de géochimie de l'IFP. Les analyses des concentrations et des compositions isotopiques des gaz rares ont été effectuées à l'IPGP avec l'aide de Manuel Moreira. Les compositions isotopiques ($\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$) des carbonates ont été déterminées à l'Université Pierre et Marie Curie, au laboratoire de Paléoenvironnements par l'équipe de Laurent Emmanuel.

LES SITES NATURELS ETUDIES: CARACTERISTIQUES

	CONTEXTE GEOLOGIQUE	RESERVOIR	COUVERTURE	TRAVERTIN	MANIFESTATIONS DE FUITES DE CO_2 EN SURFACE
PLATEAU DU COLORADO ET BASIN AND RANGE					
Le gisement de Springerville-St Johns (Arizona)	Bassin de Holbrook dans le complexe volcanique du Springerville Volcanic Field	Permian Supai Formation (Dolomie, grès et silts)	Evaporites et shales	●	Sources riches en CO_2 dissous
Les geysers et sources carbo-gazeuses de Soda Spring (Idaho)	Site géothermique dans les Middle Rocky Mountains	?	?	●	Geyser, sources carbo-gazeuses
Les geysers et sources carbo-gazeuses de Green River (Utah)	Bassin Paradox	Grès jurassiques (Formation Wingate, Navajo et Entrada)	Niveaux riches en argile jurassiques	●	Geyser, sources carbo-gazeuses
LA PROVINCE CARBO-GAZEUSE FRANCAISE					
Le gisement de Montmiral (Drôme)	Bassin de Valence	Grès et dolomies du Trias < Calcaire argileux de l'Hettangien	Évaporites du Rhétien argilo-calcaires du Sinémurien	●	✕
Les sources carbo-gazeuses de Sainte Marguerite (63)	Plaine de la Limagne, site volcano sédimentaire	✕	✕	●	Geyser, sources carbo-gazeuses

Figure 3.13: *Présentation générale des différents sites étudiés : contexte géologique, réservoir, couverture, présence ou absence de travertins et évidence de fuites de CO_2 en surface.*

II) La Province carbo-gazeuse française

1) Généralités

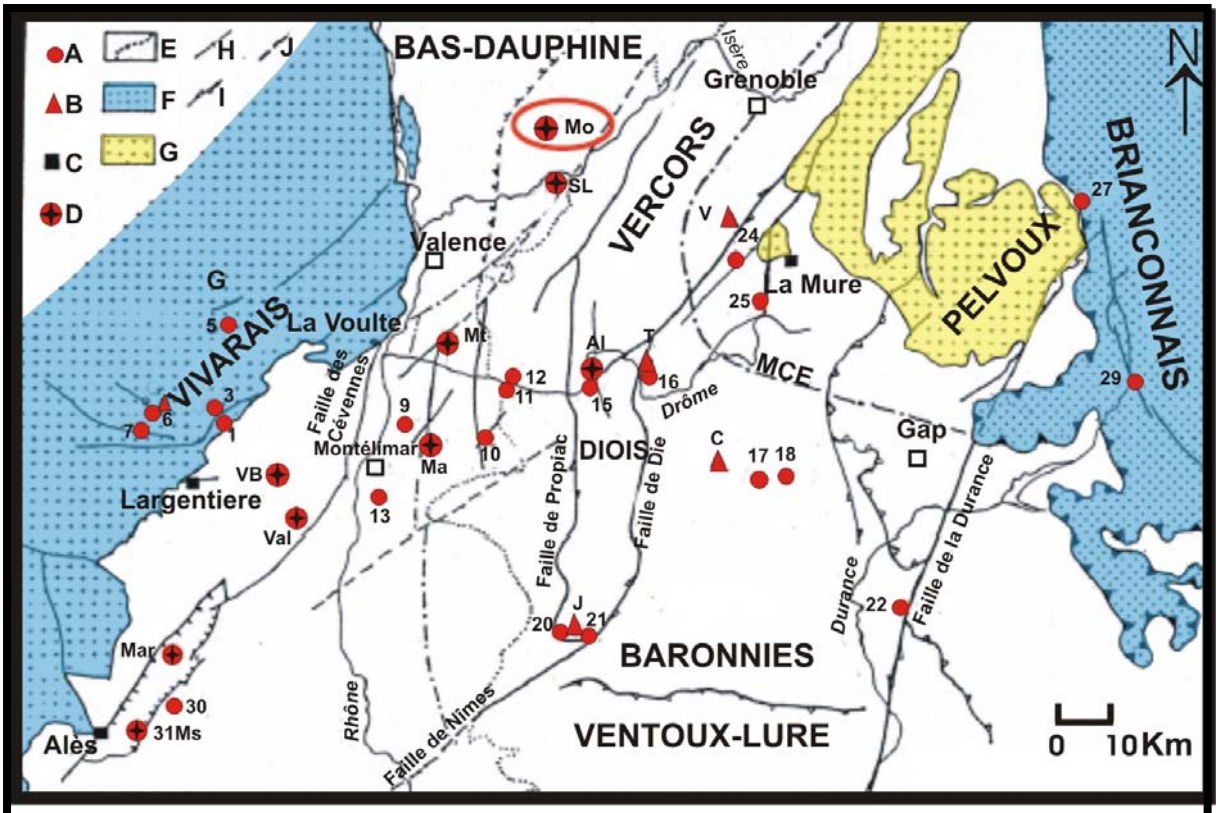
En Europe occidentale, la ceinture péri alpine carbo-gazeuse s'étend sur une zone de 300 kilomètres en avant de l'arc alpin, des Pyrénées aux Sudètes en passant par le Massif Central Français, le Languedoc et le bassin inférieur du Rhône, ainsi que l'Erzgebirge, le massif schisteux et le fossé rhénan (Maisonneuve et Risler, 1979).

En France, cette vaste province européenne correspond au Bassin du Sud-Est, situé dans la vallée du Rhône, au sud est du Massif Central. Il s'étend en offshore dans le Golfe du Lyon. Il est limité à l'Est et au Sud par les orogènes tertiaires (ouest des Alpes, orogène pyrénéo-provençal).

Entre 1958 et 1962, les campagnes d'exploration pétrolière réalisées dans le bassin du sud-est ont révélé huit accumulations de CO_2 naturel (Blavoux et Dazy, 1990), dans la couverture sédimentaire s'étendant en avant de l'arc alpin ***(Figure 3.14)***.
Il s'agit des accumulations de Montmiral et de Montoison, dans le bassin de Valence (dans le Miocène), Villeneuve de Berg, Quissac, Vacquières et Vaunage (dans le Mésozoïque), ainsi que l'accumulation des Angles et de Jouques (dans la zone d'avant-pays alpin). Seule l'accumulation de Montmiral est exploitée.
Toutes ces occurrences sont situées le long de failles majeures, qui sont généralement des structures extensives profondes. Certaines d'entre elles affectent le socle et affleurent au niveau du Massif Central Français ***(Figure 3.14)***.

Les réservoirs de ces occurrences sont généralement des calcaires du Jurassique inférieur et du Trias, ainsi que des dolomies et des grès. La profondeur de ces réservoirs varie de 200 mètres à 5000 mètres (Czernichowski-Lauriol et al., 2003).

Outre ces indices de CO_2 profond rencontrés par forages, des indices variés attestant de la présence de CO_2 en surface sont également connus dans ce bassin. Ils se manifestent par des sources carbo-gazeuses froides, réparties dans les départements de la Drôme, de l'Isère et des Hautes Alpes, des émanations naturelles « sèches » de gaz carbonique et de méthane appelées mofettes.
Les gaz libres des sources carbo-gazeuses sont principalement constitués de CO_2, dont la teneur dépasse souvent 95%, accompagné d'azote, d'oxygène et de méthane en traces. Par opposition, la composition des mofettes est plus riche en méthane, les teneurs en CO_2 ne dépassant jamais 10% (Czernichowski-Lauriol et al., 2003).
Ainsi, la province carbo-gazeuse française est un exemple de sites contenant à la fois de petits champs de CO_2 et de nombreuses sources carbo-gazeuses ***(Figure 3.14)***.



A. Source carbo-gazeuse, B. Mofette, C. Mine, D. Forage pétrolier
E. Couverture sédimentaire avec front des plis sub-alpin
F. Zone Pennique, G. Socle cristallin, H. Faille profonde décelée par la géophysique, I. Décrochement, J. Faille indifférenciée,
MCE. Chevauchement des massifs cristallins externes

Source carbo-gazeuse: 1. Vals, 3. Asperjoc, 5. Dornas, 6. Neyrac, 7. Jaujac, 9. Condillac, 10. Pont-de-Barret, 11-12. Aouste, 13. Allan, 15. Aurel, 16. Aix en Diois, 17. St Pierre d'Argenson, 18. Aspres, 20. Propiac, 21. Buis, 22. Entraix, 24. Monestier de Clermont, 25. Cornillon, 27. Monetier-les-Bains, 29. Risoul, 30. Les Fumades

Mofettes: V. Vif, J. Les Jonchiers, G. Grotte de la mort (Neyrac), C. Col de Cabre

Forages: Mo. Montmiral 2, Mt. Montoison, Ma. Marsanne, Al. Aurel, SL. St Lattier, VB. Villeneuve-de-Berg, Val. Valvignières, Ms 31. Mons, Mar. St Jean de Maruejols

Figure 3.14: *La ceinture péri-alpine carbo-gazeuse française : sources carbo-gazeuses, mofettes et forages (Blavoux et Dazy, 1990).*

La localisation des deux sites étudiés dans la province carbo-gazeuse française est présentée ***Figure 3.15***.

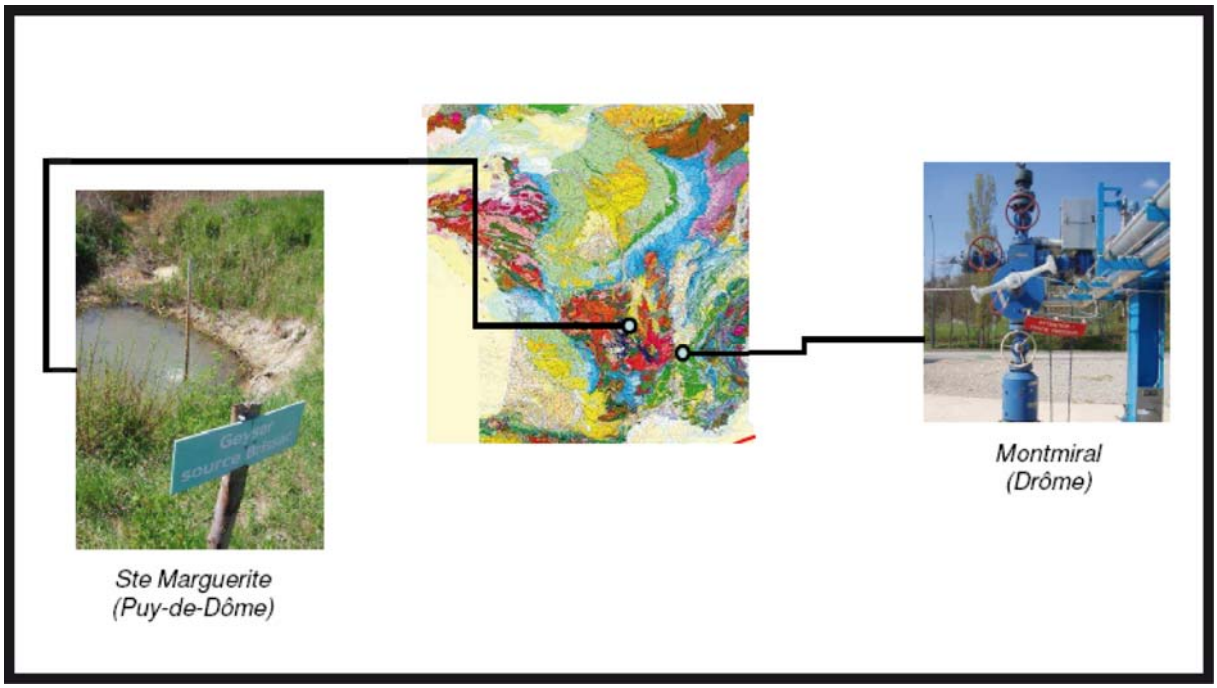


Figure 3.15: *Localisation du gisement de CO_2 de Montmiral (Drôme) et des sources carbo-gazeuses de Sainte Marguerite (Puy de Dôme).*
D'après Bonijoly (2007).

2) Contexte Géologique général

La ceinture péri-alpine a été affectée par une tectonique cassante, directement liée à l'orogenèse alpine, essentiellement caractérisée par des mouvements verticaux de la croûte, créant une succession de horsts et de grabens. Les rejets sont parfois très importants, comme en Limagne ou dans le fossé rhénan.
Les fractures profondes assureraient la communication avec la surface de la croûte inférieure et du manteau supérieur, ce qui aurait pour conséquence le dégazage du CO_2 mantellique et infra-crustal. Le CO_2 de cette ceinture serait ainsi principalement endogène (Blavoux et al., 1982; Blavoux et Dazy, 1990; NASCENT Program, 2005).
Deux types de province sont distinguées, à savoir les provinces à CO_2 mantellique et infra-crustal à volcanisme alcalin, et la province à CO_2 métamorphique.
Dans ce cas, la présence de CO_2 est conditionnée par la présence de carbonates, dont la décomposition thermique engendre la formation. Le volcanisme calco-alcalin est notable (Czernichowski-Lauriol et al., 2003).

L'histoire de la partie française de la ceinture péri-alpine carbo-gazeuse s'inscrit dans le cadre de l'évolution sédimento-tectonique de la marge européenne de la Téthys au cours du Mésozoïque.
Le bassin du Sud-Est est un vaste bassin subsident installé dès le Trias sur la plate forme continentale de la Téthys, en bordure du domaine briançonnais. Le rifting téthysien au Lias et au Dogger constitue un événement majeur dans l'histoire du bassin.

Au cours du Malm et du Crétacé inférieur, une subsidence de l'ensemble est contemporaine d'une seconde phase de rifting, en réponse au rifting de l'Atlantique. Les dépôts marins mésozoïques témoignent de milieux marins ouverts et pélagiques. A partir du Crétacé supérieur, l'inversion de la marge annonce la collision alpine et entraîne la disparition progressive du bassin. Le socle varisque affleure directement dans le Massif Central ou est couvert de formations gréseuses (graben de la Limagne) ou carbonatées (Perrier et Montmiral).

3) Le site de Montmiral

A. Contexte Géologique

Le site de Montmiral est situé dans la partie nord du bassin du sud-est, dans les sédiments miocènes du sous-bassin de Valence ***(Figure 3.16)***.

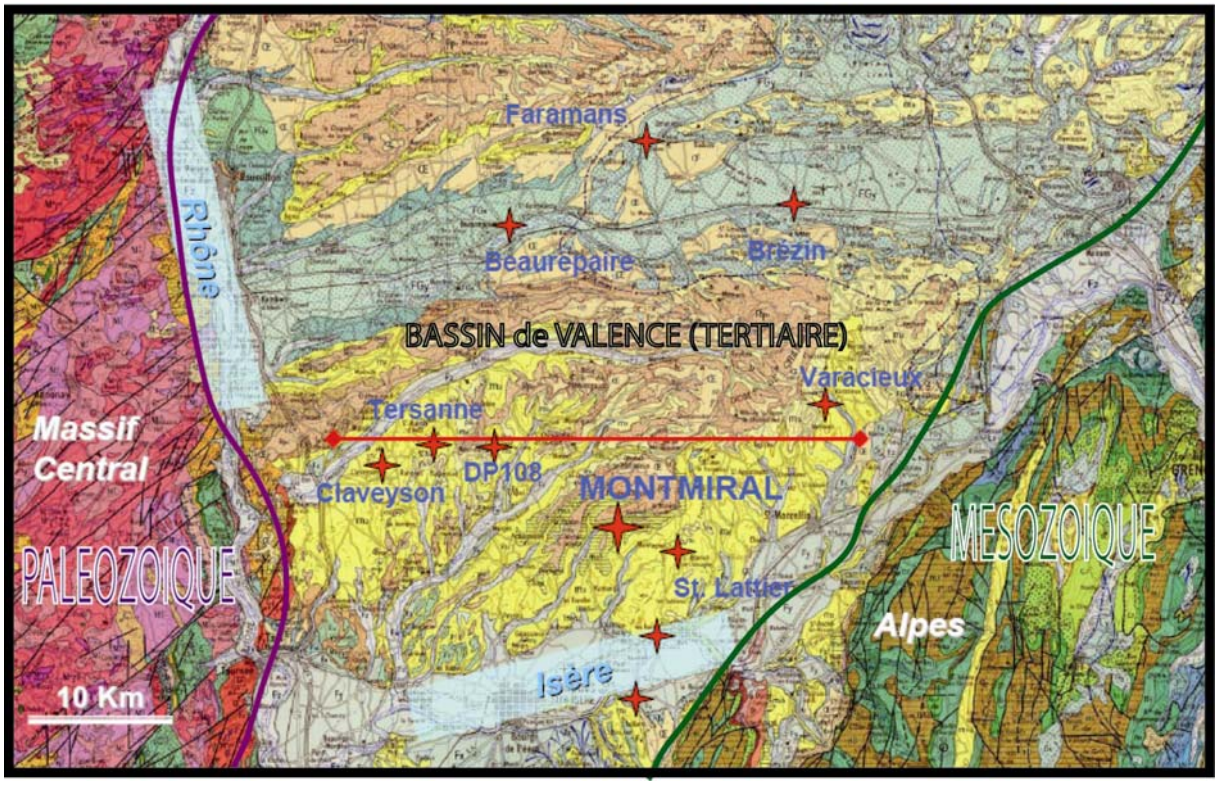


Figure 3.16 : *Localisation du gisement de Montmiral. Les autres petites accumulations de CO_2 sont également signalées. Le bassin de Valence est limité à l'est par la chaîne alpine, et à l'ouest par le Massif Central Français. Modifié, d'après Document BRGM*

Réalisé en 1961, le forage de Montmiral VMO_2 (2480 mètres) a rencontré des indices de CO_2 dans les niveaux de l'Hettangien (entre 2410 et 2432 mètres) et mis au jour un important réservoir de CO_2 envahi d'eau douce à 0,14g/L de NaCl dans les couches du Trias inférieur (entre 2450 et 2471 mètres) et les fissures du socle métamorphique (2471-2480 mètres).

Le site de Montmiral est exploité par la société Air liquide, qui a mis en service en 1991 une petite unité de production de CO_2 de 300 tonnes/jour. Les réserves sont estimées à 25 millions de tonnes.
Le principal réservoir de CO_2 est constitué par les grès et dolomies du Trias inférieur, formant une série continentale passant d'un système fluviatile à un environnement de plaine d'inondation, avec alternance périodique de phases d'ennoiement et de phase d'émersion avec érosion et phénomènes pédogénétiques. Les couches évaporitiques du Rhétien (anhydrite, argile et dolomies) séparent les deux accumulations, bien que des fractures ouvertes assurent la connexion entre la base de l'Hettangien et le socle (Pearce et al., 2003b). Ces fractures assureraient en outre la productivité du réservoir. La colonne litho-stratigraphique du puits VMO_2 est présentée ***Figure 3.17***.
Les dépôts marins du réservoir à CO_2 de l'Hettangien sont surmontés d'une couverture argilo-calcaire sinémurienne.

Les sources riches en CO_2 et les eaux fortement minéralisées présentes dans le bassin de Valence attesteraient de la migration du CO_2 vers la surface, au travers des couvertures, le long de failles et de fractures.
Le gaz est composé à 97% de CO_2 et, selon les auteurs, ne serait pas exclusivement d'origine magmatique (Pearce et al., 2003b). En effet, le stockage dans un réservoir carbonaté induirait une rééquilibration avec les carbonates dissous dans l'eau (NASCENT Program, 2005).

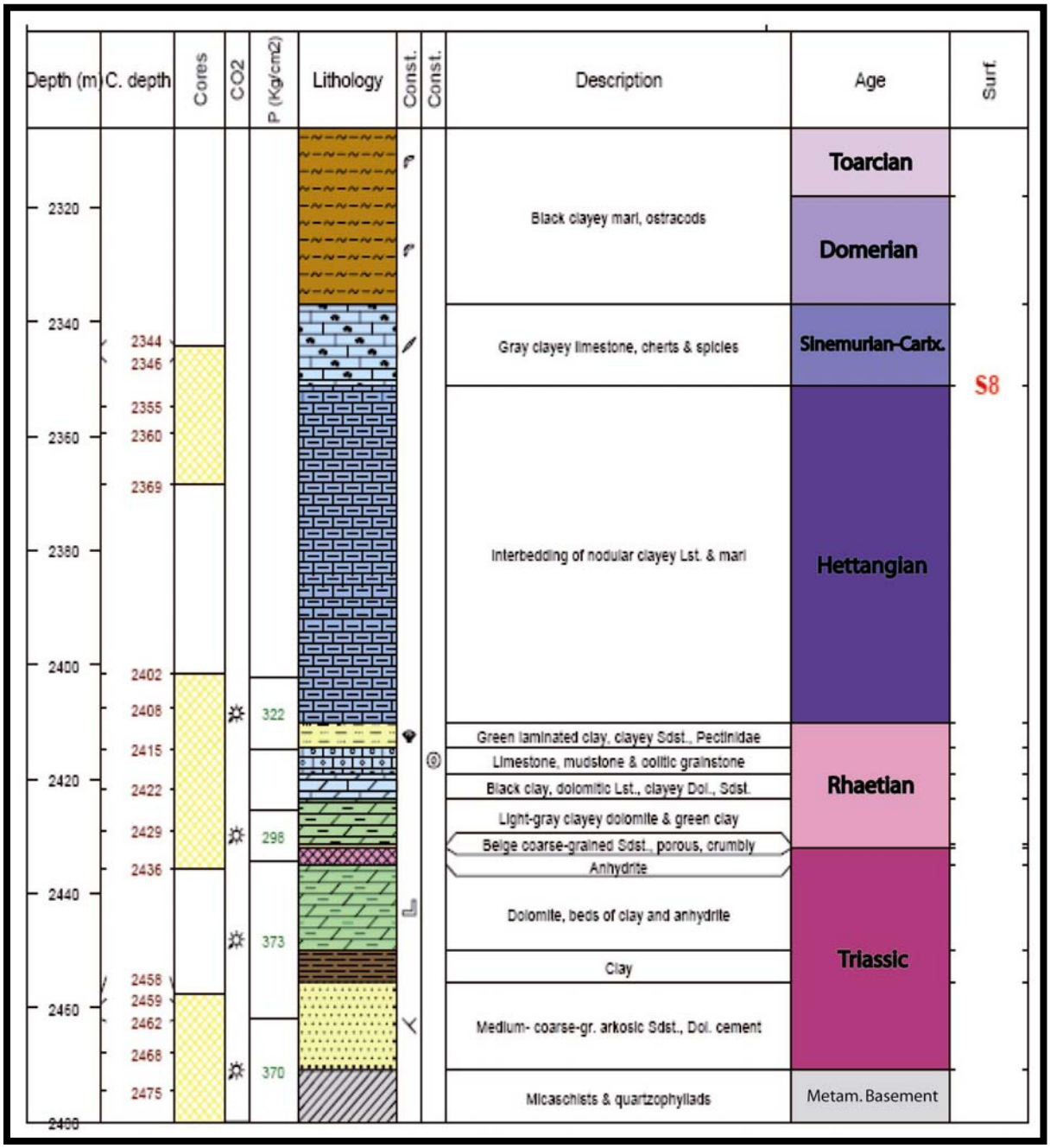


Figure 3.17: *Colonne lithostratigraphique du puits VMO₂, du Trias au Lias (Le Nindre et al., 2006).*

B. Etudes préliminaires

Dans le cadre du projet NASCENT (**N**atural **A**nalogues for the **S**torage of CO_2 in the geological **EN**vironmen**T**), le site de Montmiral a été largement étudié pour éclairer le comportement du stockage en aquifère (Pearce et al., 2004).
Les études préliminaires ont été riches en enseignements pour la compréhension des interactions physiques et chimiques entre les roches réservoirs et les fluides

(CO_2/eau/huile), aspects décisifs pour assurer la pérennité des stockages (Audibert, 2003).
La géochimie des fluides produits (eau et gaz) a permis de calculer la composition chimique de la saumure *in situ*, c'est-à-dire dans le réservoir, en s'affranchissant des effets de dégazage. Son origine a pu être évaluée (eaux de mer triasiques évaporées) et sa dilution éventuelle par des eaux météoriques avant ou pendant la mis en place du CO_2 a été mise en évidence (Pauwels et al., 2007).
Les concentrations en éléments majeurs ont permis de montrer que certains processus de dissolution, notamment de feldspaths potassiques et d'anhydrite, et de précipitation de minéraux contenant du Ca et du Mg, sont attribuables à la présence du CO_2.

Le développement d'une porosité secondaire (de l'ordre de 3,8%), liée à la dissolution des feldspaths potassiques a été caractérisé par comparaison des paragenèses diagénétiques des réservoirs gréseux de Montmiral, qui produisent du CO_2 et de ceux de St Lattier, qui ne présentent pas d'évidence de CO_2 (NASCENT Program, 2005). Les modélisations suggèrent que cette dissolution aurait conduit à la précipitation de kaolinite, de minéraux carbonatés et de calcédoine. Ceci a été confirmé par les observations pétrographiques, à l'exception de la présence de calcédoine.
Cependant, le piégeage minéralogique du CO_2 mis en place n'a pas été clairement avéré, et apparaît comme un phénomène mineur (Pauwels et al., 2007).

Au contraire, des chemins de migration du CO_2 le long de fractures dans les calcaires rhétiens surmontant le réservoir triasique ont été mis en évidence, attestant d'événements de fracturation liés au développement du bassin et à son uplift.
La dernière génération de fractures présente des minéralisations de calcite. L'observation d'inclusions fluides dans ces dernières atteste que du CO_2, des hydrocarbures liquides et de l'eau ont pu être mobilisés hors du réservoir via ces fractures (Pearce et al., 2003b). La micro-fracturation contrôlerait ainsi la précipitation du CO_2 supercritique. Tout comme dans les réservoirs, le degré de précipitation de la calcite associée à la migration du CO_2 serait très faible et ne scellerait pas les fractures. De plus, un processus de migration actuel du CO_2 n'a pas été clairement identifié.

C. Echantillonnage

i. Le gaz

Trois missions ont été organisées sur le site de Montmiral depuis 2002 (en 2002, 2006 et 2007), afin d'effectuer **trois échantillonnages du gaz du puits VMO$_2$ au cours du temps** et ainsi tester notre méthode géochimique au cours d'un monitoring temporel.

ii. Les travertins

Des travertins *actifs** et *inactifs*** (fossiles) ont été observés à proximité de l'Isère, près du lieu-dit de la Sône ***(Figure 3.18)***. Ce site est réputé pour ses fontaines pétrifiantes et est devenu un site touristique. Des échantillons de travertins fossiles ont pu être collectés au cours de la dernière mission en avril 2007.

Figure 3.18: *Localisation des dépôts de travertins prélevés en 2007 (Source : Géoportail IGN).*

A l'échelle de l'affleurement, les dépôts de travertins sont typiques de dépôts de pente d'environnement de chute d'eau et de cascades.

A l'échelle macroscopique, deux types de faciès sont particulièrement identifiables sur le travertin échantillonné à Montmiral.
Au sommet de l'échantillon, un travertin au sens strict présente de fines laminations ***(Figure 3.19)***. Une fine zone de transition souligne le passage à un faciès plus poreux, correspondant à un tuf au sens strict (Ford et Pedley, 1996), riche en éléments divers de plantes supérieures, observables macroscopiquement.

Microscopiquement, aucune variation minéralogique n'est notable entre ces deux zones, majoritairement constituées de calcite. Les observations en lames minces confirment également la variation de porosité observable macroscopiquement.

Des micro-prélèvements de carbonates de quelques milligrammes ont été effectués sur un échantillon présentant le faciès travertin et le faciès tuf, à l'aide d'une micro-foreuse manuelle ***(Figure 3.19)***. La composition isotopique de chaque micro-prélèvement a été déterminée par l'équipe de Laurent Emmanuel au Laboratoires de Paléo-environnements de l'Université Pierre et Marie Curie, et ce par des techniques standardes. Aucune datation de ces dépôts n'est disponible dans la littérature.

* Les travertins actifs se réfèrent à des dépôts actuels encore en cours de formation, associés à des sources actuelles

** Les travertins dits inactifs se réfèrent à des dépôts fossiles (généralement quaternaires), associées à des paléo-sources

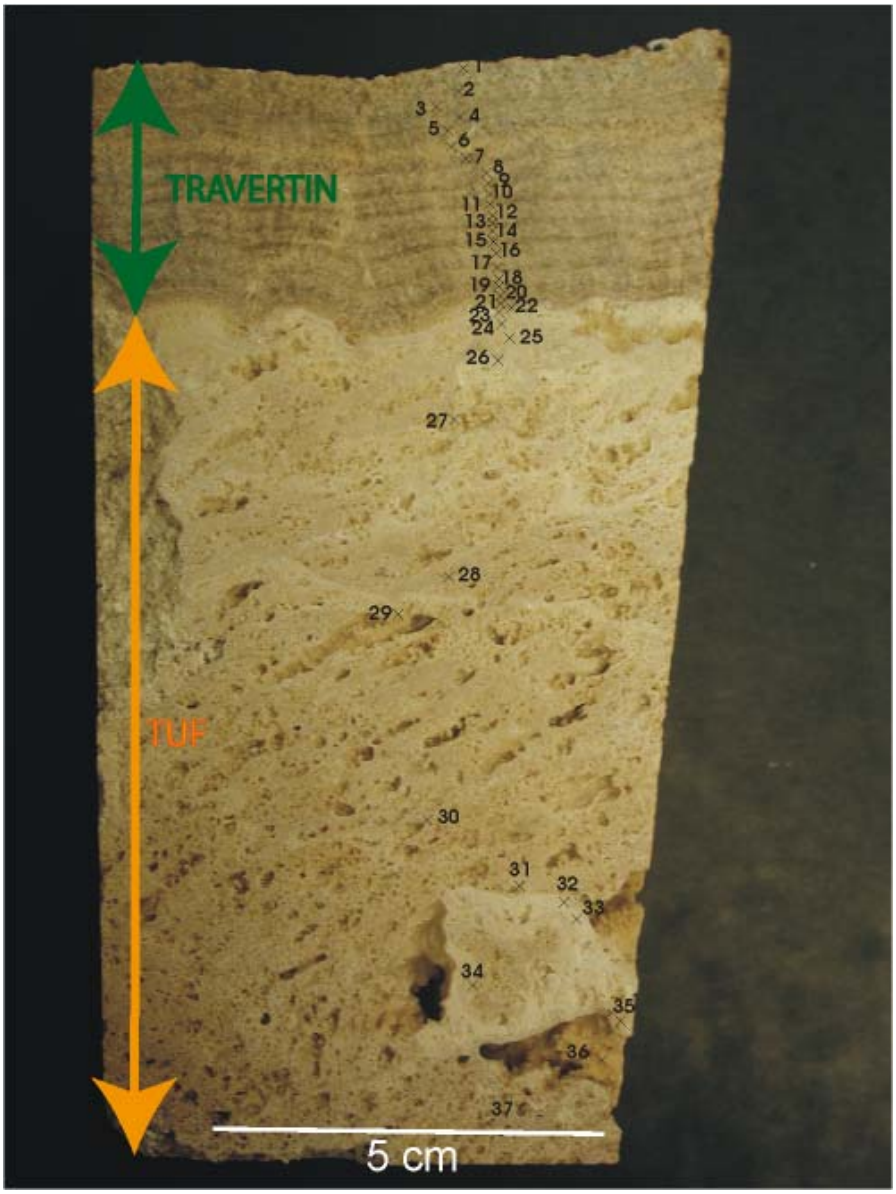


Figure 3.19: *Echantillon de travertin (s.l.) prélevé à La Sône (Drôme, France) et localisation des micro-prélèvements sur la partie tuf et travertin du sédiment.*

D. Résultats : les gaz

Les compositions chimiques et isotopiques des espèces carbonées et des gaz rares des gaz du puits VMO_2 sont présentées ***Table 3.4, 3.5 et 3.6***.

	CH_4	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	N_2	He	H_2O
Gisement de Montmiral									
VMO2 2007	2,6	97,4	-	-	-	-	-	-	-
VMO2 2006	1,3	97,7	-	-	-	-	-	-	-
VMO2 2002	1,8	97,2	0,1	0,03	0,01	0,01	0,8	0,04	-

Table 3.4 : *Compositions chimiques des gaz du puits VMO_2 prélevé en 2002, 2006 et 2007 (en %).*

	$\delta^{13}C(CH_4)$	σ	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ	$\delta^{13}C(C_2H_6)$	σ
Gisement de Montmiral						
VMO2 2007	-37,29	*0,15*	-1,09	*0,15*	-	-
VMO2 2006	-37,44	*0,15*	-0,32	*0,15*	-	-
VMO2 2002	-39,27	*0,21*	-3,04	*0,25*	-33,08	*1,31*

	$\delta^{13}C(C_3H_8)$	σ	$\delta^{13}C(iC_4H_{10})$	σ	$\delta^{13}C(nC_4H_{10})$	σ
Gisement de Montmiral						
VMO2 2007	-	-	-	-	-	-
VMO2 2006	-	-	-	-	-	-
VMO2 2002	-31,22	*0,06*	-31,81	*0,85*	-30,11	*0,53*

Table 3.5 : *Compositions isotopiques des espèces carbonées des gaz du puits VMO_2 prélevé en 2002, 2006 et 2007 (en ‰).*

	^4He	σ	^{20}Ne	σ	^{36}Ar	σ	^{84}Kr	σ	^{130}Xe	σ
Gisement de Montmiral										
VMO2 2007	301,00	29,00	-	-	-	-	-	-	-	-
VMO2 2006	287,91	30,85	1,01E-02	1,36E-04	9,30E-03	2,90E-03	2,97E-04	1,08E-05	1,31E-06	3,31E-07
VMO2 2002	222,01	22,20	-	-	-	-	-	-	-	-
VMO2 2002	241,63	24,16	-	-	-	-	-	-	-	-

	R/Ra	σ	$^{20}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{21}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{40}Ar/^{36}Ar$	σ
Gisement de Montmiral								
VMO2 2007	0,75	0,06	-	-	-	-	-	-
VMO2 2006	0,87	0,06	10,12	0,07	0,0363	0,0011	2658	129
VMO2 2002	1,07	*0,04*	-	-	-	-	-	-
VMO2 2002	0,98	*0,04*	-	-	-	-	-	-

Table 3.6 : *Compositions élémentaires (en ppm) et isotopiques des gaz rares des gaz du puits VMO_2 prélevé en 2002, 2006 et 2007.*

i. La composition chimique du gaz

La composition chimique du gaz du puits VMO_2 a pu être déterminée sur les trois échantillons prélevés. Le CO_2 constitue jusqu'à 97,7% du gaz total. Une très légère évolution de la composition du gaz au cours du temps est notable ***(Figure 3.20)***.

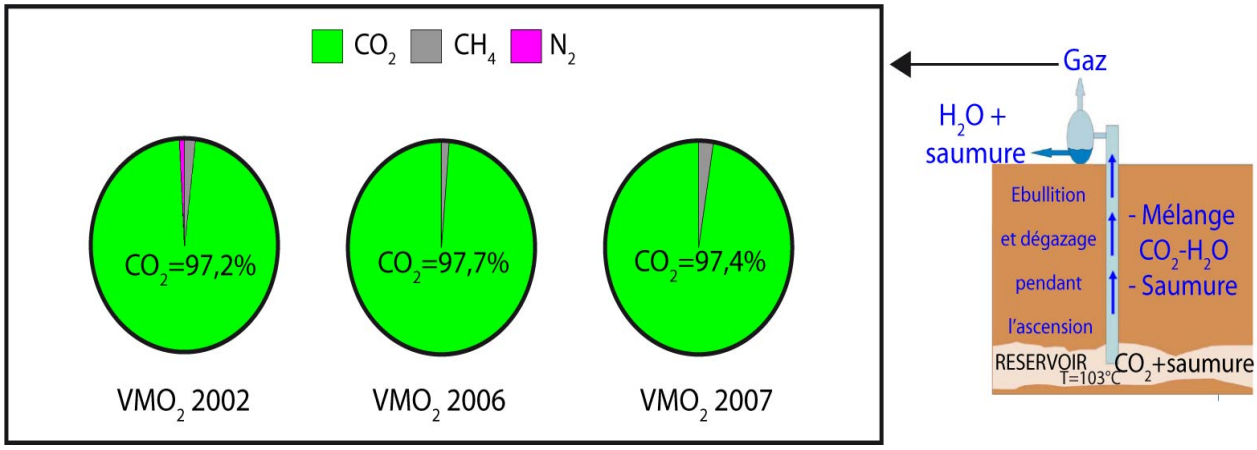


Figure 3.20: *Evolution de la composition chimique du gaz du puits VMO_2 au cours du temps, de 2002 à 2007.*

ii. La composition isotopique en carbone du gaz

De même, la composition isotopique en carbone du CO_2 ($\delta^{13}C$ (CO_2)) évolue au cours du temps. Les valeurs mesurées sont de –3,04 (± 0,25) ‰ pour le gaz échantillonné en 2002, -0,3 (± 0,3) ‰ pour le gaz prélevé en 2006 et de –1,1 (± 0,3) ‰ pour le gaz prélevé en 2007 (Figure). Les $\delta^{13}C$ (CH_4) mesurés sont de -39,27 (± 0,21) pour le gaz prélevé en 2002, et de -37,44 (± 0,15) et -37,29 (± 0,15) pour les gaz prélevés en 2006 et 2007 ***(Figure 3.21)***.

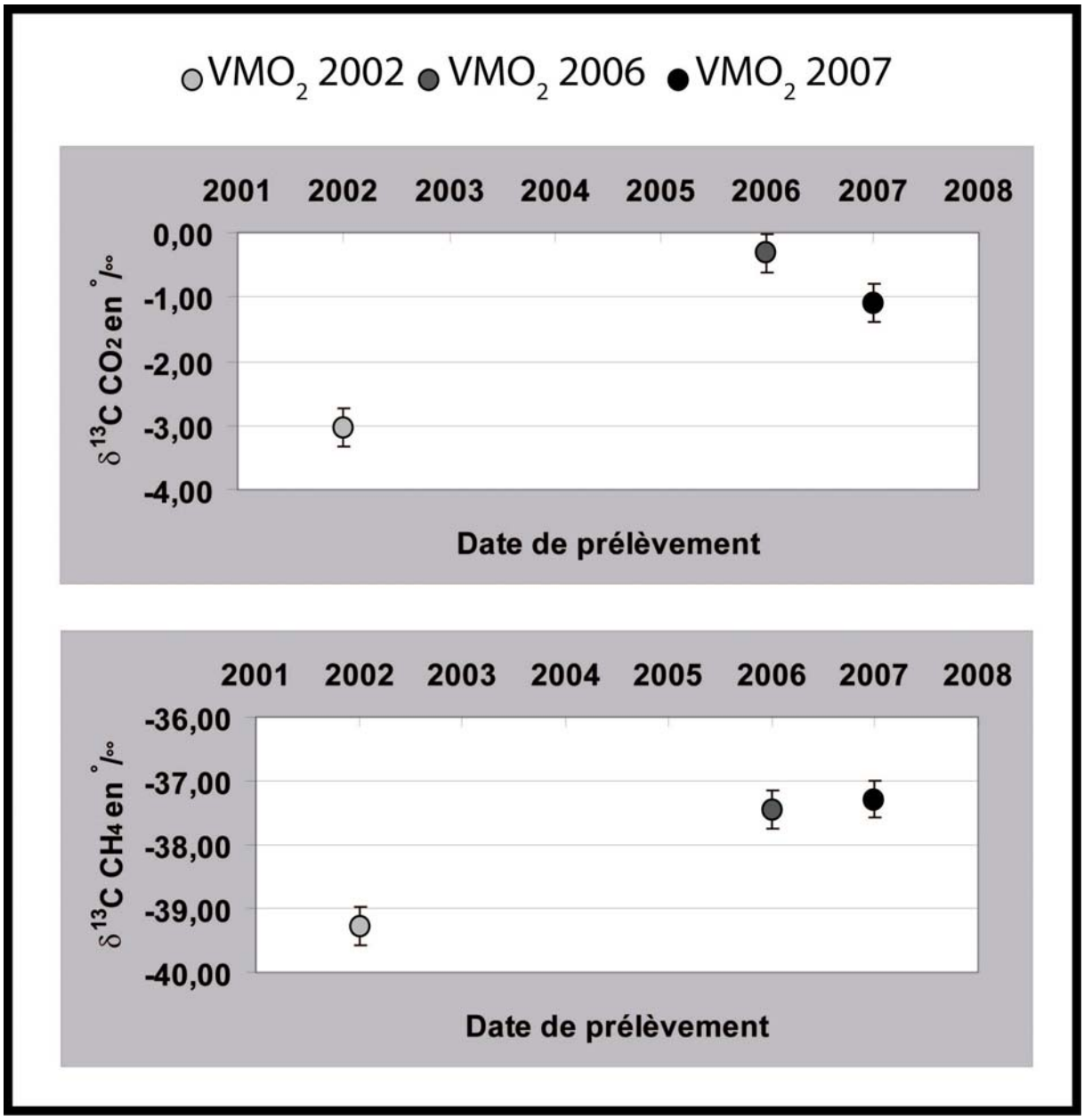


Figure 3.21 : *Evolution de la composition isotopique ($\delta^{13}C(CO_2)$ et $\delta^{13}C(CH_4)$) du gaz du puits VMO_2 au cours du temps, de 2002 à 2007.*

iii. Les isotopes de l'hélium

La concentration en hélium-4 et le rapport isotopique R/Ra a été mesuré à l'IFP pour l'échantillon de 2002, et à l'IPGP pour l'échantillon prélevé en 2006. Une mesure des concentrations et du rapport isotopique en hélium du gaz a été effectuée par Lafortune (2007) sur le gaz prélevé en 2007. Nous donnerons donc cette valeur pour la comparer aux précédents prélèvements. Les résultats sont présentés ***Table 3.7***.

	^{4}He ppm	σ	R/Ra	σ
VMO_2 2007 (Lafortune, 2007)	**301,00**	**29,00**	**0,75**	**0,06**
VMO_2 2006	**287,91**	**30,85**	**0,87**	**0,06**
VMO_2 2002	**222,01**	**22,20**	**1,07**	**0,04**
VMO_2 2002	**241,63**	**24,16**	**0,98**	**0,04**

Table 3.7: *Compositions isotopiques et concentrations en ^{4}He du puits VMO_2 au cours du temps.*

Les concentrations en hélium-4 varient de 222,0 (± 22,2) ppm à 301 (± 29) ppm et les rapports isotopiques sont compris entre 1,07 (± 0,04) et 0,75 (± 0,06) Ra. La ***Figure 3.22*** présente l'évolution des compositions isotopiques et élémentaires en hélium du gaz du puits VMO_2 au cours du temps.

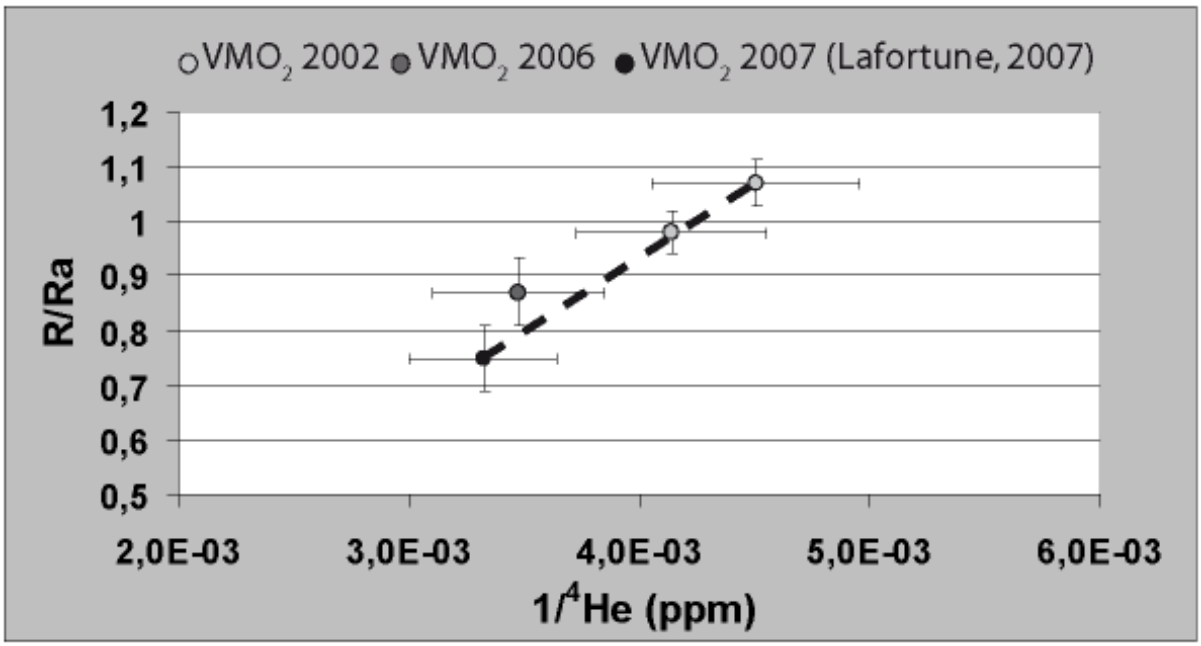


Figure 3.22: *Evolution des compositions isotopiques et élémentaires en hélium du gaz du puits VMO_2 au cours du temps.*

✓ Evaluation de la contamination atmosphérique des échantillons

L'air ayant un rapport isotopique R/Ra de 1, l'échantillon de 2002 peut paraître à première vue avoir été contaminé par l'atmosphère.
Une contamination atmosphérique peut être décelée en comparant les rapports ^{4}He/^{20}Ne mesurés avec la valeur atmosphérique de 0,32 (Kipfer et al., 2002).
Ce rapport n'est disponible que pour l'échantillon prélevé en 2006, il est dans ce cas égal à 28582 (± 6173) et très supérieur à l'air, ce qui exclut la présence significative d'hélium dérivé de l'atmosphère. En raison de la forte concentration en hélium de l'échantillon prélevé en 2002, et du fait que le gaz a été prélevé en tête de puits, toute contamination atmosphérique est sans nul doute à exclure.

Le rapport isotopique proche de 1 du puits VMO_2 est donc proche du rapport atmosphérique, mais ceci n'est pas lié à une contamination atmosphérique de nos échantillons.

✓ Calcul de la contribution d'hélium 4 mantellique

Excluant un phénomène de contamination atmosphérique, les rapports $^3He/^4He$ représentent donc la somme de 2 composantes, la croûte et le manteau. Connaissant les valeurs des pôles crustaux et mantelliques, il est possible de résoudre ce mélange à deux composantes, à l'aide d'une formule de mélange classique.
La proportion d'hélium-4 mantellique est calculée selon les formules ***(31)*** et ***(32)***.

$$R_{mes} = xR_m + (1-x)R_c$$

(31)

$$x(\%) = \left[\frac{R_{mes} - R_c}{R_m - R_c}\right] \times 100$$

(32)

Rmes est le rapport R/Ra mesuré de l'échantillon
Rc est le rapport moyen de la croûte (0,02)
Rm est le rapport mantellique moyen (8, une valeur de 6 étant préconisée dans le cas d'hélium issu du manteau lithosphérique)

Pour nos échantillons, les contributions d'hélium 4 mantellique constituent de 9,1 à 13,1 % de l'hélium-4 total.

✓ Calcul de la contribution d'hélium 3 mantellique

Les concentrations en hélium-3 varient de 3,16 (± 0,79).10^{-4} à 3,51 (± 0,90).10^{-4} ppm. Le gaz le plus riche en hélium-3 est celui prélevé en 2006.

De même, la contribution en ^3He mantellique peut être calculée selon les formules ***(33)*** et ***(34)***.

^3He manteau= ^3He total-^3He croûte

(33)

^3He manteau= ^4He manteau*Rm*Ra

(34)

Avec Ra=1,4.10^{-6}

L'hélium-3 mantellique constitue de 97,6 à 98,4% de l'hélium-3 total.

iv. Les isotopes du néon

Les mesures des concentrations en néon, argon, krypton et xénon, et des rapports isotopiques $^{20}Ne/^{22}Ne$, $^{21}Ne/^{22}Ne$, $^{38}Ar/^{36}Ar$, $^{40}Ar/^{36}Ar$ ont été effectuées à l'IPGP et ce, uniquement sur l'échantillon prélevé en 2006.

La concentration en ^{20}Ne est de $1{,}00.10^{-2}$ ($\pm 1{,}36.10^{-4}$) ppm. Les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ (10,12± 0,07) et $^{21}Ne/^{22}Ne$ (0,0363± 0,0011) sont supérieurs aux rapports atmosphériques, qui sont respectivement de 9,80 et 0,0290. Le point expérimental se trouve dans un triangle formé par les pôles air/croûte/manteau, les différentes contributions en néon de ces différents réservoirs peuvent donc être résolues ***(Figure 3.23)***.

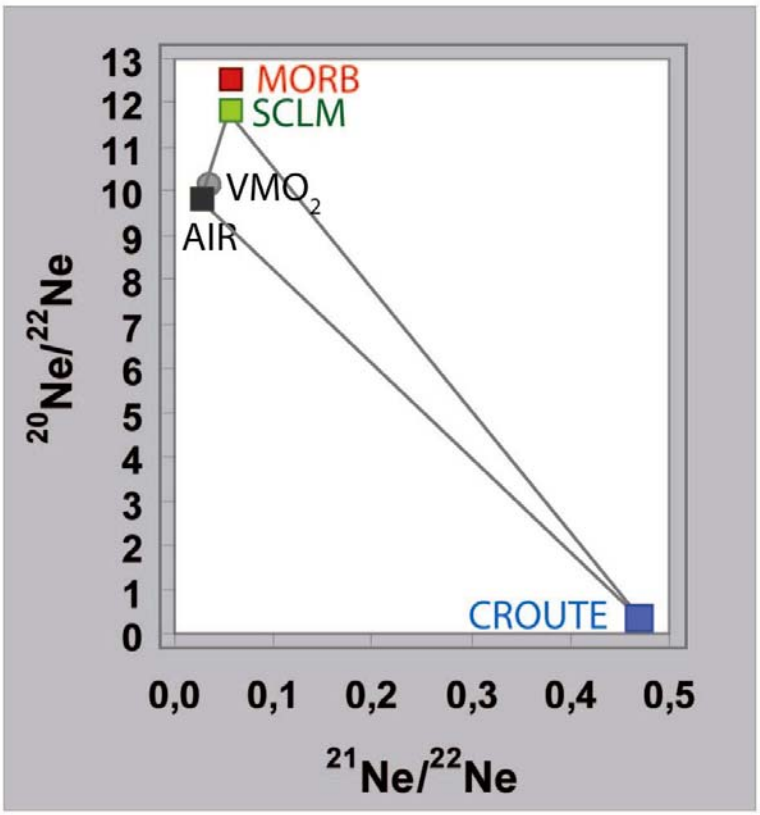


Figure 3.23: *Diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$.*
Le gaz du puits VMO_2 se situe dans un triangle de mélange définit par trois pôles : le manteau lithosphérique sous-continental, la croûte et l'atmosphère. Les valeurs des pôles du mélange sont tirées de Ballentine et al., 1997 et Gautheron et Moreira, 2002.

✓ Calcul des différentes contributions en néon

Alors que l'hélium reflète essentiellement un mélange entre un pôle crustal et un pôle mantellique, la contribution du néon atmosphérique ne peut être négligée.
Les compositions isotopiques des différents pôles étant connues et distinctes, la contribution relative de chacune de ces composantes (air, croûte, manteau) peut être résolue en utilisant les équations ***(35)***, ***(36)*** et ***(37)*** (Ballentine et al., 2002a).

$$[20]_{air}=[20]_{Total}\frac{\left\{\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}+\left(\frac{22}{20}\right)_{mes}\times\left\{\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}\times\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}\times\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}\right\}+\left(\frac{21}{20}\right)_{mes}\times\left\{\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}-\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}\right\}\right\}}{\left\{\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}+\left(\frac{22}{20}\right)_{air}\times\left\{\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}\times\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}\times\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}\right\}+\left(\frac{21}{20}\right)_{air}\times\left\{\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}-\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}\right\}\right\}}$$

(35)

$$[21]_{mtl}=[21]_{Total}\frac{\left\{\left(\frac{20}{22}\right)_{air}-\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}+\left(\frac{22}{21}\right)_{mes}\times\left(\left(\frac{21}{22}\right)_{air}\times\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}-\left(\frac{20}{22}\right)_{air}\times\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}\right)+\left(\frac{20}{21}\right)_{mes}\times\left(\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}-\left(\frac{21}{22}\right)_{air}\right)\right\}}{\left\{\left(\frac{20}{22}\right)_{air}-\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}+\left(\frac{22}{21}\right)_{mtl}\times\left(\left(\frac{21}{22}\right)_{air}\times\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}-\left(\frac{20}{22}\right)_{air}\times\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}\right)+\left(\frac{20}{21}\right)_{mtl}\times\left(\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}-\left(\frac{21}{22}\right)_{air}\right)\right\}}$$

(36)

$$[22]_{rad}=[22]_{Total}\frac{\left\{\left(\frac{20}{22}\right)_{air}\times\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}\times\left(\frac{21}{22}\right)_{air}+\left(\frac{21}{22}\right)_{mes}\times\left(\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{20}{22}\right)_{air}\right)+\left(\frac{20}{22}\right)_{mes}\times\left(\left(\frac{21}{22}\right)_{air}-\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}\right)\right\}}{\left\{\left(\frac{20}{22}\right)_{air}\times\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}\times\left(\frac{21}{22}\right)_{air}+\left(\frac{21}{22}\right)_{rad}\times\left(\left(\frac{20}{22}\right)_{mtl}-\left(\frac{20}{22}\right)_{air}\right)+\left(\frac{20}{22}\right)_{rad}\times\left(\left(\frac{21}{22}\right)_{air}-\left(\frac{21}{22}\right)_{mtl}\right)\right\}}$$

(37)

En utilisant les valeurs des pôles $^{20}Ne/^{22}Ne$ air (9,8), $^{20}Ne/^{22}Ne$ croûte (0,3), $^{20}Ne/^{22}Ne$ manteau (12,5), $^{21}Ne/^{22}Ne$ air (0,0290), $^{21}Ne/^{22}Ne$ croûte (0,47), $^{21}Ne/^{22}Ne$ manteau (0,06) données dans Ballentine et al., 1997, nous avons donc calculé les proportions, exprimées en %, de ^{20}Ne, ^{21}Ne et ^{22}Ne correspondant à ces différentes composantes.
Pour l'échantillon de Montmiral analysé, le ^{21}Ne mantellique constitue 25,6% du ^{21}Ne total, et ^{21}Ne croûte constitue 5,4% du ^{21}Ne total. La contribution en néon mantellique est donc significative.

v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon

La concentration en ^{40}Ar est de 24,73 (± 7,80) ppm. Le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ est de 2658 (± 129), supérieur au rapport atmosphérique de 295,5. Le rapport $^{38}Ar/^{36}Ar$ (0,1876±0,0004) est en revanche non distinguable de la valeur atmosphérique ($^{38}Ar/^{36}Ar$ air= 0,1880).

- ✓ Calcul de la contribution de $^{40}Ar^*$

L'argon-40 est produit par désintégration radioactive de ^{40}K. Pour notre étude, ^{38}Ar et ^{36}Ar sont considérés comme des isotopes provenant de l'atmosphère.
Connaissant le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ de l'atmosphère, il est possible de calculer la quantité d'argon radiogénique ($^{40}Ar^*$) dans un échantillon qui a un rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ égal ou supérieur à l'air selon l'équation ***(38)***, si tout l'argon-36 provient de l'atmosphère. La quantité de $^{40}Ar_o$ peut être aisément calculée selon l'équation ***(39)***.

$$^{40}Ar^* = {}^{40}Ar - 295.5 \times {}^{36}Ar$$

(38)

$$^{40}Ar_o = {}^{40}Ar - {}^{40}Ar^*$$

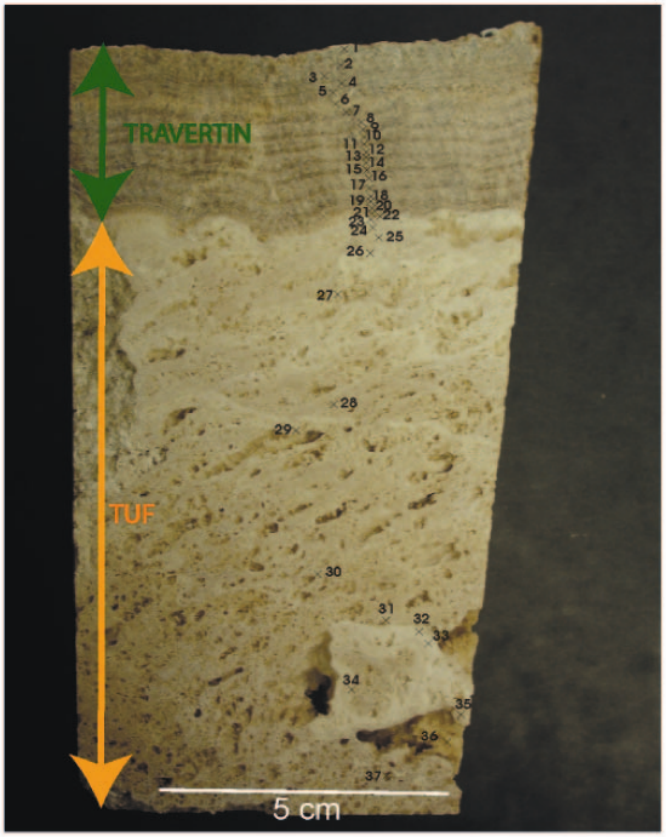
(39)

Il est à noter que $^{40}Ar^*$ représente l'argon–40 radiogénique crustal et mantellique. Il est en effet souvent impossible de résoudre le mélange $^{40}Ar^*$ croûte + $^{40}Ar^*$ manteau.
Pour l'échantillon de Montmiral prélevé en 2006, $^{40}Ar^*$ est de 21,99 (± 6,96) ppm, ce qui représente 88,9% de l'argon-40 total. Il y a donc une contamination minimale en ^{40}Ar atmosphérique dans cet échantillon.

La concentration en ^{84}Kr est de 2,96 (± 0,10).10^{-4} ppm et la concentration en ^{130}Xe est de 1,31 (± 0,33).10^{-6} ppm.

E. Résultats : les travertins

Les valeurs de $\delta^{13}C(CaCO_3)$ mesurés sur les lamines des tufs et travertins sont relativement variables, étant comprises entre –11,5 et –6,0 ‰ (PDB). Les valeurs de $\delta^{18}O(CaCO_3)$ sont plus homogènes, et sont comprises entre +23.1 et +24.2 ‰ (SMOW). Les résultats obtenus sont présentés ***Figure 3.24***.



	$\partial^{13}C$ (‰ PDB)	$\partial^{18}O$ (‰ SMOW)
M1	-9,6	23,2
M2	-10,4	23,2
M3	-10,2	23,1
M4	-10,0	23,1
M5	-10,0	23,1
M6	-10,5	23,6
M7	-11,1	23,3
M8	-11,2	23,4
M9	-11,3	23,4
M10	-11,5	23,4
M11	-11,3	23,3
M12	-11,1	23,4
M13	-11,4	23,2
M14	-11,3	23,4
M15	-11,0	23,4
M16	-11,4	23,3
M17	-11,3	23,3
M18	-10,9	23,4
M19	-11,3	23,2
M20	-11,2	23,2
M21	-11,1	23,3
M22	-10,9	23,6
M23	-8,7	24,0
M24	-6,9	24,1
M25	-8,6	23,6
M26	-8,6	23,7
M27	-8,2	23,8
M28	-9,4	23,5
M29	-8,5	24,2
M30	-9,2	23,6
M31	-9,4	23,3
M32	-6,6	24,0
M33	-6,1	24,0
M34	-9,2	23,6
M35	-6,4	23,9
M36	-7,9	23,8
M37	-8,5	23,6

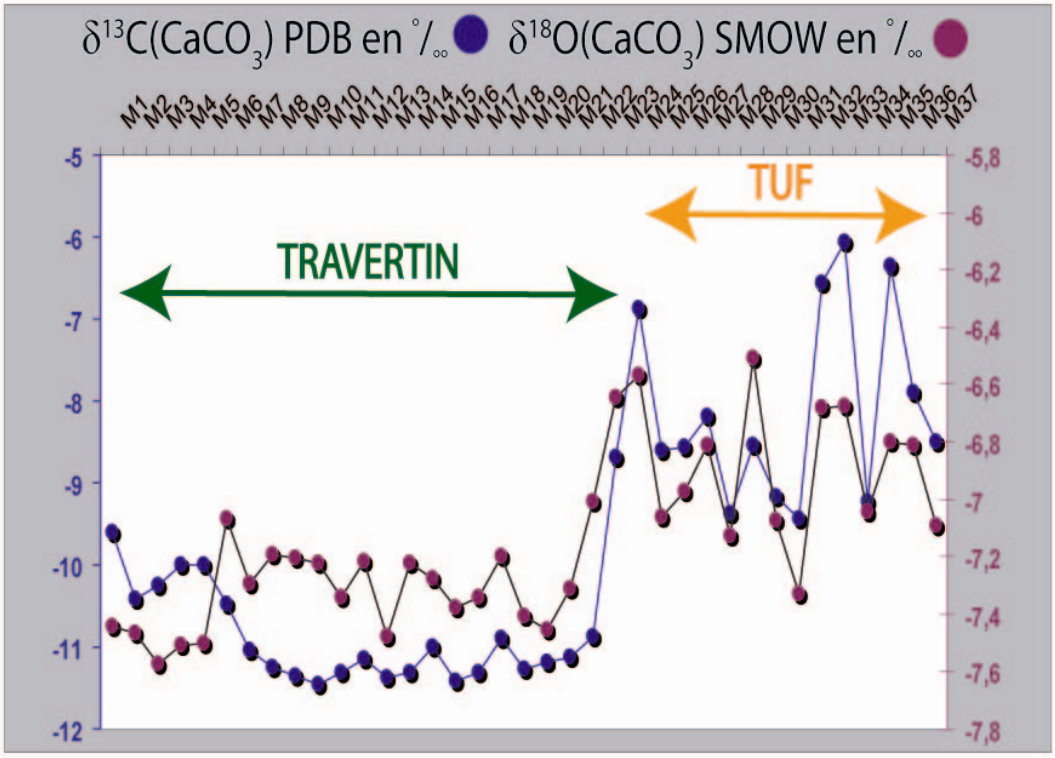


Figure 3.24: *$\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ des différents micro-prélèvements échantillonnés sur le sédiment carbonaté du site de La Sône, à proximité du gisement de CO_2 de Montmiral.*

Un écart positif majeur est notable au niveau des lamines 22, 23 et 24 ***(Figure 4.24)***. Il se traduit majoritairement sur les isotopes du carbone ($\Delta\delta^{13}C(CaCO_3)$ =2,2 entre les lamines 22 et 23), et, dans une moindre mesure, sur le $\delta^{18}O(CaCO_3)$ ($\Delta\delta^{18}O(CaCO_3)$=0,4 entre les lamines 22 et 23). De même, $\Delta\delta^{13}C(CaCO_3)$ =1,8 et $\Delta\delta^{18}O(CaCO_3)$=0,1 entre les lamines 23 et 24.
Sur l'échantillon, cet écart correspond à la zone de transition entre le dépôt bien lithifié de type travertin, présentant des laminations, et le dépôt plus poreux de type tuf (***Figure 3.19 et 3.24***).

Deux zones sont donc clairement individualisées, à la fois macroscopiquement, microscopiquement et isotopiquement.

- La zone de type travertin au sens strict présente des valeurs de $\delta^{13}C(CaCO_3)$ comprises entre –11,4 et –9,6 ‰, et des valeurs de $\delta^{18}O(CaCO_3)$ comprises entre 23.1 et 23.6 ‰. Les valeurs isotopiques de O et de C ne sont pas « en phase », en d'autres termes, elles n'évoluent pas de manière concomitante.

- La zone de type tuf présente des valeurs de $\delta^{13}C(CaCO_3)$ comprises entre –9,4 et –6,4 ‰, et des valeurs de $\delta^{18}O(CaCO_3)$ comprises entre 23.3 et 24.2 ‰. Les valeurs isotopiques de O et de C semblent être dans cette zone davantage en phase.

4) Le site de Ste Marguerite

Le site de Sainte Marguerite a été échantillonné par l'IFP au cours de deux missions.
L'étude de ce site s'inscrit dans le cadre de l'ANR « CO_2-monitoring », projet mené par le BRGM, l'IFP et l'IST.
Je présenterai les résultats obtenus pour une mission pour laquelle j'ai effectué les analyses des gaz.

A. Contexte Géologique

L'établissement hydrominéral de Ste Marguerite se situe à une vingtaine de kilomètres de Clermont Ferrand, dans le Massif Central Français, le long des rives de l'Allier, sur la commune de St Maurice (Puy de Dôme) ***(Figures 3.15, 3.25 et 3.26)***.

Le Massif Central se présente actuellement comme un bombement du substratum hercynien (entre 1000 et 1600 mètres), affecté en son centre de plusieurs fossés d'effondrement remplis de roches sédimentaires oligocènes (les Limagnes d'Allier et de Loire). L'ensemble est percé et recouvert de roches magmatiques tertiaires et quaternaires ***(Figures 3.25 et 3.26)***. La géophysique nous montre que la croûte y est amincie (25 à 28 kilomètres au lieu de 35 habituellement), et que le manteau lithosphérique est presque absent. La tomographie sismique révèle un manteau asthénosphérique anormalement chaud (Michon, 2000; Michon et Merle, 2001).

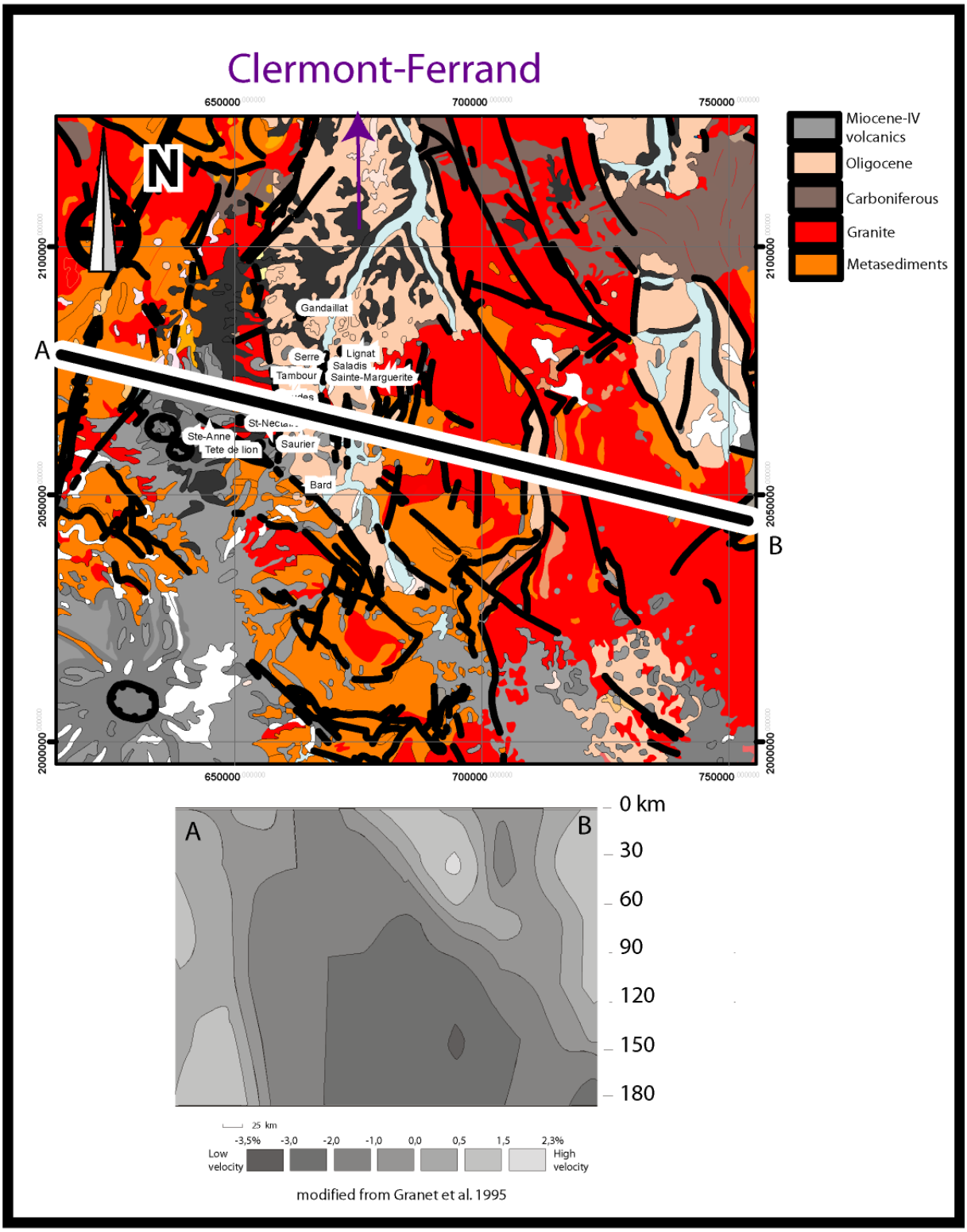


Figure 3.25: *Carte géologique et données sismiques de la région de Sainte Marguerite. Les niveaux de gris représentent les vitesses des ondes sismiques. D'après Battani et al. (2007c).*

Les sources échantillonnées sont présentes à proximité du graben de la Limagne, vaste fossé d'effondrement NS formé par l'extension oligocène EW et rempli par des sédiments paléogènes. Le bassin de la Limagne appartient au rift Ouest Européen (ROE) qui se situe en périphérie occidentale de la chaîne alpine.
Les sédiments sont essentiellement lacustres avec quelques rares incursions marines. La sédimentation se fait sous une faible tranche d'eau (0 à 5 m), proche du niveau de la mer et le milieu est généralement saumâtre.
Le socle granitique affleure à la faveur d'un petit horst, connu plus au sud sous le nom de horst de St Yvoine (Rihs et al, 2000). Des calcaires dolomitiques oligocènes et les alluvions anciennes et récents de l'Allier surmontent le granite (Figure 9).
Fouillac et Michard (1979) ont montré que les eaux étaient originaires du socle granitique et ont calculé qu'elles atteindraient des températures de l'ordre de 200°C dans le réservoir géothermal profond.

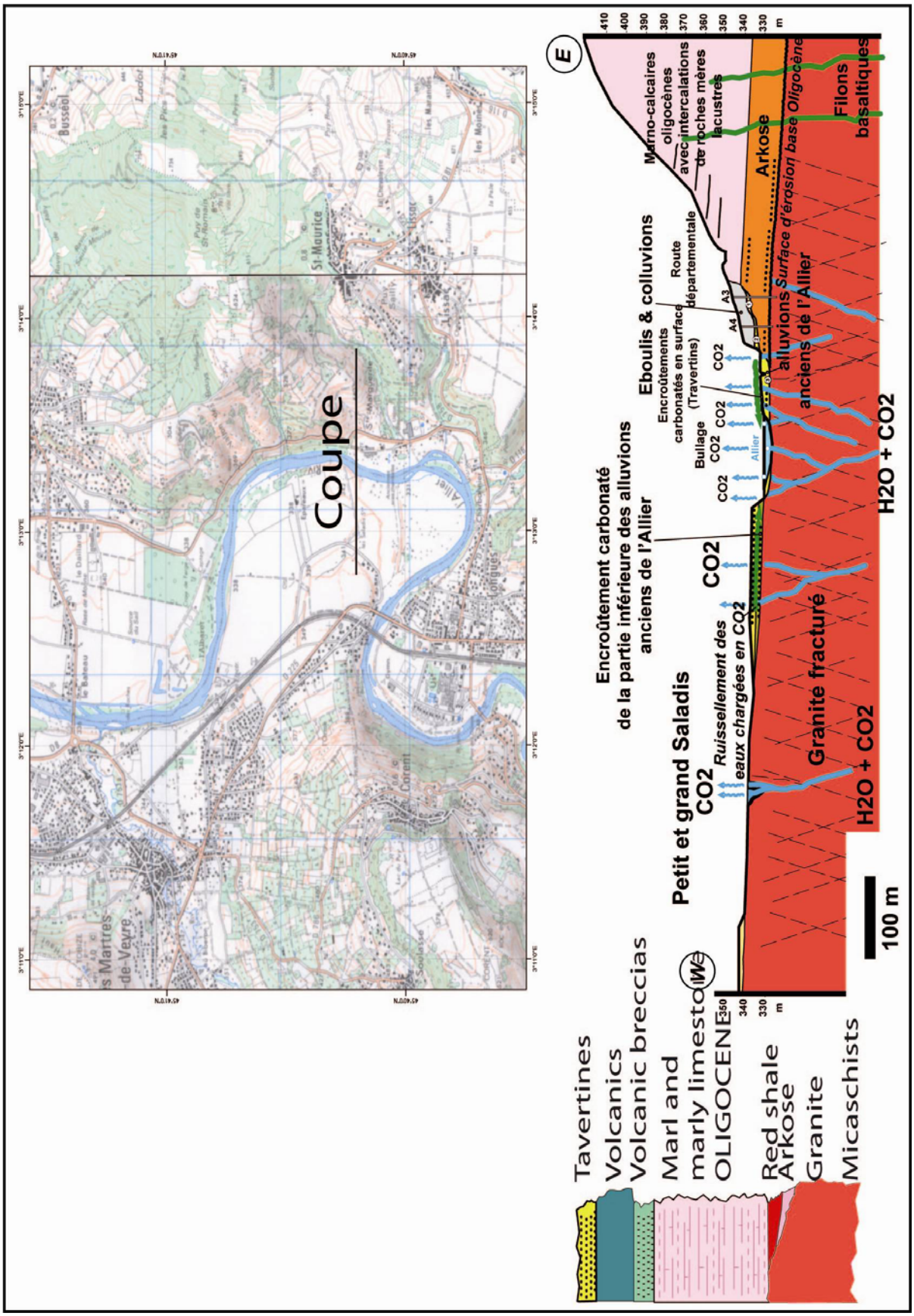


Figure 3.26: *Coupe du site hydrothermal de Sainte Marguerite (d'après Battani et al., 2007c).*

B. Echantillonnage

i. Les gaz

De nombreuses sources carbo-gazeuses (échantillons SM_1, SM_2, SM_3, Allier) sont présentes sur le site hydrothermal ***(Figure 3.27)***. Le gaz s'exsolvant de la phase aqueuse, des phénomènes de bullage sont observés et garantissent un bon échantillonnage du gaz.
Sur le site des Saladis, de grandes mares, de quelques mètres de diamètre, présentent également des points de bullage. Du gaz sec (mofette) sort également du conduit de puits hydrologique, et a été échantillonné (SM_5).

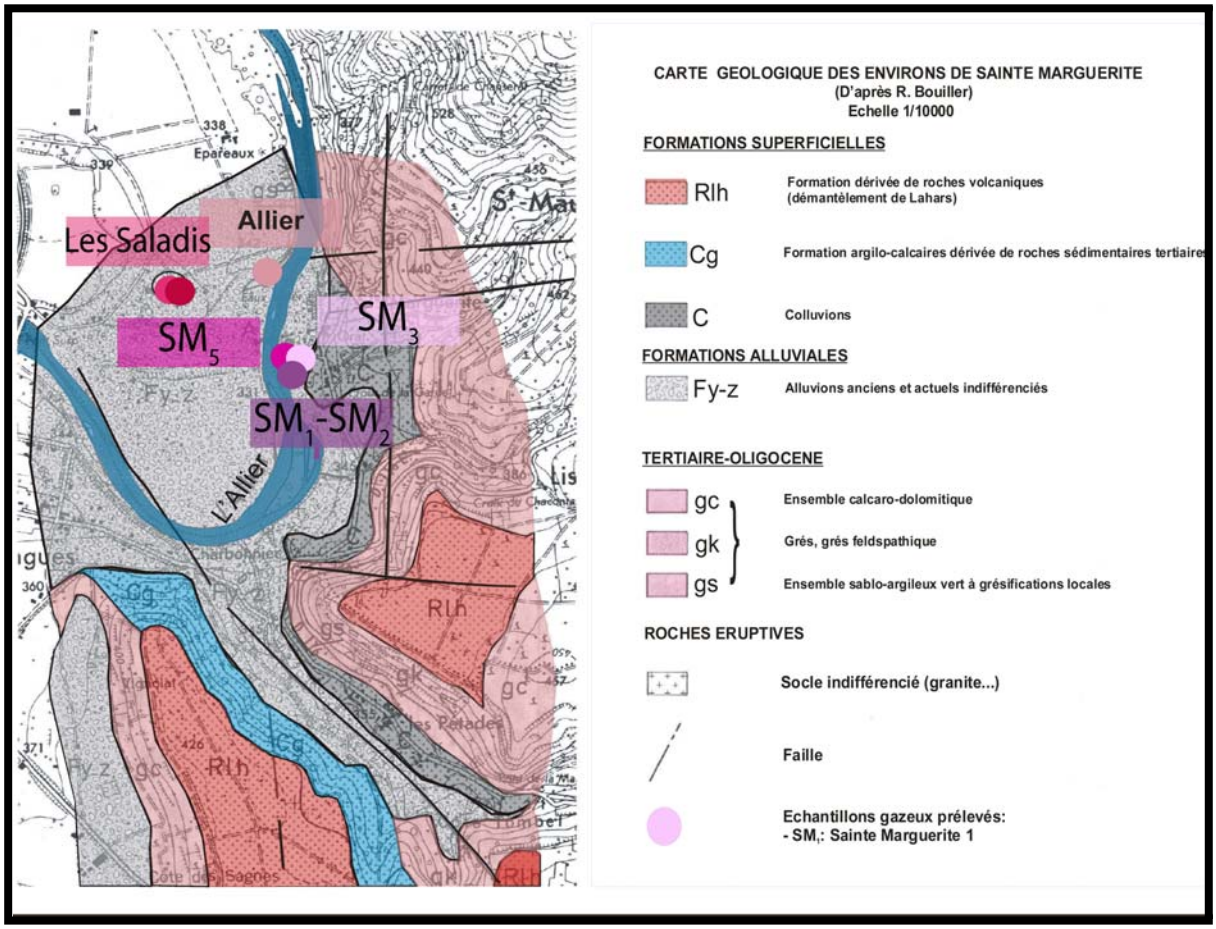


Figure 3.27: *Sources carbo-gazeuses et mofette échantillonnées sur le site hydrothermal de Sainte Marguerite.*

ii. Les travertins

Lorsqu'ils sont présents, les travertins actifs associés aux sources ont été systématiquement échantillonnés, afin d'observer les relations entre les compositions isotopiques du gaz et des travertins. Ils sont souvent d'extension mineure, formant une croûte calcaire de texture «rimstone» au voisinage direct de l'évent.

En outre, des dépôts fossiles de travertins forment des terrasses alluviales quaternaires de chaque côté des rives de l'Allier.

✓ Eléments de datation

Trois épisodes principaux de dépôts hydrothermaux ont été mis en évidence par Rihs et al. (2000) (1 épisode de 253 à 208 ka, un épisode de 135 à 100 ka, et un épisode < à 8 ka), à l'aide de datations U/Th.

C. Résultats : les gaz

Les compositions chimiques et isotopiques des espèces carbonées et des gaz rares des gaz des évents de Sainte Marguerite sont présentées ***Tables 3.8, 3.9 et 3.10***.

	CH_4	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	N_2	He	H_2O
Sources carbo-gazeuses de Sainte Marguerite									
SM1	-	98,5	-	-	-	-	-	-	1,5
SM2	-	97,2	-	-	-	-	-	-	2,8
SM3	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-
Petit Saladis	-	99,6	-	-	-	-	-	-	0,5
Grand Saladis	-	99,8	-	-	-	-	-	-	0,2
SM5	-	100,0	-	-	-	-	-	-	-
Allier	-	98,8	-	-	-	-	-	-	1,2

Table 3.8: *Compositions chimiques des gaz des évents de Sainte Marguerite (en %).*

	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ
Sainte Marguerite		
SM1	-4,78	*0,15*
SM2	-4,93	*0,15*
SM3	-4,99	*0,15*
Petit Saladis	-5,63	*0,15*
Grand Saladis	-4,15	*0,15*
SM5	-5,25	*0,15*
Allier	-5,30	*0,15*

Table 3.9: *Compositions isotopiques des espèces carbonées des gaz des évents de Sainte Marguerite (en ‰).*

	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{36}Ar	σ	^{84}Kr	σ	^{130}Xe	σ
Sources carbo-gazeuses de Sainte Marguerite										
SM1	0,28	*0,03*	4,67E-02	*6,29E-04*	8,01E-02	*1,15E-02*	2,42E-03	*8,77E-05*	1,50E-05	*3,77E-06*
SM2	3,29	*0,35*	1,01E-01	*1,36E-03*	3,48E-01	*6,17E-02*	9,25E-03	*3,36E-04*	1,36E-05	*3,43E-06*
SM3	1,73	*0,19*	2,52E-02	*3,39E-04*	2,06E-02	*3,70E-03*	5,59E-04	*2,03E-05*	1,16E-06	*2,91E-07*
Petit Saladis	8,22	*0,88*	4,15E-02	*5,59E-04*	1,38E-01	*2,18E-02*	4,23E-03	*1,53E-04*	2,06E-05	*5,20E-06*
Grand Saladis	7,98	*0,86*	1,45E-01	*1,96E-03*	5,33E-01	*7,17E-02*	1,70E-02	*6,18E-04*	7,42E-05	*1,87E-05*
SM5	1,38	*0,15*	6,51E-01	*8,77E-03*	7,62E-01	*1,06E-01*	1,12E-02	*4,06E-04*	3,49E-05	*8,81E-06*
Allier	1,80	*0,19*	1,23E-01	*1,66E-03*	5,14E-01	*6,98E-02*	1,70E-02	*6,17E-04*	1,57E-04	*3,96E-05*

	R/Ra	σ	$^{20}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{21}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{40}Ar/^{36}Ar$	σ
Sources carbo-gazeuses de Sainte Marguerite								
SM1	-	-	9,99	*0,03*	0,0300	*0,0005*	294	*3*
SM2	3,40	*0,55*	9,93	*0,03*	0,0295	*0,0003*	296	*5*
SM3	-	-	9,96	*0,05*	0,0302	*0,0005*	347	*6*
Petit Saladis	3,31	*0,46*	9,95	*0,04*	0,0302	*0,0005*	320	*4*
Grand Saladis	3,96	*0,56*	9,89	*0,04*	0,0297	*0,0004*	301	*3*
SM5	-	-	10,20	*0,04*	0,0300	*0,0004*	285	*3*
Allier	-	-	9,95	*0,04*	0,0301	*0,0005*	298	*3*

Table 3.10 : *Compositions élémentaires (en ppm) et isotopiques des gaz rares des gaz des évents de Sainte Marguerite.*

i. La composition chimique du gaz

Le gaz émis par les évents est presque exclusivement constitué de CO_2 ***(Table 3.8)***. Seule de la vapeur d'eau a pu être détectée en GC, comme autre constituant du gaz. Les gaz rares n'ont pu être détectés par l'analyse chromatographique.

ii. La composition isotopique en carbone du gaz

Les compositions isotopiques du CO_2 mesurées sont comprises entre –4,15 (± 0,15) et –5,60 (± 0,15) ‰. Elles sont toutes dans la gamme où on ne peut distinguer clairement l'origine crustale de l'origine magmatique. Aucune variabilité spatiale ne peut être clairement distinguée, les valeurs mesurées étant très proches d'un échantillon à l'autre.

iii. Les isotopes de l'hélium

Les concentrations en hélium-4 mesurées sont comprises entre 0,28 (± 0,03) ppm et 8,22 (± 0.88) ppm et sont proches de la valeur atmosphérique de 5,24 ppm, voire inférieures à celle-ci. Elles ont tendance à augmenter vers le NW, au niveau des sources du Saladis, qui seules présentent des concentrations en ^{4}He supérieures à l'air.
Ces faibles concentrations sont assez remarquables, car les concentrations en hélium-4 des fuites crustaux sont généralement supérieures à celles de l'air.

✓ Evaluation de la contamination atmosphérique des échantillons

Les rapports $^{4}He/^{20}Ne$ varient entre 2,12 (± 0.23) et 198,15 (± 21.40). Bien que faibles, ces derniers sont supérieurs à la valeur atmosphérique de 0,32, ce qui atteste que les échantillons n'ont pas subi de contamination atmosphérique.
Pour renseigner une possible contamination atmosphérique, l'utilisation d'un diagramme de mélange R/Ra versus $1/^{4}He$, où l'on placera le pôle atmosphérique, est également préconisée (***Figure 3.28***). Dans un tel diagramme, nous constatons que les points expérimentaux - pour les échantillons pour lesquels la mesure du rapport isotopique a été possible -, ne sont pas proches du pôle atmosphérique.

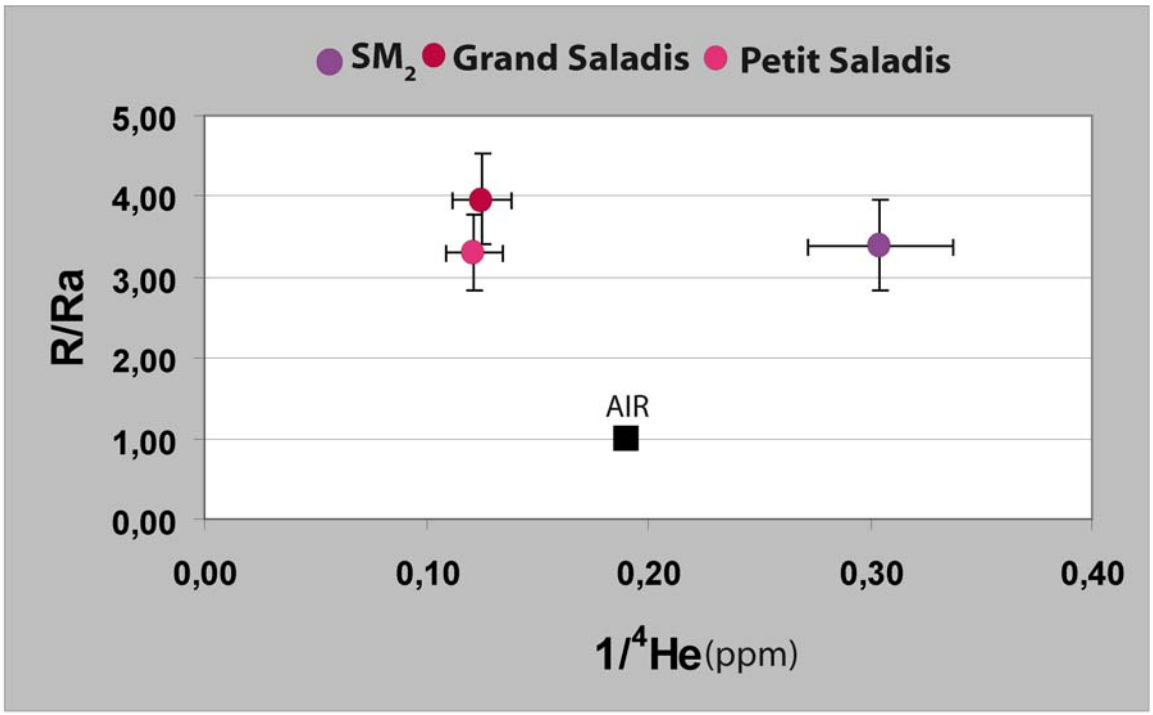


Figure 3.28 : *R/Ra versus 1/4He (échantillons de Sainte Marguerite)*

Les rapports isotopiques de l'hélium n'ont pu être déterminés que sur trois échantillons, du fait de la faible teneur en hélium des gaz.
Les rapports isotopiques R/Ra sont compris entre 3,40 (± 0.55) et 3,96 (± 0.56), attestant d'une composante mantellique importante. Du fait sans doute du faible nombre de valeurs, la répartition spatiale des R/Ra n'est pas significative.

✓ Calcul de la contribution en hélium 4 mantellique

L'hélium 4 mantellique constitue de 41,2 à 49,3% de l'hélium-4 total, le reste du budget d'hélium-4 étant constitué par de l'hélium-4 crustal radiogénique. Lorsque ^{4}He radiogénique est calculable, c'est-à-dire lorsque le rapport R/Ra est disponible, les concentrations en ^{4}He radiogéniques sont comprises entre 1.90 (± 0.44) et 4,83 (± 1.06) ppm.

✓ Calcul de la contribution en hélium 3 mantellique

Les concentrations en ^{3}He varient de 1,56 (± 0,30).10^{-5} ppm à 4,43 (± 0,78).10^{-5} ppm. L'hélium-3 mantellique constitue de 99,6 à 99,7% de l'hélium-3 total.

iv. Les isotopes du néon

Les concentrations en néon-20 varient de 2,52 (± 0,03).10^{-2} à 6,51 (± 0,88).10^{-1} ppm. Aucune tendance n'est clairement notable en termes de répartition géographique.

Les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ et $^{21}Ne/^{22}Ne$ sont compris entre 9,89 (± 0,04), pour un des échantillons prélevés au Saladis et 10,20 (± 0,04) pour l'échantillon SM_5, et sont tous significativement différents du rapport atmosphérique de 9,80.
Les rapports $^{21}Ne/^{22}Ne$ diffèrent également du rapport atmosphérique de 0,0290 et sont compris entre 0,0295 (± 0,0003) et 0,0302 (± 0,0005).

Ces points expérimentaux ne se trouvant pas dans le triangle de mélange constitué par les pôles air/croûte/manteau, on ne peut calculer les différentes contributions en néon atmosphérique, crustal/radiogénique et mantellique pour chacun de ces isotopes. Les contributions de ^{21}Ne nucléogénique sont en effet négligeables, et un processus de fractionnement, que nous décrirons, doit être incriminé.

v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon

Les concentrations en argon-40 sont très variables d'un évent à l'autre, étant comprises entre 7,17 (± 1,29) ppm pour l'échantillon SM_3 et 217,37 (± 30,37) ppm pour l'échantillon SM_5. Elles sont élevées par rapports aux concentrations d'argon-40 généralement reportées dans des fluides crustaux.

Seuls les échantillons SM_2, Petit Saladis et Grand Saladis montrent un très léger enrichissement en argon-40 radiogénique, qui constitue de 1,9 à 14,8% de l'argon-40 total.

Les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ sont parfois inférieurs à la valeur atmosphérique de 295,5 (285,13 ± 2,74 pour l'échantillon SM_5) voire très similaires à ce dernier (échantillon SM_1, SM_2, Allier). Les rapports $^{38}Ar/^{36}Ar$, compris entre 0,1852 (± 0,0002) et 0,1878 (± 0,0003), sont très proches de la valeur du rapport atmosphérique de 0,1880. Certains échantillons présentent des rapports inférieurs à l'air.

Les concentrations de ^{84}Kr fluctuent entre 5,58 (± 0,20).10^{-4} et 1,70 (± 0,62).10^{-2} ppm et les concentrations en ^{130}Xe varient entre 1,15 (± 0,29).10^{-6} et 1,57 (± 0,40).10^{-4} ppm.

D. Résultats : les travertins

Les compositions isotopiques des travertins associés aux évents sont variables et comprises entre +4.4 et +7.4 ‰ pour le $\delta^{13}C(CaCO_3)$ (PDB), et entre +21.6 et +25.9 ‰ pour le $\delta^{18}O(CaCO_3)$ (SMOW) ***(Table 3.11 et Figure 3.29)***. Aucune logique spatiale ne peut être mise en évidence. Aucune relation entre la composition isotopique du carbone du gaz $\delta^{13}C(CO_2)$ et celle du travertin $\delta^{13}C(CaCO_3)$ n'est clairement observée ***(Figure 3.30)***.

	$\partial^{13}C$ en ‰ (PDB)	$\partial^{18}O$ en ‰ (SMOW)
Travertin actif, évent SM1	**7.1**	**25,9**
Travertin actif, évent SM1	**7.3**	**25,9**
Travertin, évent SM3	**5.1**	**21,7**
Travertin, évent SM3	**5.7**	**22,4**
Travertin, évent SM3	**5,0**	**21,8**
Travertin, évent SM3	**5.2**	**22,1**
Travertin, évent SM3	**4.4**	**21,6**
Travertin, évent SM3	**4.7**	**22,3**
Travertin, évent SM3	**4.6**	**22,1**
Travertin, évent SM3	**4.4**	**21,9**
Tuf, Grand Saladis	**6.8**	**24,5**
Travertin, évent SM5	**7.2**	**24,0**
Travertin, évent SM5	**7.4**	**23,6**
Travertin, évent SM5	**7.2**	**23,8**
Travertin, Allier	**6.7**	**25,0**

Table 3.11 : *Compositions isotopiques ($\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$) des tufs et travertins prélevés à Sainte Marguerite.*

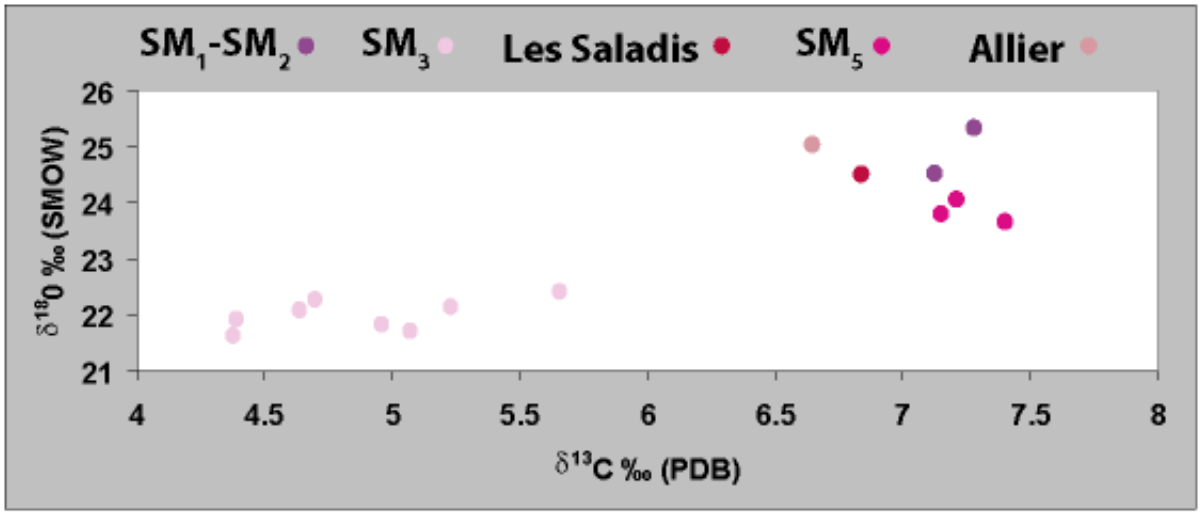


Figure 3.29: *$\delta^{18}O(CaCO_3)$ versus $\delta^{13}C(CaCO_3)$ des tufs et travertins de Sainte Marguerite. Les barres d'erreurs sont comprises dans la taille des points.*

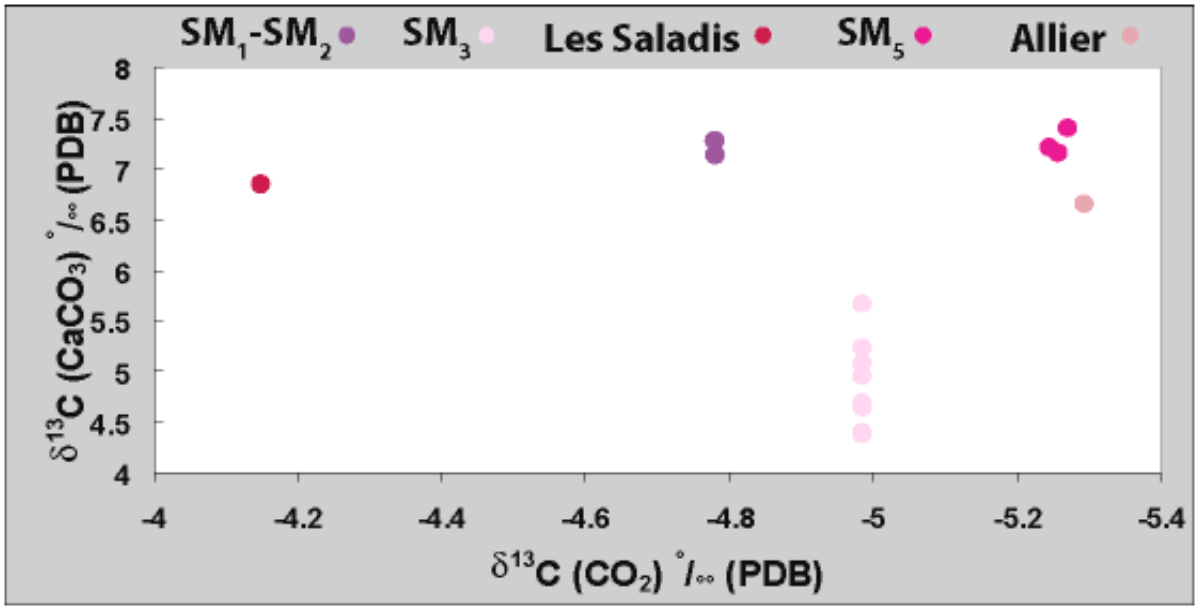


Figure 3.30: *Relation entre le $\delta^{13}C(CO_2)$ du gaz et le $\delta^{13}C(CaCO_3)$ des tufs et travertins de Sainte Marguerite.*
Les barres d'erreurs sont comprises dans la taille des points.

III) Interprétations

1) Origine du CO_2 (gaz)

Nous l'avons vu, les échantillons de Montmiral et de Sainte Marguerite ne sont pas contaminés par l'air, il est donc possible de déterminer l'origine profonde des fluides qui les composent.
Les rapports $CO_2/^3He$ des échantillons de Montmiral se situent dans la gamme des MORB (1.10^9-1.10^{10}) définie par Marty et Jambon (1987) ***(Figure 3.31)***. Une proportion significative du CO_2 est donc d'origine mantellique, ce qui est cohérent avec les rapports isotopiques de l'hélium mesurés ***(Figure 3.22)***.
En revanche, les échantillons de Sainte Marguerite se situent dans la gamme du CO_2 crustal. Le CO_2 provient ainsi probablement de la décomposition thermique de carbonates, car c'est la source qui génère les quantités les plus importantes de CO_2 crustal ***(Figure 3.31)***.

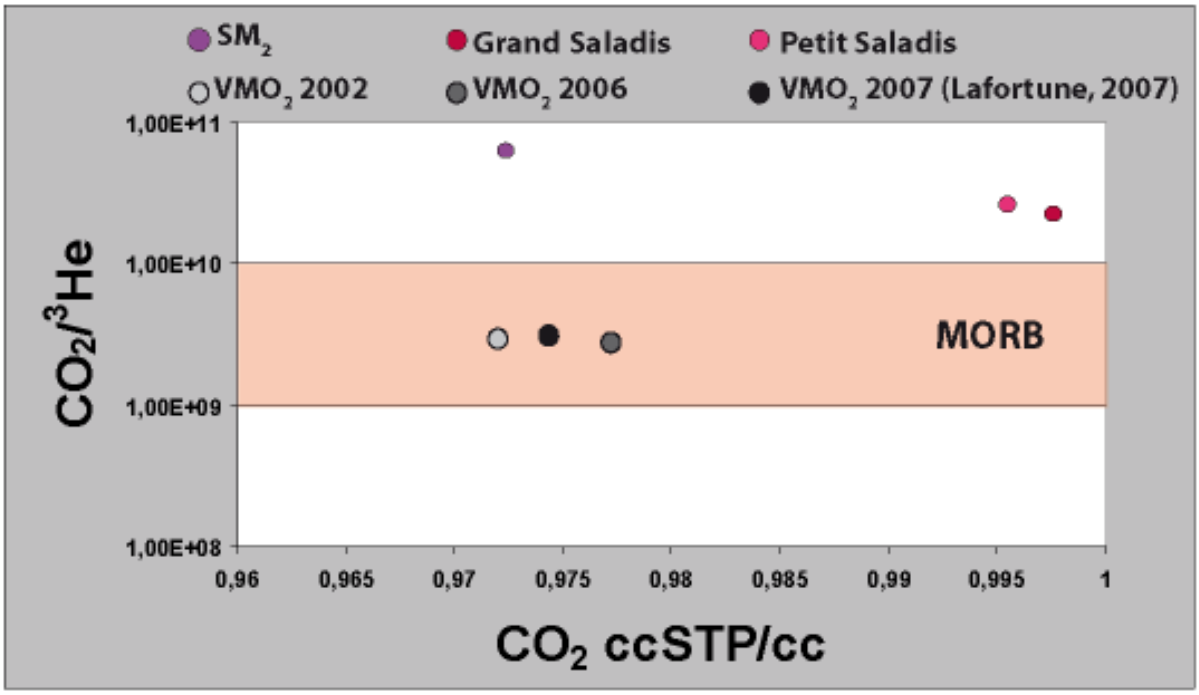


Figure 3.31: *Diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 (cc STP/cc). Les échantillons de Montmiral et de Sainte Marguerite ont été représentés.*

A. Calcul des différentes contributions de CO_2 atmosphérique, crustal et mantellique

Wilkinson et al., (2008) propose un calcul pour quantifier les différentes proportions de CO_2 mantellique, crustal et atmosphérique.

Un organigramme résumant les différentes étapes du calcul des différentes contributions de CO_2 (air/croûte/manteau) est présenté ***Figure 3.33***.

i. Calcul de ^{40}Ar air

Dans une première étape, la concentration d'argon atmosphérique est calculée, connaissant le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ de l'air et des échantillons ***(Equation (40), Figure 3.33).***

$$[^{40}Ar]_{air} = [^{40}Ar]_{mesuré} \times (^{40}Ar/^{36}Ar)_{air} / (^{40}Ar/^{36}Ar)_{mesuré} \quad \textbf{(40)}$$

En supposant que tout l'argon-36 provient de l'air, la proportion d'argon atmosphérique est très importante et constitue de 85,1 à 100% de l'argon total pour les échantillons de Sainte Marguerite.
Au contraire, 11,1% de l'argon total est d'origine atmosphérique dans le gaz de Montmiral.

A l'exception de l'échantillon SM_3 qui présente le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ le plus élevé (le plus radiogénique), c'est donc la composante atmosphérique qui contrôle les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{4}He/^{20}Ne$ des échantillons de Sainte Marguerite, le néon-20 et l'argon-36 étant les gaz rares les plus sensibles à l'addition d'air.

La corrélation positive entre les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{4}He/^{20}Ne$ observée ***(Figure 3.32)*** traduit l'introduction d'isotopes de type atmosphérique (^{36}Ar, ^{20}Ne) dans la phase gazeuse échantillonnée.

Cette tendance a déjà été observée sur les geysers et sources carbo-gazeuse de Green River (Utah) par Wilkinson et al. (2008), et a été attribuée à l'adjonction d'air lors de l'éruption. Cette corrélation pourrait donc être généralisable aux gaz échantillonnés dans des sources présentant des phénomènes éruptifs.

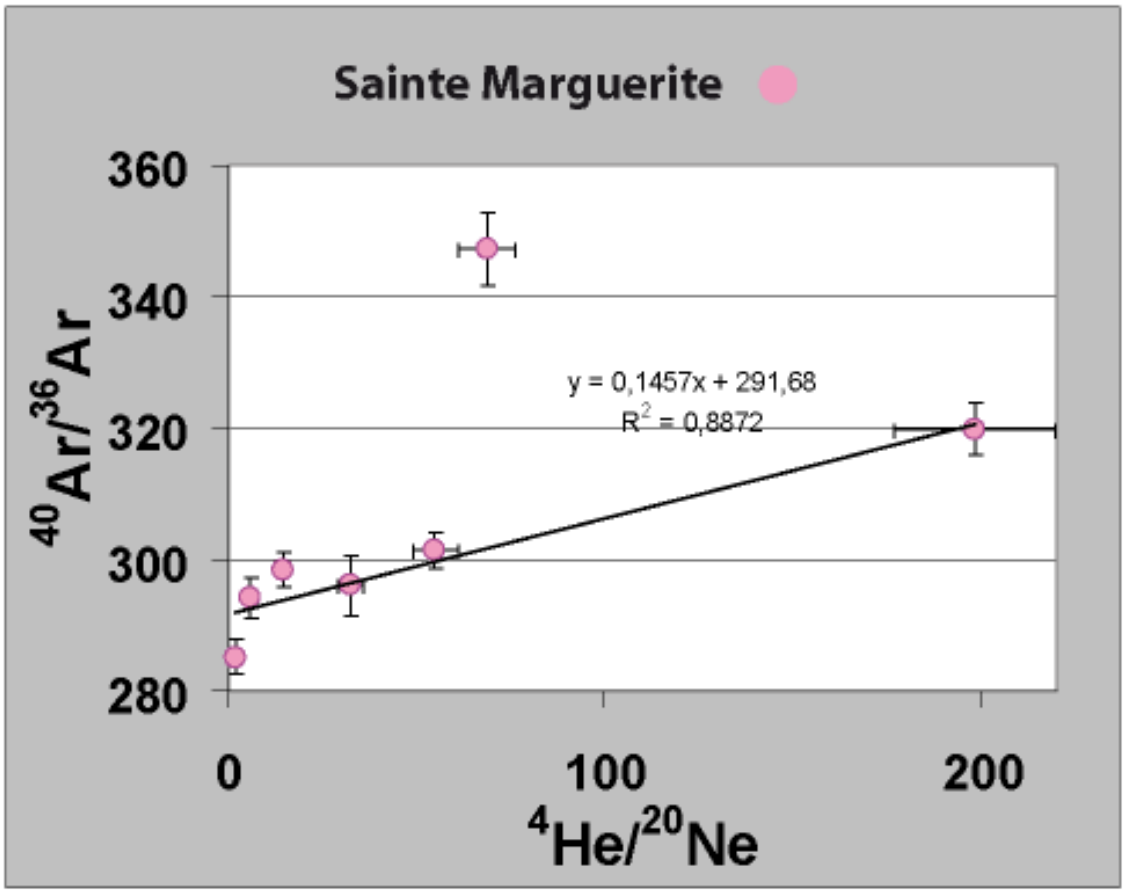


Figure 3.32: *Diagramme $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $^{4}He/^{20}Ne$ pour les échantillons de Sainte Marguerite.*

ii. Calcul de $CO_{2\ air}$

Connaissant le rapport $CO_2/^{40}Ar$ de l'air, la contribution en CO_2 atmosphérique de nos échantillons peut être calculée ***(Figure 3.33)***.

Il apparaît que la contribution en CO_2 atmosphérique est relativement faible, étant comprise entre 0,25 et 9,25 ppmV de CO_2 pour les échantillons de Sainte Marguerite, voire négligeable pour l'échantillon de Montmiral (0,11 ppmV CO_2). Le CO_2 d'origine crustale et mantellique domine donc dans le budget du CO_2 total.

iii. Calcul de $CO_2/^3He_{croûte}$

Le calcul des différentes contributions en CO_2 crustal et mantellique se fonde sur un calcul de mélange, énoncé par Wilkinson et al., (2008) ***(Equation (41), Figure 3.33).***

$$^{3}He_{manteau} \times CO_2/^{3}He_{manteau} + {}^{3}He_{croûte} \times CO_2/^{3}He_{croûte} + CO_{2\ air} = 1 \quad \textbf{(41)}$$

Le rapport $CO_2/^3He$ étant variable dans la croûte (O'Nions et Oxburgh, 1988), nous avons recalculé les rapports $CO_2/^3He$ crustal de nos échantillons à l'aide du calcul des contributions en ^3He et ^4He crustal (calculés à partir des équations ***(32)***, ***(33)*** et ***(34)***). Il est à noter que ce calcul n'est valable que si le CO_2 constitue la quasi-totalité du gaz total, ce qui est bien le cas.

iv. Calcul des différentes contributions de CO_2

De même, connaissant le rapport $CO_2/^3He$ du manteau (Marty et Jambon, 1987), il est possible de calculer la contribution de CO_2 mantellique ***(Figure 3.33)***. Le rapport $CO_2/^3He$ du pôle mantellique utilisé dans nos calculs est de 1.10^9. La contribution de CO_2 provenant de la croûte peut de même être calculée ***(Figure 3.33)***.

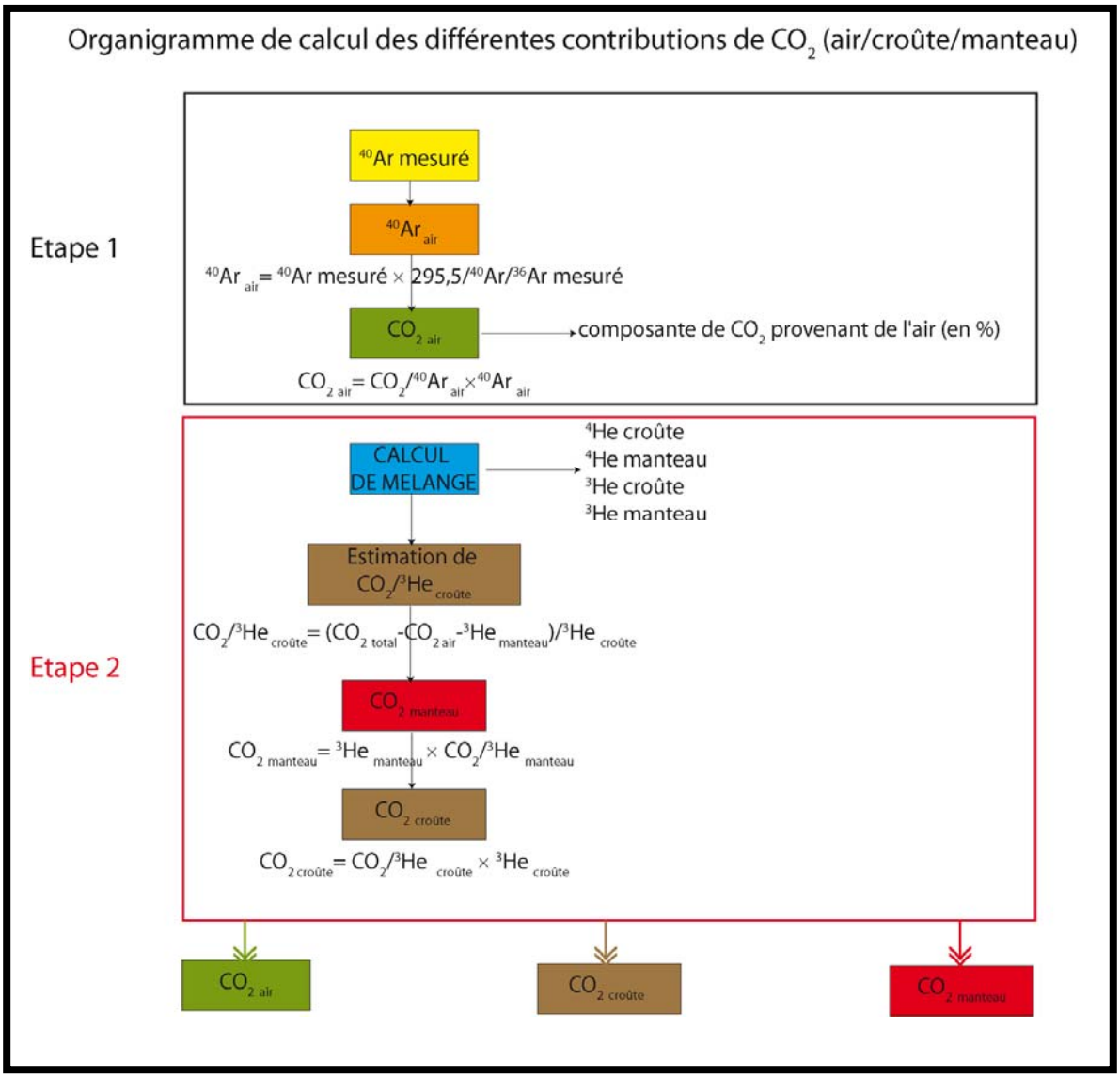


Figure 3.33 : *Organigramme de calcul des différentes contributions en CO_2 atmosphérique, crustal et mantellique.*

Les résultats de ces calculs sont présentés ***Table 3.12***.

	Origine du CO_2			
	Manteau (%)	**Croûte (%)**	**Atmosphère (%)**	**$CO_2/^3He$ crust (cc/cc)**
SM_2	**0,1**	**95,7**	**4,2**	**$1,9.10^{13}$**
Petit Saladis	**2,6**	**95,8**	**1,7**	**$7,1.10^{12}$**
Grand Saladis	**-1,8**	**95,3**	**6,5**	**$8,4.10^{12}$**
Montmiral	**35,9**	**64,0**	**0,1**	**$9,1.10^{10}$**

Table 3.12: *Calcul des différentes contributions en CO_2 provenant du manteau, de la croûte et de l'atmosphère. (Echantillons de Montmiral et de Sainte Marguerite)*

Sur les deux sites, une contribution de CO_2 mantellique est présente. Ceci atteste de la migration de fluides mantelliques dans le socle (site de Sainte Marguerite) et dans les bassins sédimentaires (gisement de Montmiral). Cette dernière est plus ou moins diluée par une composante en CO_2 crustal, qui reste la contribution dominante.

Les contributions en CO_2 crustal sont très importantes à Sainte Marguerite (autour de 95%), la dilution du CO_2 mantellique par du CO_2 crustal est donc très effective ***(Table 3.12).***
La valeur négative calculée pour l'échantillon prélevé sur la source du Grand Saladis est attribuée à la forte contribution en CO_2 atmosphérique, qui biaise le calcul ***(Table 3.12)***. Compte tenu de la présence de roches carbonatées dans la pile sédimentaire de la Plaine de la Limagne (notamment les marnes et calcaires de l'Oligocène), la production de CO_2 crustal par décomposition thermique de carbonates, dans un contexte d'hydrothermalisme, est plausible.

Au contraire, la contribution en CO_2 crustal est moindre pour l'échantillon de Montmiral, qui possède 35,9% de CO_2 mantellique ***(Table 3.12)***.

Deux comportements peuvent dès à présent être mis en lumière par la comparaison du site fuyard de Sainte Marguerite et du gisement de Montmiral. La migration du gaz vers la surface lors de la dysmigration concourrait donc à augmenter fortement le rapport $CO_2/^3He$ du gaz. Au contraire, l'accumulation du CO_2 dans le réservoir de Montmiral aurait permis de « préserver » un rapport $CO_2/^3He$ de type MORB.

Ceci est d'autant plus paradoxal au regard des rapports isotopiques de l'hélium. En effet, les rapports isotopiques R/Ra du site de Sainte Marguerite sont beaucoup plus élevés que ceux du puits VMO_2 de Montmiral.
Ainsi, malgré les fortes proportions d'hélium mantellique dans le gaz de Sainte Marguerite, le CO_2 demeure majoritairement crustal.
A l'inverse, malgré des rapports R/Ra plus faibles dans le gaz du gisement de Montmiral, une proportion significative de CO_2 mantellique persiste.

2) Les isotopes radiogéniques/nucléogéniques

A. Les concentrations en isotopes radiogéniques et nucléogéniques

Seul le gaz du gisement de Montmiral présente des enrichissements en $^{40}Ar^*$ et ^{4}He radiogéniques significatifs, ainsi qu'en ^{21}Ne nucléogénique. Les évents de Sainte Marguerite présentent en revanche une évidente absence d'enrichissement en isotopes radiogéniques et nucléogéniques, l'argon et le néon du gaz étant principalement d'origine atmosphérique et l'hélium d'origine mantellique.

En première approche, le gaz de Montmiral aurait un temps de résidence dans la croûte plus important que celui de Sainte Marguerite, ce qui concourt à l'accumulation d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques.
L'accumulation de gaz dans un réservoir pendant une durée significative à l'échelle des temps géologiques pourrait donc être l'un des facteurs expliquant l'accumulation d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques.
Le gaz de Sainte Marguerite aurait au contraire un temps de résidence dans la croûte beaucoup plus faible.
Seul un très léger enrichissement en ^{4}He en ^{40}Ar radiogénique est notable sur les échantillons des Saladis (respectivement 4,04 (± 1,11) et 4,83 (± 1,06) ppm d'hélium-4 radiogénique et 3,15 (± 1,50) et 3,35 (± 0,76) ppm d'argon-40 radiogénique).

Cette remarque doit toutefois être prise avec réserve compte tenu des barres d'erreur reportées sur les concentrations en ^{4}He et ^{40}Ar radiogéniques. Ces faibles concentrations en isotopes radiogéniques pourraient également traduire un contact très superficiel (à faible profondeur) et furtif avec les eaux souterraines, qui ne peuvent «transmettre» leur gaz rares radiogéniques à la phase gazeuse. Le transport pourrait ainsi se faire majoritairement en phase gazeuse (Battani et al., 2007 a).

B. Les rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques

i. Le gisement de Montmiral

Le rapport $^{4}He/^{40}Ar^*$ du gaz de Montmiral est de 13,10 (± 5,85), et est supérieur à la valeur moyenne crustale de 4,92 (Ballentine et al., 2002b).

En raison d'une capacité d'échantillonnage limité (1 puits) et donc de l'impossibilité de tester des corrélations entre les rapports $^{3}He/^{4}He$ et $^{40}Ar^*/^{4}He$, $^{40}Ar^*$ représente dans ce calcul la somme des composantes en argon-40 crustal et mantellique. Le symbole "* " définira donc la somme de la composante crustale et mantellique. La composante en hélium mantellique variant de 9,1 à 13,1%, cette dernière n'est pas négligeable.

Le rapport $^{4}He_{rad}/^{21}Ne_{rad}$ peut, lui, être résolu, car les différentes contributions en ^{21}Ne atmosphérique, crustal et mantellique et en ^{4}He radiogénique crustal et mantellique sont calculables. Le symbole "$_{rad}$" définira donc spécifiquement la composante crustale.

Le rapport $^{4}He_{rad}/^{21}Ne_{rad}$ est de $1{,}31.10^{8}$, ce qui est supérieur à la gamme des valeurs moyennes théoriques ($2{,}02\text{-}2{,}64.10^{7}$) et à la valeur moyenne observée dans la croûte ($1{,}71\ (\pm\ 0{,}09).10^{7}$) (Ballentine et Burnard, 2002b).
De même, le rapport $^{21}Ne^{*}/^{40}Ar^{*}$ est égal à $5{,}10^{-7}$, valeur comparable au rapport moyen crustal de $4{,}94.10^{-7}$.

- ✓ Origine du fractionnement du rapport élémentaire $^{4}He/^{40}Ar^{*}$

Des valeurs de rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ supérieures à la valeur moyenne crustale ont déjà été reportées dans de nombreux bassins, comme dans la Plaine du Pô (Elliot et al., 1993), le Great Artesian Basin en Australie (Torgersen et al., 1989) ou sur le champ de Bravo Dome (Gilfillan et al., 2008a) et ont également été reportées dans les eaux et huiles du Dogger du bassin de Paris (Pinti, 1993; Pinti et Marty, 1995; Castro, 1995 ; Castro et al., 1998a et b). Dans le cas de référence du bassin subalpin de la Plaine du Pô (Elliot et al., 1993) aucune contribution en hélium mantellique n'est notable.

Le rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ est sensible à de nombreux paramètres, comme :

i. les différences dans les abondances des radio-isotopes parents (U, Th et K) par rapport aux valeurs crustales estimées, effet jouant généralement à l'échelle locale
ii. le fractionnement du rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ pendant le transport et l'accumulation dans le réservoir
iii. la libération préférentielle de ^{4}He par rapport à $^{40}Ar^{*}$ de leurs sites de production (Elliot et al., 1993).

Ne possédant pas assez de points expérimentaux, nous ne pouvons discuter chacune de ces hypothèses plus en détail.

Toutefois, les solubilités du néon et de l'hélium dans l'eau étant comparables, et plus faibles que celle de l'argon, les solubilités respectives des différents isotopes ne peuvent expliquer le fractionnement des rapports élémentaires des gaz rares radiogéniques et nucléogéniques constaté.

Les rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^{*}$, $^{4}He_{rad}/^{21}Ne_{rad}$, $^{21}Ne^{*}/^{40}Ar^{*}$ seraient davantage cohérents avec la libération préférentielle des gaz rares radiogéniques légers (^{4}He) par rapport aux gaz rares radiogéniques lourds ($^{40}Ar^{*}$).
Cependant, cette libération préférentielle est thermo-dépendante et est en général attribuée à un gradient thermique froid, ce qui n'est pas compatible avec les caractéristiques géologiques du bassin de Valence.
En effet, le bassin de Valence a été affecté par plusieurs épisodes de tectonique extensive (formation du basin subalpin à la fin du Trias jusqu'à la fin du Tithonien

par une extension NW-SE, formation des bassins tertiaires à partir de l'Eocène supérieur jusqu'au début du Miocène). Hors, les valeurs des rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ rencontrés dans les contextes d'extension active sont généralement proches du rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ crustal moyen, soit 4,92. La présence d'hélium mantellique dans le gaz du réservoir peut sans doute être liée à l'un de ces épisodes.

Malgré, l'amoindrissement du régime thermique lors du remplissage de la fosse de Valence par les produits d'érosion de la chaîne alpine (dépôt des épaisses formations molassiques oligocènes et miocènes (412 et 705 mètres de dépôts, respectivement), le gradient géothermique actuel est de l'ordre de 30-35°C/km (Faure J.-L., communication personnelle), et ne peut valider totalement l'hypothèse du contrôle tectonique et thermique du rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ du gaz du réservoir.

Les données lithologiques apportées par les carottes de forage du puits VMO_2 ne renseignent pas de différences particulières dans les abondances des radio-isotopes parents (U, Th et K) dans les roches (Tocqué et al., 2007). Aucune donnée concernant ces abondances n'est en outre disponible dans la littérature.
L'exclusion ou la validation de l'hypothèse lithologique ne pourra donc se faire qu'après un examen approfondi de ces carottes, que nous n'avons pu étudier lors de cette thèse.

- ✓ Temps de production de ^{4}He radiogénique dans le réservoir

Un calcul du temps nécessaire à la production de ^{4}He radiogénique dans le réservoir a pu être effectué, connaissant sa porosité et la saturation en fluides de la roche, de manière similaire au calcul effectué par Elliot et al., (1993) sur la Plaine du Pô.
Ainsi, la porosité étant de 10% et la saturation en fluides étant de 30% (Tocqué et al., 2007), le volume disponible pour le CO_2 gaz est de 0,07 cm^3/cm^3 de roche, soit 0,026 cm^3/g de roche, si l'on considère que la masse volumique du réservoir carbonatée est de 2,7 cm^3/g.

Avec un gradient géothermique faible supposé de 15°C/km, similaire à celui de la Plaine du Pô, cela correspond à 6,2 cm^3 CO_2 (STP)/g de roche.

La concentration de ^{4}He dans le réservoir étant de 287,91 (± 30,85) ppm pour l'échantillon prélevé en 2006, la roche réservoir contient $1{,}78.10^{-3}$ cm^3 ^{4}He (STP)/g de roche.

En utilisant les équations de Steiger et Jäger (1977), il est possible de calculer le temps nécessaire à la production de ^{4}He radiogénique dans le réservoir.

Cette équation s'écrit comme suit (Equation ***(42)***) :

$$^{4}He=1{,}207.10^{-13}[U]+2{,}867.10^{-14}\ [Th]\ en\ cm^{3}(STP)g^{-1}a^{-1}$$

(42)

[U] et [Th] sont les concentrations moyennes de la croûte, soit 2,8 et 10,7 ppm, respectivement.

Il apparaît que, dans le cas du bassin de Valence, 4,9 Giga années sont nécessaires pour produire l'hélium-4 radiogénique du réservoir, soit 257,23 ppm. Une telle durée est comparable à celle précédemment estimée par Elliot et al. (1993) pour le Bassin Pannonien ***(Table 3.13)***.

Concentrations	moyennes crustales	Temps nécessaire	à la production de	^{4}He radiogénique
U	Th	Plaine du Pô (Elliot et al., 1993)	Bassin Pannonien (Ballentine et al., 1991)	Bassin de Valence
2,8	10,7	174 Ma	3,4 Ga	4,9 Ga

Table 3.13 : *Temps nécessaire à la production de ^{4}He radiogénique présent dans le réservoir pour différents bassins, calculé à partir de l'équation de Steiger et Jäger (1977). Les concentrations moyennes crustales en ppm de U et Th sont également indiquées.*

Il faudrait ainsi un âge de l'ordre de l'âge de la Terre pour produire *in situ* l'hélium radiogénique présent dans le réservoir. L'hélium-4 radiogénique du réservoir doit donc nécessairement avoir une source externe au réservoir lui même et a donc été transporté dans la structure. En outre, de manière plus générale, ceci confirme la nécessaire implication de très importants volumes d'eau pour transporter les isotopes radiogéniques vers le réservoir (O'Nions et al., 1993).
Ce petit calcul implique que le site de production crustal des isotopes radiogéniques n'est pas forcément situé dans le bassin lui même, et est compatible avec chacune des deux hypothèses précédemment formulées, à savoir la libération préférentielle de ^{4}He par rapport à ^{40}Ar* et les différences de concentrations en radio-isotopes parents.

Les valeurs des rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques excluent un fractionnement contrôlé par des effets de partage des isotopes en fonction de leurs solubilités respectives. Il est toutefois délicat de trancher définitivement entre l'influence d'un contrôle tectonique et thermique et/ou lithologique des rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques.

ii. Les sources de Sainte Marguerite

La corrélation positive entre les rapports ^{40}Ar/^{36}Ar et ^{4}He/^{36}Ar ***(Figure 4.35)*** des gaz de Sainte Marguerite nous permet de déterminer la limite supérieure du rapport ^{4}He/^{40}Ar local, définie par la pente de la droite, qui est de 1,5 (Kennedy et al., 1985).

Cette valeur est compatible avec les rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ des MORB, mesurés dans la popping rock, compris entre 1 et 15 (Sarda et Graham, 1990; Moreira et al., 1998).

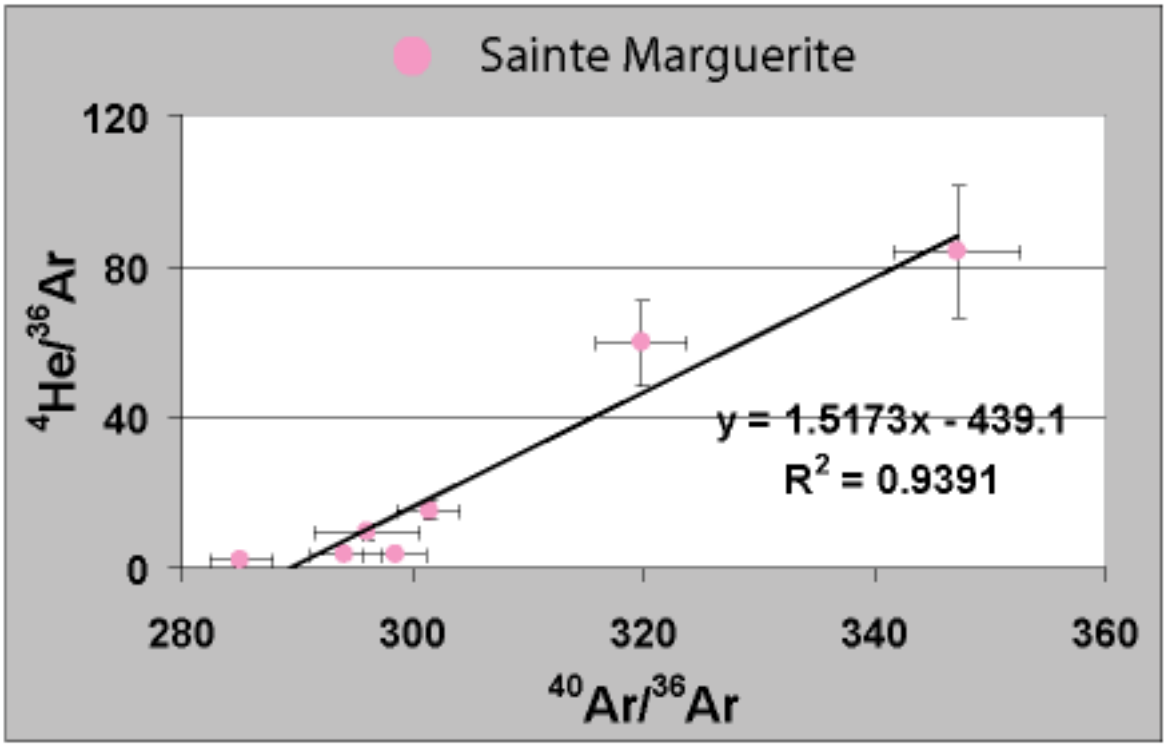


Figure 3.34*: Diagramme $^{4}He/^{36}Ar$ versus $^{40}Ar/^{36}Ar$ (Sainte Marguerite).*

Du fait d'un processus de fractionnement affectant les isotopes du néon, les rapports $^{21}Ne^{*}/^{40}Ar^{*}$ et $^{4}He_{rad}/^{21}Ne_{rad}$ n'ont pu être calculés.

Nous l'avons vu, le gaz du site fuyard de Sainte Marguerite se caractérise par une absence ou un très faible enrichissement en isotopes radiogéniques et nucléogéniques, et le gaz du gisement de Montmiral présente au contraire des contributions importantes en isotopes radiogéniques et nucléogéniques, reflet du temps de résidence du gaz dans le réservoir, qui peuvent être modulées par des processus hypothétiques de libération différentielle des isotopes hors de la matrice rocheuse ou des effets lithologiques.
Les processus de migration du gaz vers la surface et son accumulation dans un réservoir se traduiraient donc de manière différente sur les concentrations et les rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques.

3) Le fractionnement des rapports isotopiques

Nous avons précédemment signalé que les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ et $^{21}Ne/^{22}Ne$, ainsi que les rapports $^{38}Ar/^{36}Ar$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$ sont parfois inférieurs ou légèrement supérieurs aux valeurs atmosphériques pour les gaz des évents de Sainte Marguerite, sans que ces variations ne soient liées à des effets de source du gaz.

Ce comportement, relativement courant, est basé sur les propriétés de diffusion des gaz rares et du CO_2, qui impliquent une différence de mobilité entre les isotopes légers et les isotopes lourds.
Le fractionnement cinétique induit peut être modélisé par un processus de distillation résiduelle selon une loi de Rayleigh (Equation ***(43)***, où le coefficient alpha est défini par la loi de Graham (Equation ***(44)***).

$$R = R_0 \times \alpha \times f^{(\alpha - 1)}$$

(43)

$$\alpha_{\frac{A}{B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

(44)

A et B sont les isotopes considérés

M_A et M_B correspondent à la masse des isotopes considérés avec $R = \frac{A}{B}$

Ceci a par exemple été décrit dans le bassin de San Juan (Zhou et al., 2005) où des fractionnements similaires des rapports isotopiques ont été observés et attribués à des effets cinétiques liés à la production du gaz.

Les diagrammes $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$ sont représentés ***Figures 3.35***. Les gaz rares ayant diffusé présentent des enrichissements en isotopes légers (^{20}Ne par rapport à ^{22}Ne et ^{36}Ar par rapport à ^{38}Ar), l'eau étant la phase résiduelle, et le gaz s'exsolvant de la phase eau. Ce fractionnement affectant les gaz rares peut par exemple refléter le partitionnement des gaz rares lorsqu'une bulle de gaz passe dans une colonne de liquide (Ballentine et al., 1991).

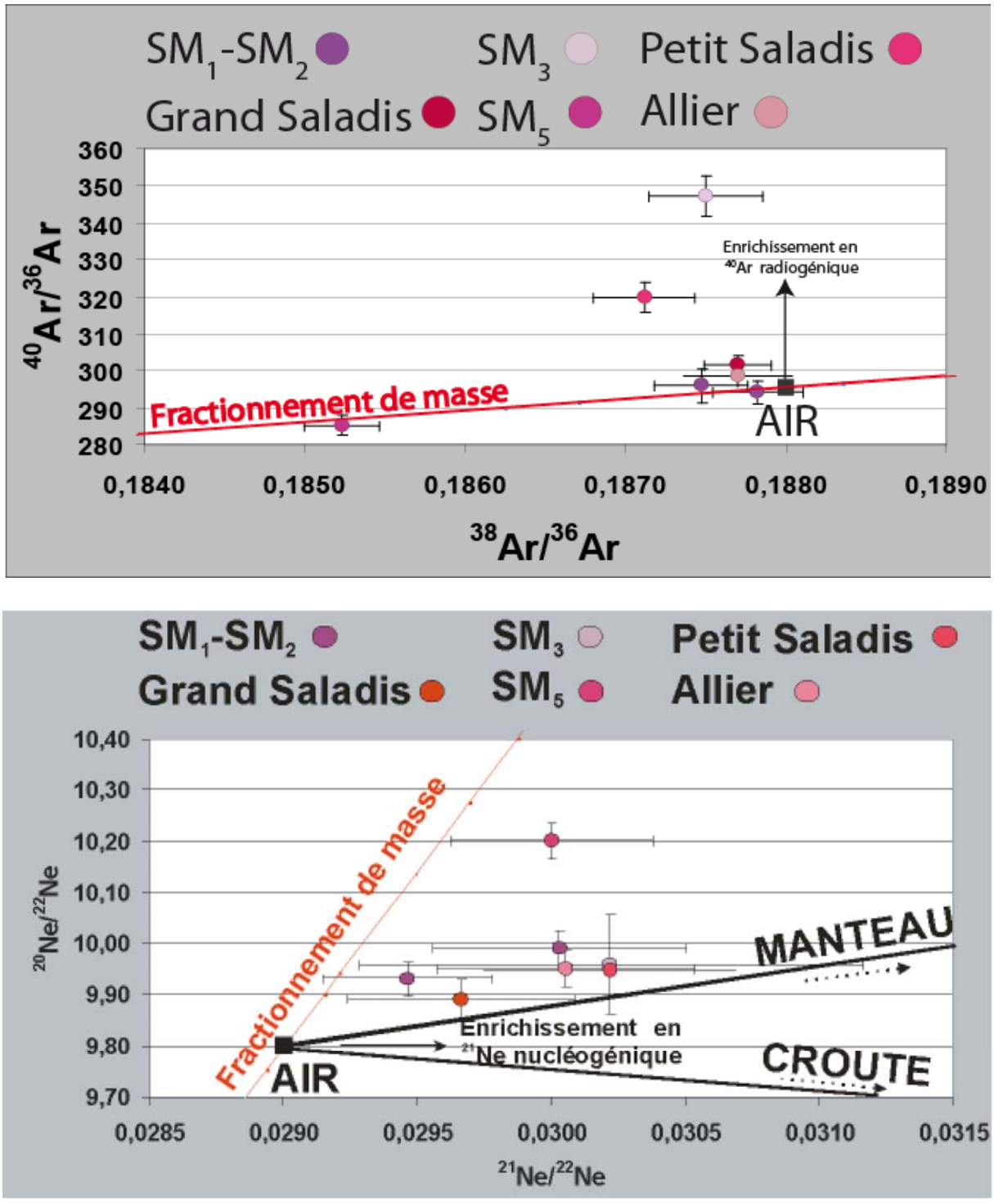


Figure 3.35*: Diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$. Nous avons uniquement représenté les gaz des évents de Sainte Marguerite.*

Un diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$ a également été représenté, car dans ce dernier il est possible de s'affranchir des isotopes nucléogéniques et radiogéniques, (^{21}Ne et ^{40}Ar) ***(Figure 3.36)***.

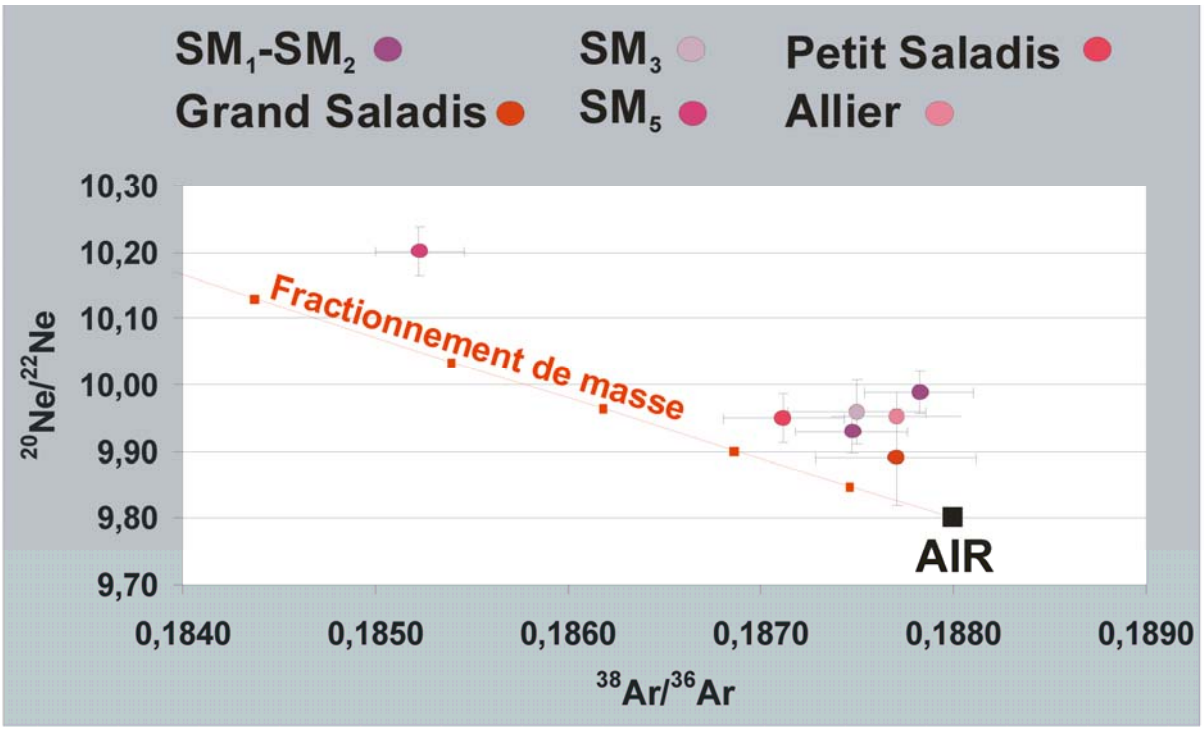


Figure 3.36: *Diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$.*
Nous avons uniquement représenté les gaz des évents de Sainte Marguerite.

Le fractionnement de masse induit par le déséquilibre cinétique est un indice attestant de la rapide migration du gaz de Sainte Marguerite vers la surface. Le phénomène de fuite pourrait donc également être caractérisable par les rapports isotopiques des gaz rares.

4) Les gaz rares dérivés de l'atmosphère (^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr, ^{130}Xe) et le fractionnement de leurs rapports élémentaires

Les gaz rares ^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr et ^{130}Xe sont majoritairement de type atmosphérique et sont introduits dans les aquifères au niveau de la zone de recharge des circulations souterraines dans lesquelles ils sont dissous. Nous considérerons dans cette étude que l'atmosphère est la seule source de ces gaz rares.

Pour les échantillons de Sainte Marguerite, les concentrations en ^{84}Kr corrèlent avec les concentrations en ^{20}Ne et ^{36}Ar. De même, une corrélation positive est observée entre les concentrations de ^{130}Xe et de ^{20}Ne et ^{36}Ar. Seul l'échantillon SM_5 n'obéit pas à cette corrélation. Aucune corrélation ne peut être établie pour le gaz de Montmiral, car seulement un échantillon a été analysé.

Les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz de Sainte Marguerite sont compris entre 0,24 (± 0,03) et 1,22 (± 0,22). Le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ de l'échantillon de Montmiral est de 1,09 (± 0,34).

La plupart des rapports élémentaires mesurés dans les gaz de Sainte Marguerite sont compatibles avec un équilibre air/eau, étant compris entre le pôle atmosphérique (0,524 pour le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$) et la gamme de l'*ASW*[*] (de 0,13 à 0,19 pour les rapports élémentaires $^{20}Ne/^{36}Ar$ d'une eau douce à 0 C° et d'une eau salée à 25°C).
Pour ces derniers, une corrélation positive entre les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ et $^{4}He/^{40}Ar^*$ est observée pour la plupart des échantillons (Petit Saladis, Grand Saladis, Allier), ce qui est généralement attribué au fait que les isotopes d'origines différentes (c'est-à-dire atmosphérique et radiogénique/nucléogénique) ont été pré-mélangés avant de subir le processus de fractionnement ***(Figure 3.37)*** (Ballentine et al., 1991).

Les solubilités de l'hélium et du néon étant très proches, les fractionnements élémentaires des gaz rares pourraient être dues pour ces évents à des phénomènes de solubilisation dans l'eau.

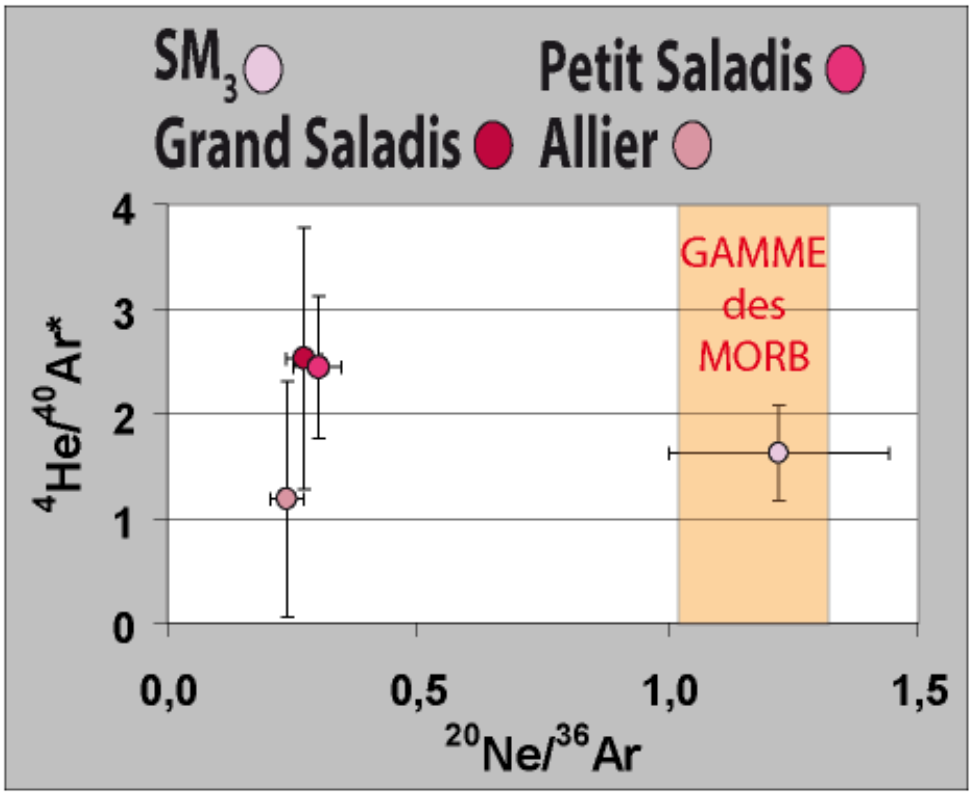


Figure 3.37: *Diagramme $^{4}He/^{40}Ar^*$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ pour les échantillons de Sainte Marguerite.*
La gamme des MORB est également représenté d'après Sarda et Graham, 1990; Moreira et al., 1998.

Ceci montre en outre que pour ces derniers, la solubilité est le processus dominant, comme ceci avait déjà été montré pour de nombreux bassins, dont le cas de référence du bassin Pannonien (Ballentine et al., 1991).

[*] ASW : Air Saturated Water. Concentrations en gaz rares dissous dans une eau en équilibre avec l'atmosphère, calculées à l'aide de la loi de Henry. Ces concentrations dépendent de la température de l'eau, de la pression et de la salinité.

Toutefois, il est nécessaire de nuancer nos interprétations.

Tout d'abord, pour certains échantillons, les rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ calculés sont négatifs. En outre, les échantillons qui présentent des rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ associés à une très forte incertitude (parfois supérieure à 100% du rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ calculé) n'ont pas été représenté (échantillons SM_1, SM_2 et SM_5).
Les points expérimentaux représentés ***Figure 3.37*** ont également des barres d'erreurs très importantes, la barre d'erreur représentant de l'ordre de 30% des rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ calculés. Ces très fortes incertitudes sont liées au fait que les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ sont très proches de celui de l'atmosphère, et que les concentrations en ^{4}He sont très faibles, (Sarda et Moreira, 2002).

L'influence de processus de solubilisation éventuels peut également être montré par un diagramme de mélange de type $^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$ ***(Figure 3.38)***, où dans ce cas, il est possible de s'affranchir des isotopes radiogéniques, qui dans notre cas sont présents en très faibles concentrations.
Ce diagramme ***(Figure 3.38)*** permet ainsi de constater que les échantillons de Sainte Marguerite se répartissent sur une droite de mélange AIR/ ASW, en considérant des points expérimentaux présentant des barres d'erreurs acceptables.

D'autres diagrammes (que nous ne montrons pas) illustrent les mêmes processus de mélange AIR/ASW (diagrammes $^{130}Xe/^{20}Ne$ versus $^{84}Kr/^{20}Ne$, $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{130}Xe/^{36}Ar$, et $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$).

Cependant, certains rapports élémentaires sont au contraire supérieurs aux valeurs de l'air et de l'ASW (dans le cas du rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$), ou inférieurs à ceux ci si l'on considère un rapport élémentaire de type gaz rare lourd/gaz rare léger (rapports élémentaires $^{130}Xe/^{36}Ar$, $^{84}Kr/^{20}Ne$, $^{130}Xe/^{20}Ne$, $^{84}Kr/^{36}Ar$ par exemple). Ceci est le cas pour le gaz de Montmiral et les évents SM_3 et SM_5, et dans une moindre mesure, SM_1.

Le fractionnement maximum du $^{20}Ne/^{36}Ar$ (et $^{84}Kr/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$) est très discuté dans la littérature, et plusieurs hypothèses, exposées exhaustivement dans le paragraphe suivant, ont été proposées. Ces hypothèses sont également résumées dans Gilfillan et al. (2008a).

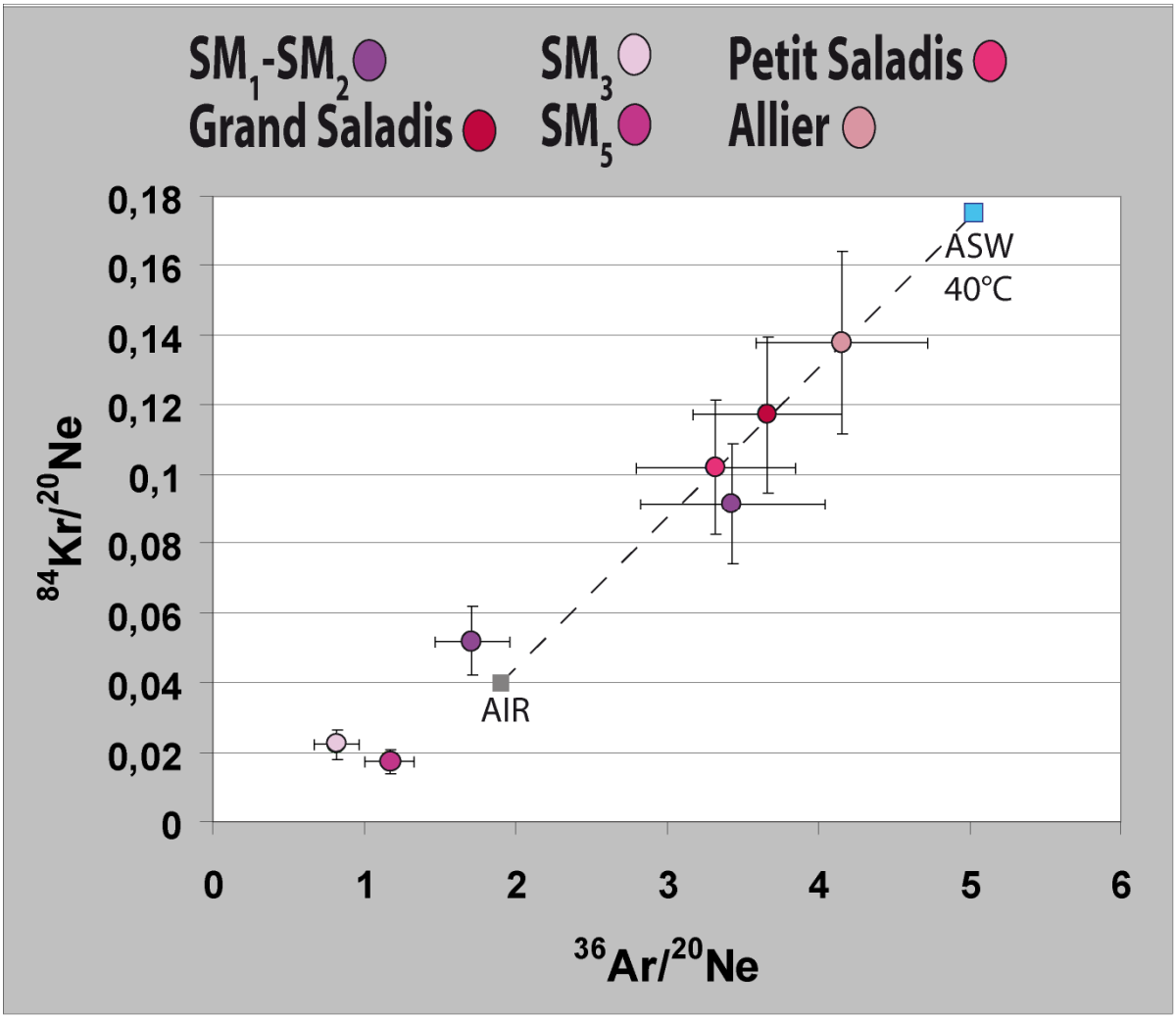


Figure 3.38: *$^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$ (Sainte Marguerite).*
La plupart des points expérimentaux se répartissent sur une droite de mélange dont les pôles sont l'air et l'ASW (ici, une eau douce à 40°C).

A. Le modèle de resolubilisation-effervescence

Zartman et al., (1961) et Ballentine et al. (2002a) ont proposé un modèle de resolubilisation–effervescence pour augmenter l'amplitude du fractionnement des rapports élémentaires par rapport à celui obtenu par un modèle d'équilibre où le partage des gaz rares entre la phase eau et gaz est contrôlé par la solubilité relative de ces derniers ***(Figure 3.39)***.
Le modèle consiste en plusieurs étapes successives de resolubilisation du gaz dans une phase eau, puis effervescence de l'eau en jouant sur le rapport Volume de gaz/Volume de liquide.

La solubilité de l'argon dans l'eau est supérieure à celle du néon, celui-ci reste dans l'eau en plus grande quantité que le néon. Le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ diminue dans l'eau

et augmente de manière relative dans le gaz. Il est maximum lorsque le rapport de volume gaz/eau est le plus faible.
Cependant, pour augmenter suffisamment ce rapport, un volume de gaz extrêmement petit doit être en contact avec un grand volume d'eau. Le rapport de volume doit ainsi être de l'ordre de 10^{-3}, ou inférieur à 10^{-3}. De tels rapports de volumes peuvent paraître parfois assez irréalistes. Les valeurs maximales du rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ atteintes sont de l'ordre de 0,6 (Ballentine et al., 1991).

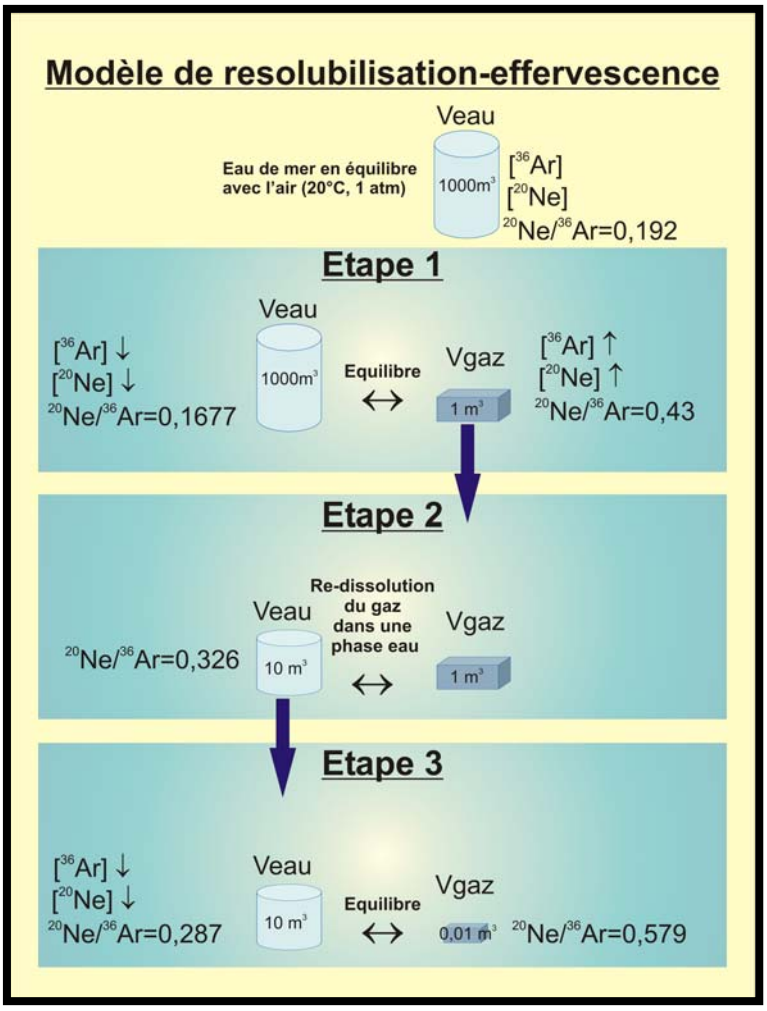


Figure 3.39: *Illustration de l'effet du processus de resolubilisation-effervescence sur le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ de l'eau et du gaz. Modifié, d'après Ballentine et al., (2002a).*

B. Le modèle de redissolution

Plus récemment, Gilfillan et al. (2008a) a proposé un modèle de redissolution pour expliquer les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ qui peuvent atteindre jusqu'à 3,08 dans les champs de CO_2 du Plateau du Colorado. La valeur maximale a été mesurée dans le champ de Sheep Mountain.

Dans une première étape, l'injection de CO_2 magmatique dans les eaux souterraines cause la saturation en CO_2 de ces dernières. L'excès de gaz concoure à la formation d'une phase gazeuse libre constituée de CO_2 et formant une "calotte de gaz" ou gaz cap* ***(Figure 3.40)***. La migration du CO_2 permet le partitionnement des gaz rares dissous dans les eaux souterraines vers la phase gazeuse et l'accumulation d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques.
Le dégazage de l'eau, saturée en CO_2, dans la phase gaz, peut conduire à un appauvrissement quasi total des gaz rares de l'ASW de l'eau (stripping).

Les injections successives de CO_2 aboutissent à la dilution des isotopes de type atmosphérique et des isotopes radiogéniques et nucléogéniques dans la phase eau.

La deuxième étape consiste en la redissolution des gaz rares dans la phase eau précédemment « privée » de ses gaz rares (« stripped groundwater ») selon une loi de distillation de Rayleigh, aboutissant au fractionnement observé ***(Figure 3.40)***. Les gradients de concentrations des gaz rares de type atmosphérique préservés dans certains champs (Bravo Dome, St Johns Dome) permettent d'obtenir les directions d'accumulation du CO_2 dans le réservoir.
L'amplitude du fractionnement dépend du volume d'eau en contact avec la phase gazeuse et du degré d'ouverture du système.

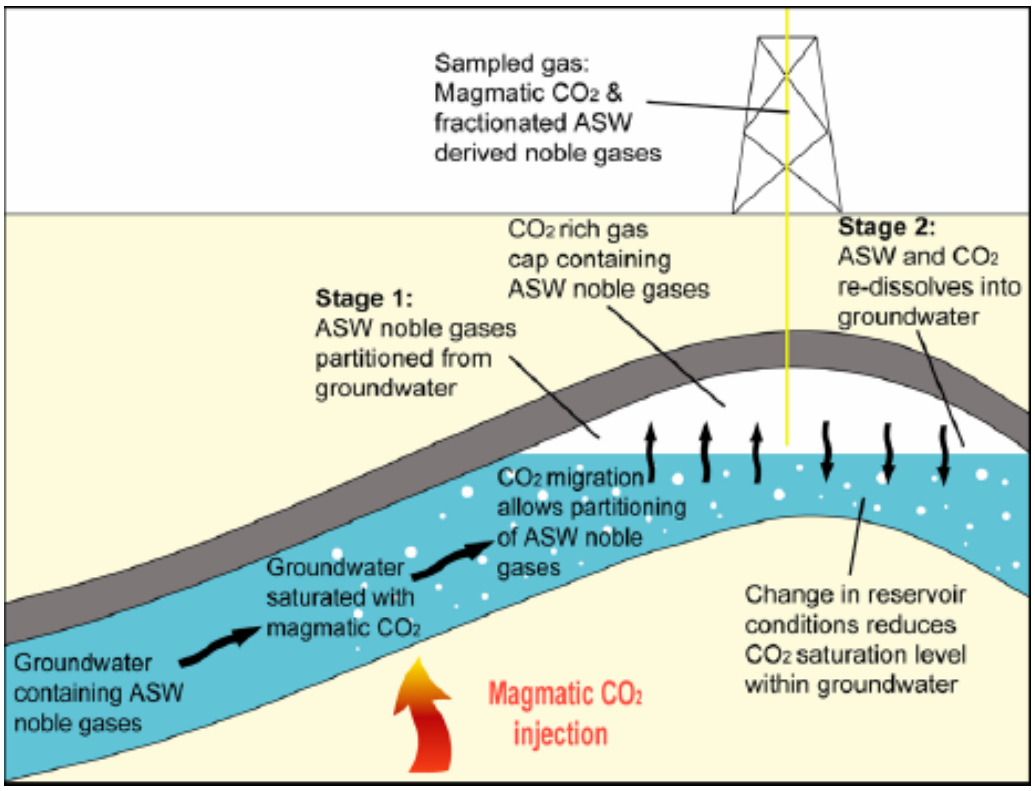


Figure 3.40: *Modèle de redissolution proposé par Gilfillan et al. (2008a) pour expliquer les rapports élémentaires fractionnés des gaz rares de type atmosphérique dans le gaz des champs de CO_2 du Plateau du Colorado.*

* gaz cap : Accumulation de gaz libres dans la partie supérieure d'un gisement de pétrole.

C. Les interactions multiphasiques

Les gaz rares étant plus solubles dans l'huile que dans l'eau, et l'argon plus soluble que le néon, un équilibre eau-huile peut concourir à augmenter le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ dans l'eau ***(Figure 3.41)***. L'équilibre de cette eau avec une phase gazeuse permet de ce fait d'augmenter le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ dans la phase gaz.
Par exemple, Battani et al. (2000) incriminent une double distillation eau/huile puis eau/gaz pour expliquer les valeurs maximales des rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ qui atteignent 1,4 dans le gaz riche en CO_2 et en azote du bassin de l'Indus. Des valeurs maximales de 4,9 ont également été reportées dans le gaz méthane biogénique du bassin de Macuspana (Prinzhofer et al., 2000c).

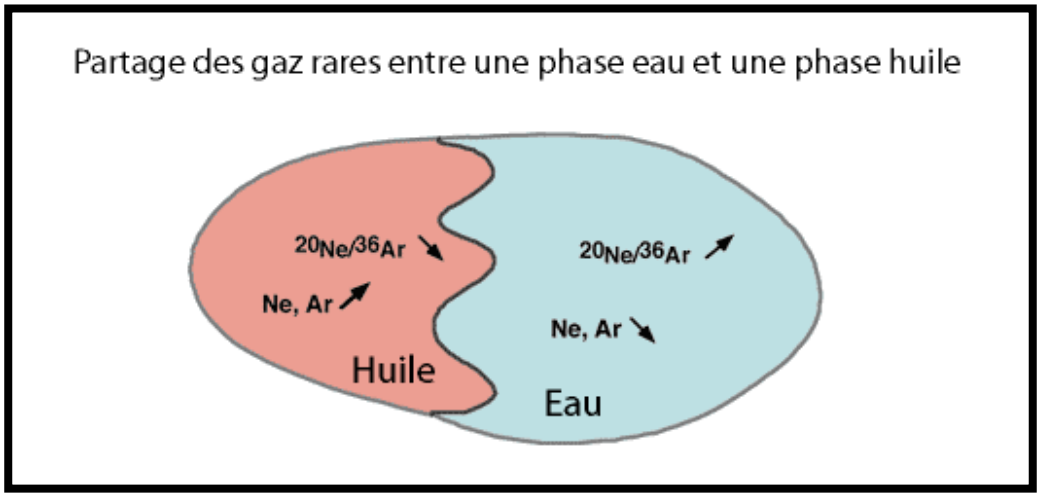


Figure 3.41: *Représentation schématique du partage des gaz rares entre une phase eau et une phase huile en fonction des solubilités respectives des gaz rares dans l'eau.*
Source: http://geosciences.geol.u-psud.fr/site_perso/mouvementsverticaux/sarda/sarda2.html

D. La libération de krypton et de xénon piégés sur des sédiments riches en matière organique

La libération de xénon et de krypton adsorbés et piégés sur des sédiments riches en matière organique peut également expliquer des excès de ces isotopes et augmenter ainsi les rapports élémentaires $^{84}Ar/^{36}Ar$ et $^{130}Xe/^{36}Ar$. Le facteur de fractionnement peut être supérieur à 200 (Fanale et Cannon, 1971; Kennedy et al., 1990; Torgersen et Kennedy, 1999; Kennedy et al., 2002; Torgersen et al., 2004).

E. La diffusion

Enfin, le dernier mécanisme considéré est la diffusion et les fractionnements cinétiques en déséquilibre induits par ce processus.

Des excès de Ne, Kr et Xe variables ont par exemple été reportés dans des phases siliceuse secondaires, dans des verres volcaniques ou encore dans des basaltes (MORB et OIB) ou encore des ponces.
Pinti et al. (1999) ont par exemple observé de larges excès de néon par rapport à l'argon dans des ponces du Japon et des Iles Eoliennes, avec des rapports élémentaires $^{20}Ne/^{36}Ar$ qui peuvent être 600 fois supérieurs à celui de l'air. De tels rapports élémentaires sont dans ce cas expliqués par la diffusion préférentielle du néon par rapport à l'argon dans les vésicules des ponces pendant les éruptions volcaniques. Il est à noter que dans cette étude, le fractionnement cinétique était observable à la fois sur les rapports élémentaires et les rapports isotopiques.

5) Discussion : origine des fractionnements des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques

Bien que le manque de données ne nous permette pas de discuter plus en détail cette hypothèse, l'implication d'une phase hydrocarbure semble logique à Montmiral, étant donné que des hydrocarbures liquides sont présents dans l'accumulation. Ils ont notamment été observés dans les inclusions fluides des fractures des calcaires hettangiens surmontant le réservoir, qui contiennent également du CO_2. En outre le $\delta^{13}C$ du méthane est clairement thermogénique.

L'absence de sédiments riches en matière organique exclut à priori la libération de krypton et de xénon des sédiments sur le site hydrothermal de Sainte Marguerite. La présence d'hydrocarbures est également exclue, étant donné que les sources sont présentes directement sur le socle qui affleure, bien qu'il existe des roches mères potentielles dans la Plaine de la Limagne. Par exemple, la mine de bitume des Rois, où des imprégnations spectaculaires de bitume dans des stromatolithes peuvent être observées, se situe au nord du site échantillonné, à une quinzaine de kilomètres à l'est de Clermont Ferrand.

Cependant, l'hypothèse la plus plausible reste l'implication de processus diffusifs.
L'argument majeur de cette proposition réside dans l'observation de processus de fractionnement de masse sur les rapports isotopiques. Dans notre cas, ces derniers ne sont pas trop perturbés et/ou masqués par l'ajout d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques. Les deux échantillons les plus fractionnés au niveau des rapports isotopiques sont les échantillons SM_3 et SM_5, échantillons qui présentent également certains des rapports élémentaires les plus fractionnés.

Concernant les rapports élémentaires, une loi de Graham permet de modéliser la plupart des points expérimentaux, où l'eau est la phase résiduelle, le gaz s'exsolvant de cette eau ***(Figure 3.42)***. Tout comme Pinti et al. (1999) l'avaient observé dans les ponces, le processus de fractionnement lié à la masse affecterait donc à la fois les rapports élémentaires et isotopiques.

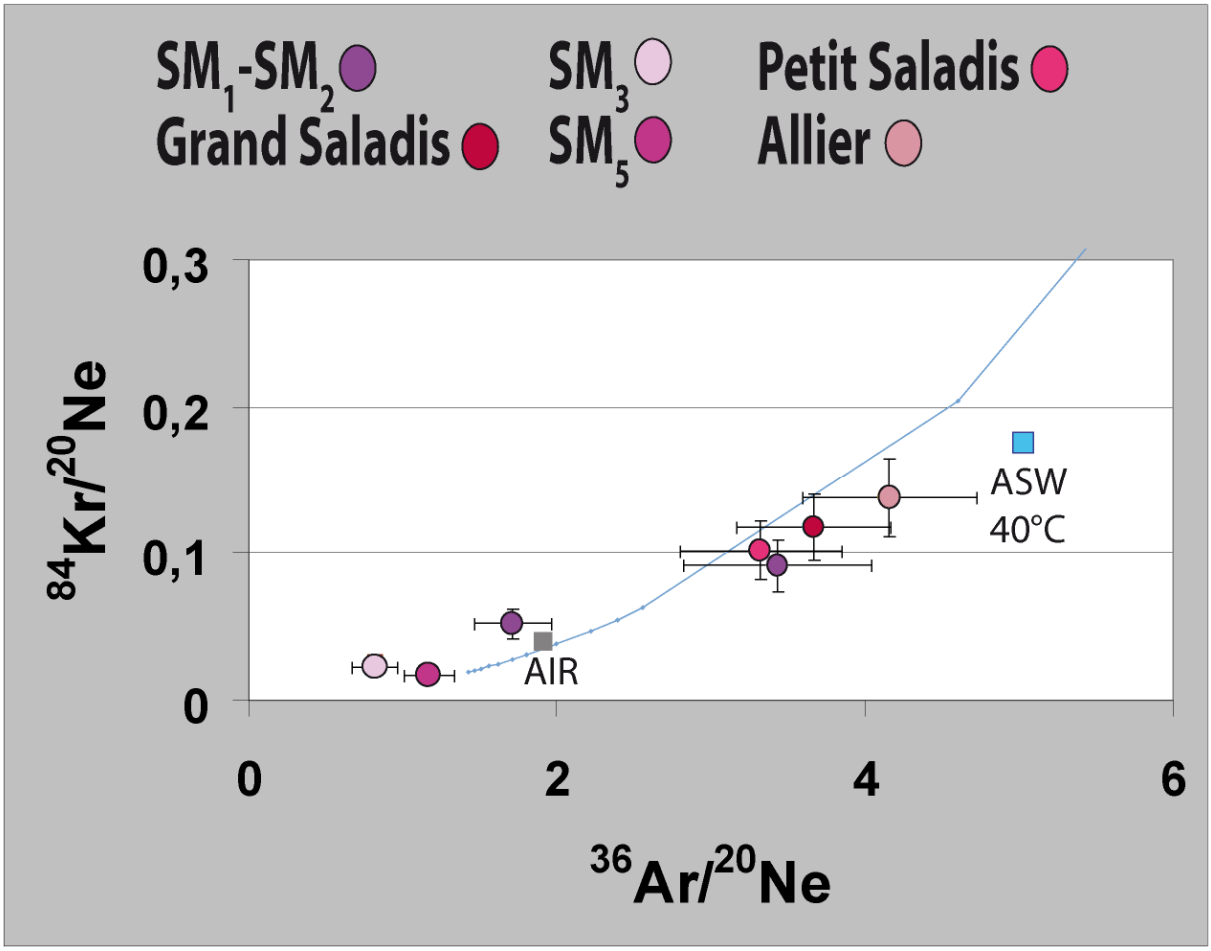


Figure 3.42: *$^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$ (Sainte Marguerite).*
La plupart des points expérimentaux peuvent être modélisés par un processus de fractionnement de Rayleigh (R_0=air, avec α=racine (M_2/M_1)), à l'exception des points SM_1 et SM_3, qui ont des rapports élémentaires davantage enrichis en isotopes légers. Le rapport élémentaire de l'échantillon SM_5 est cohérent avec cette modélisation.

Toutefois, tout comme le processus de mélange AIR/ASW, ce processus de fractionnement de Rayleigh, où l'eau est la phase résiduelle, ne permet pas de modéliser l'ensemble des points expérimentaux. Le processus d'exsolution du gaz en sub-surface ne peut ainsi expliquer l'ensemble des compositions élémentaires de gaz rares.

Ainsi, en utilisant les équations ***(55)*** et ***(56)***, le processus ne permet pas de modéliser les rapports élémentaires des échantillons SM_1 et SM_3, quel que soit le choix du rapport élémentaire R_0 de départ (air ou eau).

Une éventualité serait que le facteur de fractionnement α soit plus fort que le coefficient de fractionnement théorique, induisant un enrichissement en ^{20}Ne plus fort lors de la diffusion.
Les expériences de Rama et Hart (1965) ont par exemple montré que l'enrichissement en ^{20}Ne par rapport au ^{22}Ne pouvait être de 45%, ce qui est supérieur au rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ théorique maximal atteint par des processus diffusifs ($^{20}Ne/^{22}Ne$

maximal=10,29, soit $^{20}Ne/^{22}Neair \times$ racine (22/20). Ces auteurs ont mesuré les rapports isotopiques du néon infiltrant une membrane en vycor, le néon étant introduit dans le spectromètre de masse sans attente de l'équilibration du gaz dans la membrane, et donc en régime transitoire.

Toutefois, une hypothèse plus courante dans la nature peut être proposée. Par exemple, compte tenu du rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ de type MORB de nos échantillons, qui présentent également de forts rapports R/Ra, un mélange avec un pôle de type mantellique doit être testé.

Si l'on reporte les rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques et radiogéniques estimés pour le manteau supérieur (Moreira et al., 1998), ces derniers sont très proches de ceux de l'échantillon SM_3 ***(Figure 3.37 et Figure 3.43)***.
Cet échantillon pourrait ainsi représenter un pôle mantellique, étonnamment non fractionné (notamment par solubilisation dans l'eau) lors de la migration du gaz. Ceci est particulièrement cohérent avec le fait que cet échantillon n'entrait pas dans la corrélation des rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ mise en évidence pour les autres échantillons ***(Figure 3.37)***, avec toutefois la forte réserve qu'il est nécessaire d'émettre compte tenu des incertitudes élevées. Ceci confirmerait également l'hypothèse formulée par Battani et al. (2007a), qui propose que le transport du gaz se fasse majoritairement en phase gazeuse.

Toutefois, cette hypothèse semble impossible si l'on considère les rapports isotopiques de l'argon de nos échantillons. Ainsi, ces derniers sont très eloignés d'un pôle mantellique typique (rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ limite de 44000 (Moreira et al., 1998)), et sont très proches du pôle atmosphérique ($^{40}Ar/^{36}Ar$=295,5).
Les rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques de ces échantillons seraient donc fortuitement très proches des rapports élémentaires atmosphériques de la popping rock.

Ainsi, la majorité des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques des gaz échantillonnés pourraint être expliqués par un processus de fractionnement de Rayleigh lié à la masse des isotopes se déroulant lors de l'exsolution du gaz.
L'échantillon prélevé sur les rives de l'Allier ayant des rapports élémentaires similaires à ceux d'une ASW à 60°C (eau douce), nous pouvons supposer que le contact entre le gaz et l'eau se fait probablement à cette température, qui n'est pas très surprenante compte tenu du fort hydrothermalisme du site ***(Figure 3.43)***.

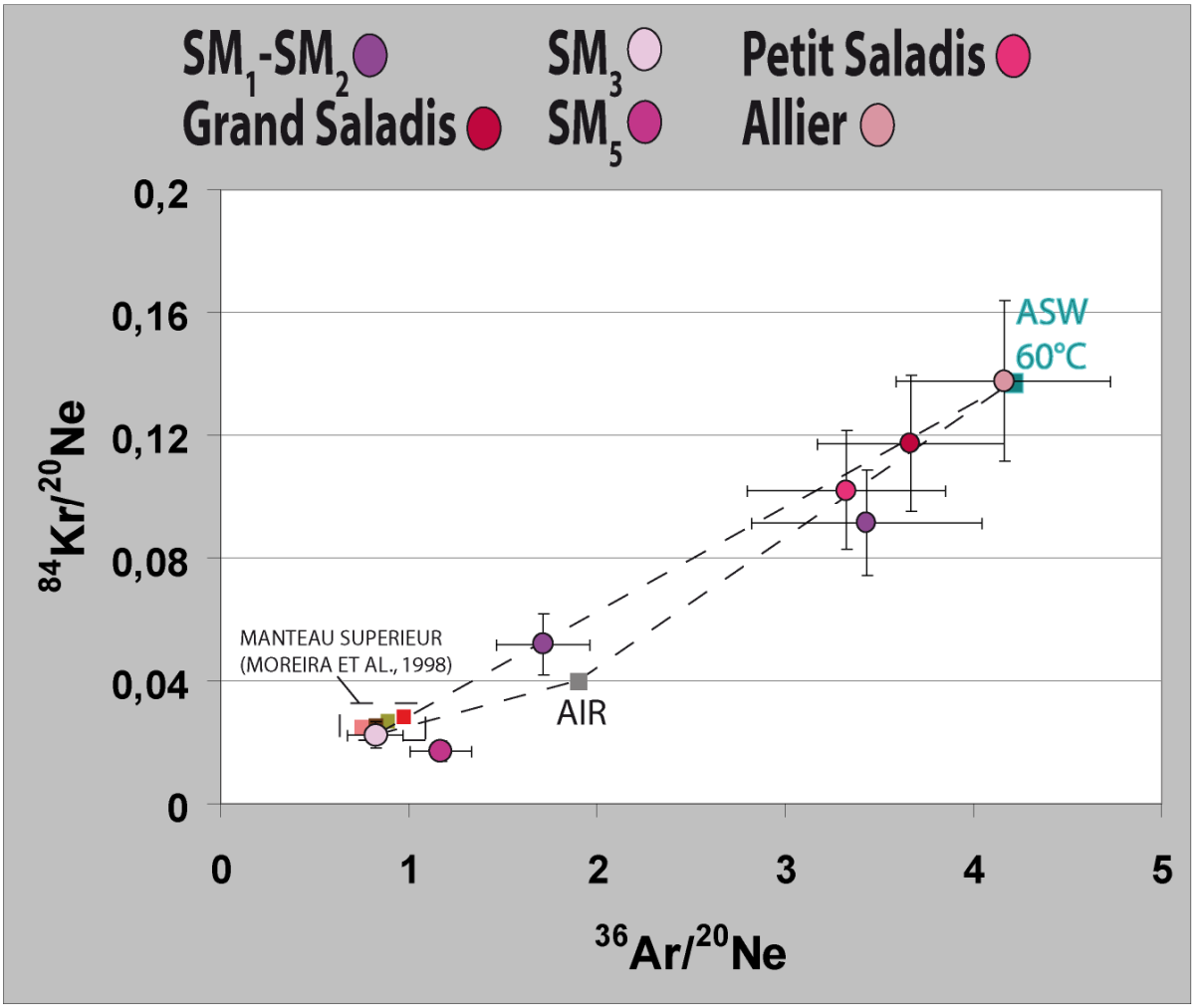


Figure 3.43 : *$^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$ (Sainte Marguerite).*
Les rapports élémentaires du manteau supérieur (Moreira et al., 1998) ont été représentés. Le rapport élémentaire de l'échantillon SM_3 est très similaire à ceux de la popping rock.

6) Le monitoring géochimique de réservoir: évolution au cours du temps des paramètres géochimiques

Les prélèvements de gaz effectués sur le puits VMO_2 du gisement de Montmiral depuis 2002 permettent de tester notre outil de monitoring, à savoir la géochimie des gaz rares.
L'observation de variations des compositions isotopiques et élémentaires en gaz rares est en soi un facteur prometteur, du fait que l'évolution de ces dernières est observable sur une échelle de temps humaine ***(Table 3.7)***.
Une légère variation de la composition chimique du gaz est également notable, tout comme une évolution du $\delta^{13}C(CO_2)$ et du $\delta^{13}C$ (CH_4) ***(Figure 3.25)***.
L'évolution au cours du temps du rapport isotopique R/Ra en fonction de l'inverse de la concentration en hélium-4 est présentée ***Figure 3.22***.
Une augmentation des concentrations en hélium-4 au cours du temps corrélée à une diminution du rapport R/Ra est clairement observable.

A. Hypothèse 1 : l'évolution de la salinité

Pauwels et al. (2007) ayant noté une augmentation de salinité dans l'eau de formation au cours de la production du gaz, nous avons cherché à tester si cette variation pouvait induire des modifications des compositions isotopiques et élémentaires en gaz rares. La salinité maximale du mélange eau/saumure échantilloné en tête de puits ***(Figure 3.20)*** est de 75 g/L (équivalent NaCl). La composition calculée de la saumure est supérieure à 85 g/L (Pauwels et al., 2007).

Qualitativement, une augmentation de salinité tend à diminuer la solubilité des gaz rares dans l'eau, ce qui induit une affinité plus importante des gaz rares pour la phase gaz, et ce d'autant plus que le gaz rare considéré est lourd.
Ferrand (2007) précise que cet effet peut modifier la morphologie des spectres élémentaires des gaz rares atmosphériques et de l'hélium-4, et ce d'autant plus que le rapport Volume d'eau/Volume de gaz est grand. A volume de fluides égaux, cet effet est moins marqué.

Cependant, même si l'augmentation de la salinité est cohérente avec une augmentation des concentrations en hélium dans la phase gaz, elle ne peut expliquer l'évolution des rapports isotopiques, qui eux sont gouvernés par les sources des fluides et les processus de mélange.

B. Hypothèse 2 : le mélange de fluides

Le diagramme R/Ra en fonction de $1/^4He$ ***(Figure 3.22)*** est un diagramme de mélange, où l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées possèdent le même dénominateur, à savoir ^4He.
Les points expérimentaux se répartissent sur une ligne droite entre un pôle présentant un rapport R/Ra plus faible (échantillon prélevé en 2007) et une concentration en ^4He plus forte, et un pôle présentant un rapport R/Ra plus fort (échantillon prélevé en 2002) et une concentration en ^4He plus faible.
Un mélange entre un réservoir présentant une composante en hélium mantellique plus importante et une concentration plus faible, avec un réservoir de CO_2 présentant une influence crustale et une concentration élevée pourrait donc être envisagé.
Le gaz de 2006 présente un $\delta^{13}C(CO_2)$ plus lourd par rapport au gaz prélevé en 2002 (–3,04 (± 0,25) ‰ pour le gaz échantillonné en 2002 et -0,32 ‰ (± 0,15) pour le gaz prélevé en 2006) ***(Figure 3.25)***. La composition isotopique du CO_2 s'équilibre à –1,09‰ (± 0,15) pour le gaz prélevé en 2007. La valeur de $\delta^{13}C(CO_2)$ du gaz prélevé en 2006 étant proche de celle relevée pour les carbonates marins, l'influence d'un réservoir carbonatée est sans doute à l'origine de cet alourdissement.

Les poches de CO_2 qui surmontent le réservoir principal du Trias étant des réservoirs principalement dolomitiques ***(Figure 3.17)***, l'hypothèse d'un mélange entre le gaz triasique, plus profond et sans doute plus influencé par une composante mantellique et du gaz plus superficiel, dont le $\delta^{13}C$ est davantage tamponné par le milieu

carbonaté, et dont les composantes mantelliques sont moindres est plausible. L'alourdissement du $\delta^{13}C$ du CO_2 traduirait donc l'influence de CO_2 stocké dans les réservoirs dolomitiques de l' Hettangien et du Rhétien.

L'existence de ce mélange est confirmée par le fait que des chemins de migration de CO_2 le long de fractures affectant les calcaires rhétiens surmontant le réservoir triasique ont été identifiés, attestant d'une migration possible des fluides entre ces deux couches géologiques (Le Nindre et al., 2006).

Au regard des analyses de gaz rares et des compositions isotopiques des espèces carbonées, nous pouvons donc supposer que le gaz exploité à l'heure actuelle pourrait correspondre à un mélange entre les gaz des différentes niveaux géologiques contenant du CO_2.

Cette hypothèse ne peut toutefois pas être étayée par les données de production qui sont confidentielles. Quoi qu'il en soit, elles permettent de poser des hypothèses quant aux processus se déroulant dans le ou les réservoirs, ce qui présente un fort intérêt en termes de monitoring des futurs réservoirs des stockages de CO_2.

7) Origine du CO_2 dans les travertins

Les compositions isotopiques en $\delta^{13}C(CaCO_3)$ des travertins diffèrent sur le site de Sainte Marguerite et de Montmiral.

Elles sont plus légères sur le site de Montmiral ($\delta^{13}C(CaCO_3)$ compris entre -11.5 et -6.0 ‰), c'est-à-dire enrichies en ^{12}C, et plus « lourdes » sur les travertins de Sainte Marguerite, qui ont des $\delta^{13}C(CaCO_3)$ plus élevés ($\delta^{13}C(CaCO_3)$ compris entre +4.4 et +7.4 ‰).

D'après la classification de Pentecost (2005) ***(Table 3.2)***, les travertins de Sainte Marguerite sont thermogènes, c'est à dire associés à du CO_2 profond (croûte et/ou manteau).
Sur le site hydrothermal, la formation des travertins est donc associée à la fuite du CO_2 profond échantillonné au niveau des évents.
Les travertins de Montmiral sont météogènes, et associés à du CO_2 superficiel (CO_2 biogénique ou atmosphérique). La formation des travertins ne semble donc pas être associée à la fuite de CO_2 profond, en l'occurrence le CO_2 du réservoir de Montmiral.

Cette remarque est toutefois à nuancer, compte tenu des mesures de gaz rares dissous dans les eaux souterraines du bassin de Valence effectuées par Lafortune (2007). Comme nous l'avions par ailleurs déjà signalé (PARTIE A)V)1)B)), l'auteur observe en effet une augmentation du rapport $^{4}He/(^{20}Ne+^{22}Ne)$ dans les eaux lorsque la distance entre le puits SL1 (forage de Saint Lattier) et les sources diminue. Cette tendance est plus ou moins également observée dans les eaux échantillonnées à proximité du forage VMO_2 de Montmiral. L'origine de l'augmentation de ^{4}He n'est

toutefois pas clairement attribuée. Dans tous les cas, la présence de travertins météogènes en surface n'exclut donc pas toute migration de CO_2 en profondeur.

Un couplage entre des techniques de monitoring investiguant la surface et les différents niveaux géologiques (réservoir, couverture, eaux souterraines) est donc nécessaire pour contrôler de manière optimale la sûreté d'un site.

Quoi qu'il en soit, les travertins apparaissent comme des outils de détection de fuite de CO_2 profond à la surface.

A. Relation $\delta^{13}C(CO_2)$gaz et $\delta^{13}C(CaCO_3)$

Panichi et Tongiorgi (1976) proposent une formule pour calculer la composition isotopique du gaz à l'origine du travertin. Cette relation (Equation ***(45)***) a été établie à partir de l'étude comparative des compositions isotopiques du gaz et des travertins italiens thermogènes associés.

$$\delta^{13}C\ (CO_2)=1{,}2*\ \delta^{13}C_{(travertin)}-10{,}5 \qquad \textbf{\textit{(45)}}$$

Nous pourrons ainsi comparer les valeurs calculées par cette équation, à partir des compositions isotopiques des travertins avec celles mesurées sur les gaz échantillonnés correspondants.
Pour les échantillons de Montmiral, les valeurs de $\delta^{13}C(CO_2)$ calculées sont comprises entre –24,2 ‰ et –17,8 ‰ et sont cohérentes avec un CO_2 de type biogénique. Les valeurs les plus fortes sont présentes dans la partie tuf de l'échantillon. Les mesures de $\delta^{13}C$ effectuées sur le gaz du sol ($\delta^{13}C$ =-21,4 ‰) sont dans cette gamme. Dans ce cas d'étude, la relation gaz/travertin suit donc la relation de Panichi et Tongiorgi (1976), qui pourrait ainsi s'appliquer également sur des travertins météogènes.

Les échantillons de Sainte Marguerite n'obéissent en revanche pas strictement à cette loi.
En effet, les valeurs de $\delta^{13}C(CO_2)$ recalculées sont comprise entre -5.0 et -1.3 ‰, attestant d'une origine profonde du CO_2 (crustal et/ou mantellique).
Les valeurs de $\delta^{13}C(CO_2)$ mesurées sur les évents sont moins dispersées et sont comprises entre -5.3 et -4.2 ‰.
Lorsque l'on considère les écarts entre les valeurs mesurées et calculées d'évents à évents, les valeurs mesurées sur l'évent SM_3 sont les plus proches des valeurs calculées (delta compris entre -1.6 et 0.0 ‰). Un écart compris entre -4.0 et -3.7 ‰ est en revanche notable entre les valeurs mesurées et calculées sur l'évent SM_5.

La relation de Panichi et Tongiorgi (1976) ne peut donc être utilisée de manière généralisée et absolue pour obtenir la composition isotopique du gaz associé à un dépôt de travertin.

L'absence de corrélation entre les $\delta^{13}C$ du gaz et des travertins implique sans doute que d'autres processus de fractionnement, intrinsèques à chaque évent, en fonction de conditions physico-chimiques du milieu, influent sur les compositions isotopiques.

Cependant, ces processus ne masquent pas l'origine du CO_2, qui est tout de même identifiable quelle que soit l'amplitude de ces processus, comme l'avait d'ailleurs suggéré Minissale et al. (2002), car les $\delta^{13}C(CO_2)$ mesurés et calculés du gaz et des travertins nous indiquent tous une source de CO_2 similaire. Ainsi, la formule de Panichi et Tongiorgi pourra toutefois permettre d'approcher l'origine du paléo CO_2 dans les travertins fossiles.

8) Les processus de fractionnement des $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ des travertins

A. Relation $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$

Les compositions isotopiques en C et en O covarient pour la plupart des échantillons, ce qui est compatible avec les tendances au dégazage et d'évaporation classiques rencontrés dans ces dépôts. Les processus de fractionnements cinétiques sont dans ce cas dominants ***(Figure 3.44)***.
En effet, Turi (1986) notent que pendant le dégazage du CO_2, les isotopes légers sont perdus préférentiellement aux isotopes lourds, conduisant à des enrichissements en ^{13}C et en ^{18}O dans les travertins déposés.

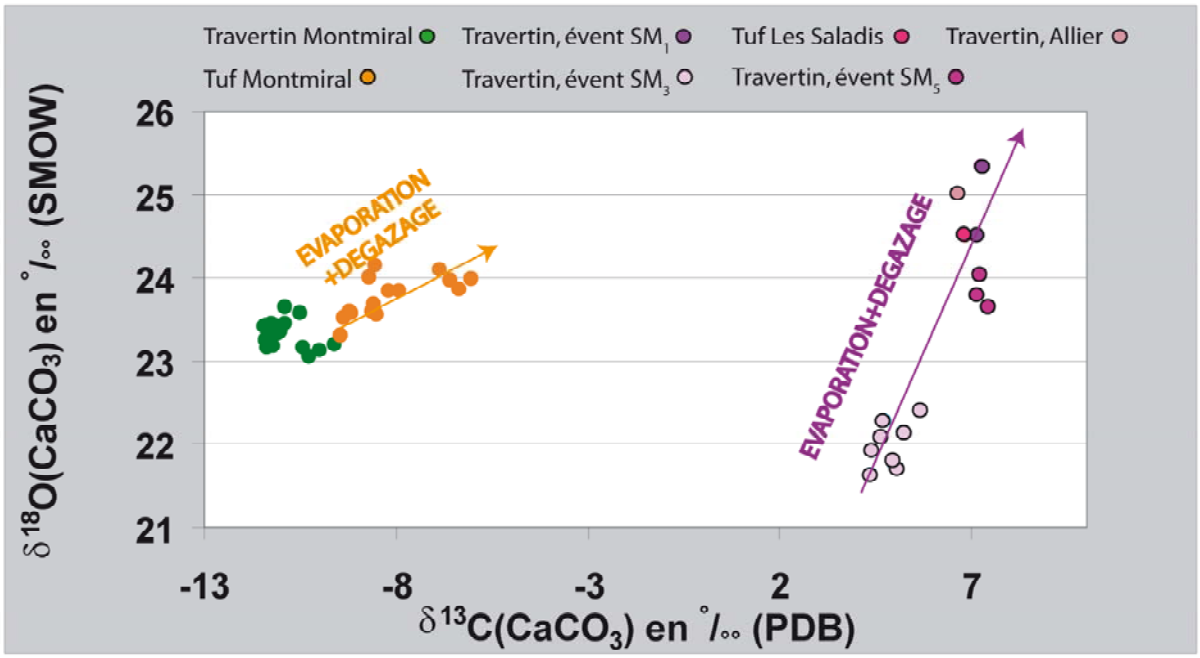


Figure 3.44 : *$\delta^{18}O(CaCO_3)$ en fonction du $\delta^{13}C(CaCO_3)$ des travertins de la province carbo-gazeuse française.*

Ces tendances sont en revanche moins remarquables pour les lamines de travertins analysés à Montmiral, qui présentent des $\delta^{18}O(CaCO_3)$ plus homogènes. L'absence ou la présence d'une covariance entre les compositions isotopiques en carbone et en oxygène est liée aux conditions de précipitation.

Si la vitesse de précipitation est suffisamment lente pour qu'un équilibre isotopique s'instaure entre la calcite et l'eau, les tendances au dégazage et à l'évaporation ne sont pas observées.

En revanche, dans le cas d'un déséquilibre isotopique, une covariance est notable entre le $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et le $\delta^{18}O(CaCO_3)$.

Le test de cette covariance, qui a pour objectif de déterminer si l'équilibre isotopique est atteint, est appelé Test de Hendy (Linge et Lauritzen, 2001), et a été établi en considérant les bandes de croissances des spéléothèmes.

Ce test n'est pas toujours facile à appliquer de manière précise, car les bandes de croissance doivent être toutes échantillonnées sur la même verticale, et les analyses doivent être répétées plusieurs fois sur la même bande de croissance. Dans notre cas, nous avons supposé que la composition isotopique est constante le long d'une lamine, et ne pouvons donc conclure de manière absolue sur la présence ou l'absence d'équilibre isotopique. L'absence de covariance entre le $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ des lamines de travertin de Montmiral suggère toutefois que ces dernières ont précipité à l'équilibre isotopique.

Cependant, la diagenèse pourrait également expliquer l'homogénéisation des compositions isotopique en $\delta^{18}O(CaCO_3)$, ce qui serait cohérent avec la présence de rangées isopaques de cristaux de calcite palissadiques observables en lame mince, et l'aspect plus induré du sédiment.

B. Variabilité des compositions isotopiques des travertins sur un même site

Les écarts isotopiques observés entre les différents micro-prélèvements des parties tuf et travertin peuvent sans doute être attribués à des variations de températures du milieu, qui se manifestent également sur les textures du sédiment.

En effet, les sédiments formés à haute température sont généralement des tufs poreux et les sédiments formés à basse température sont moins poreux et plus indurés, caractéristiques des travertins.

Les variations géochimiques des $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ des différents travertins de Sainte Marguerite peuvent de même être expliquées par de légères variations des paramètres d'environnement de dépôts, comme la température. Par exemple, l'eau de la source SM_3 a une température de 29°C, alors que les autres évents ont des températures plus froides (autour de 22°C).

9) Synthèse : origine et devenir du CO_2 dans la province carbo-gazeuse française

Certaines caractéristiques géochimiques donnent d'ores et déjà des pistes pour différencier les sites fuyards (Sainte Marguerite) et les sites non fuyards (Montmiral), et retracer l'histoire du système CO_2.

A. Origine du CO_2

Sur le site de Sainte Marguerite et de Montmiral, il existe une **composante en CO_2 mantellique**. Cette dernière apparaît donc comme une constante dans les sites naturels, qu'ils soient bien confinés ou qu'ils présentent des évidences de fuites à la surface.

Cette composante est plus ou moins **diluée par du CO_2 crustal**. Cette dilution serait plus importante dans les sites fuyards, et serait ainsi à rattacher à l'épisode de migration du CO_2 à la surface.
Le gaz des réservoirs ne subissant que l'étape de migration du gaz de sa source vers l'accumulation - bien que l'histoire géologique du bassin puisse considérablement complexifier ce scénario - préserve donc davantage cette signature mantellique, car l'addition de CO_2 crustal est moindre.

B. Origine de l'hélium

Les rapports isotopiques de l'hélium les plus élevés ont été mesurés sur les sources de Sainte Marguerite, ce qui témoigne de l'origine principalement mantellique de l'hélium.
Un découplage entre le CO_2 et l'hélium lors de leur transport est donc notable, et est sans doute lié à la forte réactivité du CO_2 dans la croûte, qui explique que les ajouts de CO_2 crustal ne soient pas forcément accompagnés d'un ajout de ^4He radiogénique.

Le rapport isotopique de l'hélium est plus faible à Montmiral, ce qui s'explique par le fait que les contributions en ^4He radiogénique masquent les contributions mantellique sur le rapport $^3He/^4He$, car le rapport $CO_2/^3He$ du gaz est en revanche clairement de type MORB. Une composante en néon mantellique a également pu être quantifiée. Le gisement de Montmiral présente donc de fortes analogies avec les grands gisements des CO_2 du Plateau du Colorado de l'ouest des États Unis, où une composante en néon mantellique a déjà été identifiée (Caffee et al., 1999; Gilfillan et al., 2008a).

C. Les isotopes radiogéniques et nucléogéniques

L'absence de contributions radiogéniques et nucléogéniques est notable sur le gaz des évents de Sainte Marguerite, et serait sans doute liée à la rapide migration du gaz vers la surface et donc une absence d'accumulation de ce dernier dans un réservoir, associée à un temps de résidence très faible dans la croûte. Les gaz préserveraient ainsi des rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ de type MORB.

Au contraire, concernant le site de Montmiral, nous avons constaté que l'accumulation de gaz dans un réservoir concourt à l'accumulation d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques.
Le rapport élémentaire $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ du gaz de Montmiral est, de plus, plus élevé par rapport à la valeur moyenne crustale de 4,92, sans qu'il ait été possible de distinguer clairement l'origine du fractionnement.
Ce dernier pourrait être dû à un effet de libération différentielle d'isotopes de gaz rares légers par rapport aux isotopes des gaz rares lourds hors de leurs sites de production, ou à des concentrations plus élevées des radio-isotopes parents de l'hélium (U, Th) dans les roches.
En outre, une estimation du temps nécessaire à la production de l'hélium-4 radiogénique présent dans le réservoir suggère que cet isotope doit avoir une source externe au réservoir lui même et a donc été transporté dans la structure.

D. Les processus de fractionnement des rapports isotopiques

Sur les évents de Sainte Marguerite, le fractionnement des rapports isotopiques du néon et de l'argon selon une loi de distillation de Rayleigh, en relation avec la masse des isotopes, confirme la rapide migration du gaz à la surface, et est cohérent avec les effets de déséquilibre cinétique constatés avec les isotopes stables sur les travertins.

E. Les processus de fractionnement des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques

Pour les échantillons prélevés à Sainte Marguerite, le fractionnement des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques argumenterait également le rôle important des processus diffusifs.

A l'opposé, le fractionnement des rapports élémentaires observé sur le site de Montmiral pourrait illustrer l'interaction du CO_2 avec l'huile du champ. La mobilisation des hydrocarbures par le CO_2 est donc constatée par les observations pétrographiques et géochimiques, confirmant son rôle primordial dans le cadre des EOR.
Comme cela avait déjà été montré (Bosch et Mazor, 1988; Ballentine et al., 1991; Ballentine et O'Nions, 1992 ; Hiyagon et Kennedy, 1992 ; Elliot et al., 1993 ; Battani et al., 2000 ; Pinti, 1993), la géochimie des gaz rares est donc un outil puissant en

exploration pétrolière et peut mettre en évidence des interactions gaz/eau/huile, complétant les investigations sédimentologiques classiques.

F. Le monitoring de réservoir

Le monitoring temporel du champ de Montmiral, réalisé de 2002 à 2007, a permis de mettre en évidence à la fois des variations des compositions isotopiques mais aussi élémentaires des gaz rares au cours du temps. Une variation a également été soulignée sur les isotopes du carbone, et ce sur des échelles de temps humaines. Ces variations sont sans doute favorisées par l'exploitation du gaz qui pourrait dans notre cas expliquer les phénomènes de mélange observés.
Quoi qu'il en soit, ces premières données de monitoring attestent dès à présent de la potentialité de traduire ces variations en termes de processus inhérents au réservoir, et donc de remplir la fonction de monitoring recherchée.

G. Apport de la géochimie des travertins

Les premières ébauches d'utilisation de la géochimie des travertins en tant qu'outil de diagnostic de fuites confirment le fort potentiel de cette méthode pour identifier les fuites et, de ce fait, les paléo-fuites, malgré les processus de fractionnement qui peuvent modifier les compositions isotopiques.
Sur le site de Sainte Marguerite, l'identification de travertins thermogènes associés aux évents confirme qu'il est bien possible de déceler la signature d'un CO_2 profond dans ces dépôts, au moyen des isotopes stables.
Sur le site de Montmiral, le fait que les travertins soient météogènes, et donc formés à partir de CO_2 biogénique, renforcent l'hypothèse d'une bonne intégrité du site, en tout cas d'une absence de fuite majeure vers la surface, bien que d'autres techniques de monitoring doivent être utilisées pour investiguer l'ensemble de la colonne sédimentaire surmontant le réservoir.

H. Conclusions

Les résultats obtenus peuvent être synthétisés par un schéma illustrant les informations obtenues sur le système CO_2 par l'utilisation couplée de la géochimie des gaz et des travertins, esquissant une histoire géologique et géochimique du CO_2 au cours du temps ***(Figures 3.45 et 3.46)***.

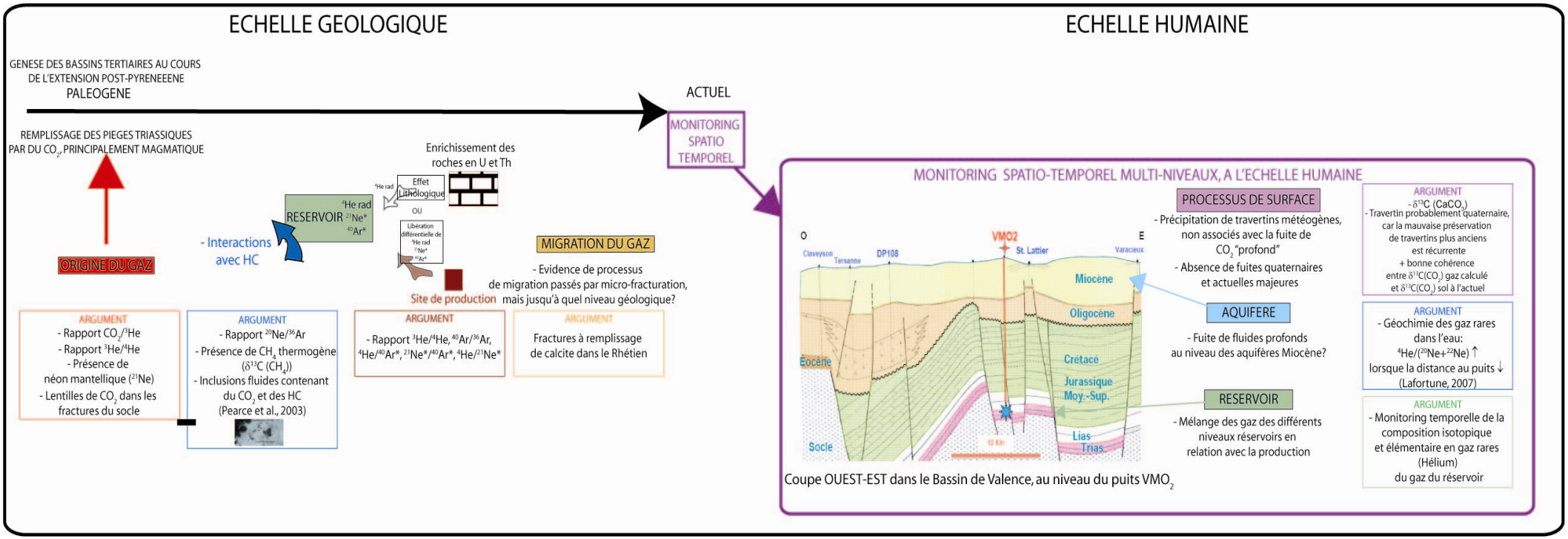


Figure 3.45: *Histoire géologique et géochimique du gisement de CO_2 de Montmiral. Coupe: document BRGM.*

La géochimie des gaz rares a permis de contraindre précisément l'origine du gaz et a ainsi complété les données isotopiques du carbone sur le CO_2. Le remplissage du piège géologique par le CO_2 s'est probablement déroulé lors de la formation des bassins tertiaires du sud-est de la France, en relation avec l'extension EO post-pyrénéenne (Le Nindre et al., 2006).

Au niveau du réservoir, l'accumulation d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques transportés hors de leurs sites de production vers le réservoir est notable, suivant des processus de libération différentielle des différents isotopes ou par une plus forte concentration en U et en Th de certaines roches de la colonne sédimentaire. La production in-situ ne peut en effet à elle seule expliquer la totalité des quantités d'isotopes radiogéniques présents dans le réservoir. En outre, le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ relativement élevé du gaz du réservoir implique un certain temps de résidence de celui-ci dans le piège géologique.

Des interactions gaz/eau/huile ont également été mises en évidence, via le rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz et la présence d'hydrocarbures liquides associés au CO_2 dans les inclusions fluides de cristaux de calcite précipitée dans des fractures.

A l'échelle humaine, la variation des compositions isotopiques et élémentaires en hélium souligne les processus de mélange des différents niveaux réservoirs, en relation avec la production. La géochimie des travertins a permis de constater qu'il n'y avait aucune évidence de fuites majeures en surface.

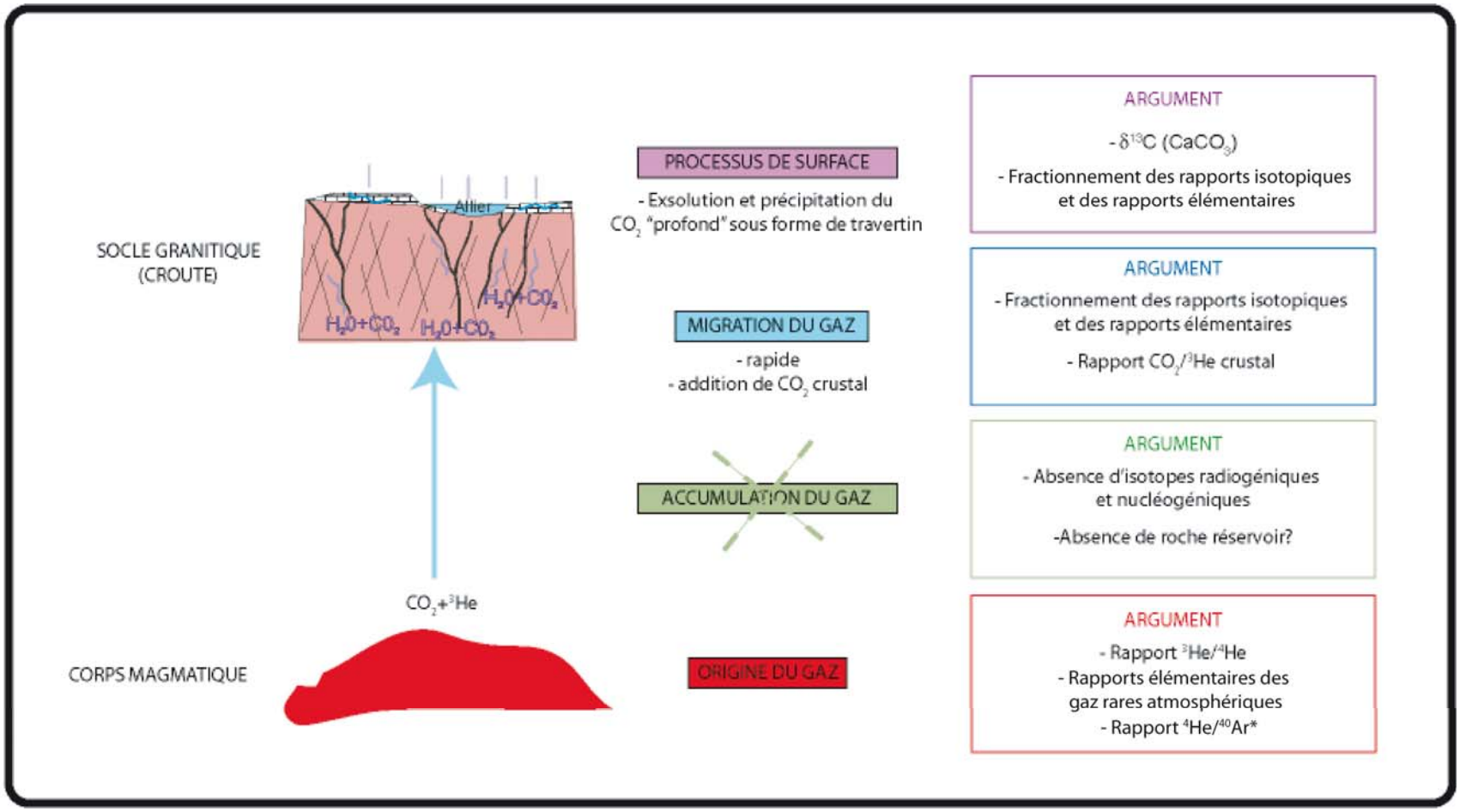


Figure 3.46: *Histoire géologique et géochimique des sources de Sainte Marguerite.*
Sur le site de Sainte Marguerite, les gaz rares apportent principalement des informations concernant l'origine du gaz. L'absence d'accumulation du gaz dans un réservoir est également appuyée par des arguments géologiques et géochimiques.
De même, le processus de migration a pu être caractérisé en termes de vitesse de migration, et l'apport de CO_2 crustal lors de la migration a pu être mis en évidence. La dynamique du système CO_2 peut donc être appréhendée en partie par la géochimie de gaz rares.
En surface, la précipitation de carbonates à partir de fluides riches en CO_2 dissous d'origine endogène est confirmée par les observations de terrain, qui montrent que les travertins sont associés aux évents.

IV) Le Plateau du Colorado

Deux missions, organisées par l'IFP, ont permis de réaliser des échantillonnages de gaz et de travertins sur les sites de Green River (Utah), Springerville-St Johns (Arizona) et Soda Spring (Idaho). La première a été effectuée en avril 2006, et la seconde en octobre 2007. Sur place, nous avons pu bénéficier de l'aide apportée par la Ridgeway Oil Corporation, pour l'échantillonnage du gisement de Springerville-St Johns, de la mairie de Soda Spring, en Idaho et des conseils de Zoe Shipton pour l'échantillonnage à Green River.

1) Contexte géologique

Le plateau du Colorado, vaste bloc massif non déformé couvrant 360 000 km², se situe dans la région des Four Corners (Nouveau Mexique, Arizona, Colorado et Utah), dans l'ouest des Etats Unis.
Il présente de nombreuses accumulations de CO_2, la plupart exploitées, principalement dans le cadre de la récupération assistée et pour d'autres utilisations industrielles. Les pièges sont généralement des anticlinaux faillés, formés au cours de l'orogenèse Laramide, qui a généré des failles et des plis du Crétacé supérieur au début du Tertiaire. La principale roche réservoir dans l'ensemble du Plateau sont les calcaires de Leadville du *Mississipien*[*].
Les champs exploités contiennent de l'ordre de 28 à 280 milliards de m^3 de CO_2 (Allis et al., 2001). Des manifestations particulièrement spectaculaires du dégazage du CO_2 en surface, telles des geysers peuvent également être observées. Les dépôts de travertins, véritables enregistrements des fuites de CO_2 à la surface, sont également particulièrement abondants. Le Plateau du Colorado représente ainsi un véritable laboratoire naturel pour comprendre à la fois les mécanismes d'accumulation et de fuites de CO_2 ***(Figure 3.47).***

Au début de l'Oligocène supérieur et au Miocène, le soulèvement (uplift) du Plateau du Colorado et l'extension à l'ouest et à l'est ont radicalement modifié la topographie de l'ouest de l'Amérique du Nord. La surrection verticale est de l'ordre de 1600 mètres et est à l'origine de la formation de nombreux hauts structuraux constitués par les sédiments pennsylvaniens, qui sont d'épaisses couches de sédiments salifères.
L'intense érosion consécutive à l'uplift de l'ensemble du Plateau par la Colorado River et ses tributaires a façonné les paysages actuels, caractérisés par des plateaux, des mesas et des buttes et de profonds canyons à l'est de l'Utah et à l'ouest du Colorado.
De ce fait, l'histoire sédimento-tectonique de l'ouest des États-Unis est bien préservée et particulièrement bien exposée.

[*] Mississipien: Étage géologique surtout employé aux États Unis, correspondant au Carbonifère inférieur.

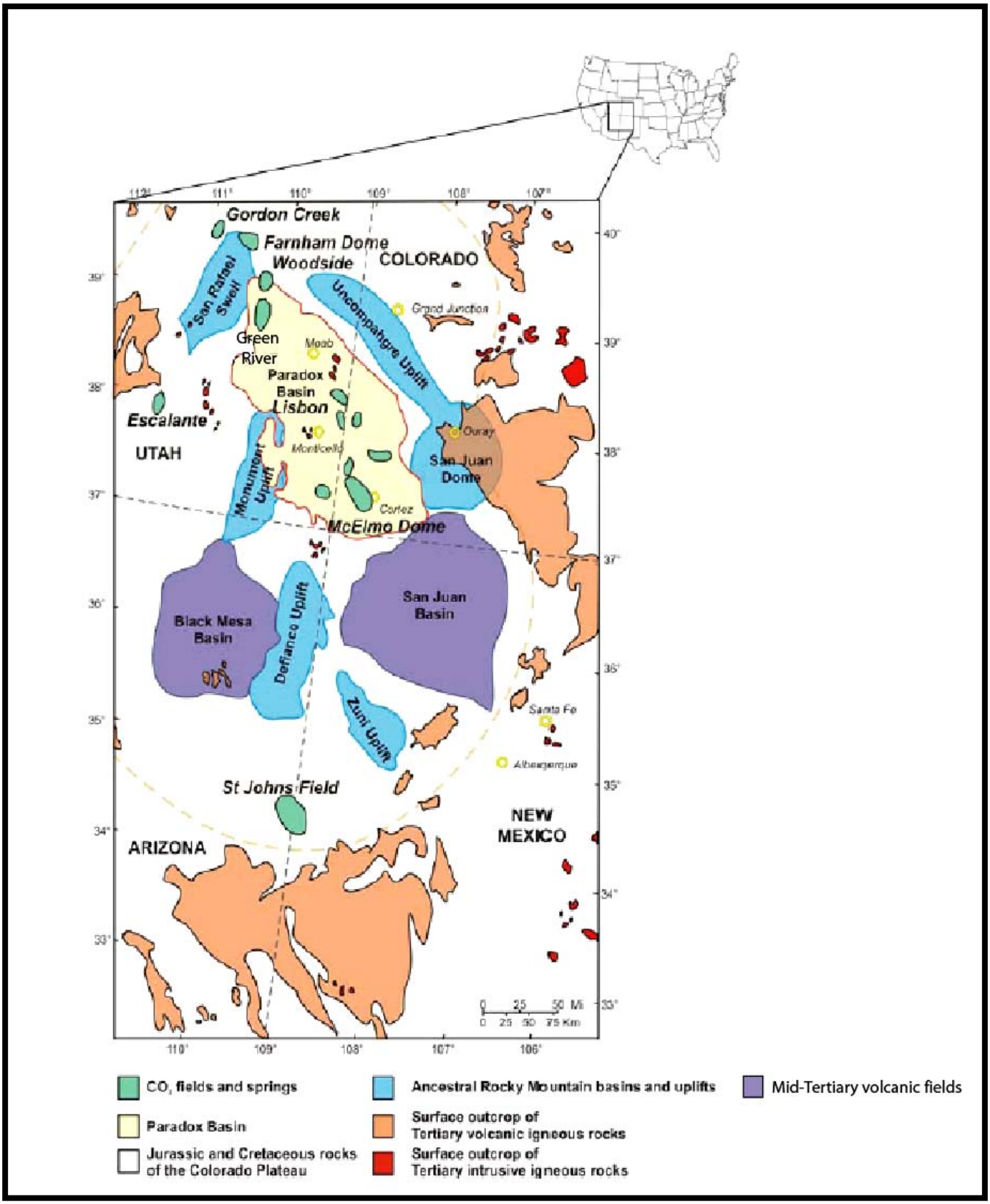


Figure 3.47: *Accumulations de CO_2, zones de fuites et éléments de géologie régionale du Plateau du Colorado (Source : IEA, 2005).*

2) Les sources et geyser de Green River

A. Contexte Géologique

Le site de Green River se situe dans la partie nord du bassin Paradox, au sud-est de l'Utah et au sud-ouest du Colorado. La longueur du bassin est de 300 km, et sa largeur de 150 km ***(Figure 3.48)***.
Bordé au nord-est par le large anticlinal de l'Uncompahgre Plateau (encore appelé Ancestral Rocky Mountains), le côté est du bassin est limité par les roches volcaniques tertiaire du San Juan Dome.

Ce bassin d'avant-pays s'est formé en réponse à l'orogenèse des Ancestral Rocky Mountains, qui a affecté l'ensemble de l'ouest des Etats-Unis (Nuccio et Condon, 1996). La subsidence rapide du bassin Paradox, du Pennsylvanien (carbonifère supérieur) jusqu'au Permien explique la forte épaisseur de dépôts cycliques de shales et d'évaporites de la Paradox Formation, dont l'extension géographique définit la forme du bassin ***(Figure 3.48)***.

L'intervalle Ismay-Desert Creek et le cycle Cane Creek dans l'intervalle Alkali Gulch de la formation Paradox du Pennsylvanien moyen en Utah et dans le Colorado ***(Figure 3.49)*** sont riches en matière organique et constituent des roches mères (TOC* compris entre 0,5 et 11,0%). La maturité thermique augmente du SW vers le NE en suivant la structuration du bassin. La combinaison d'une séquence sédimentaire tertiaire épaisse et d'un fort flux de chaleur sont responsables de la forte maturité thermique. Les deux intervalles atteignent la fenêtre à l'huile et la fenêtre à gaz.
Ce bassin d'avant-pays contient des puits producteurs d'huile et de méthane. Immédiatement au sud de la région étudiée se trouve par exemple le champ producteur d'huile – abandonné - de Salt Wash.

Les formations les plus anciennes présentes à l'affleurement sont des grès rouges éoliens du Jurassique moyen (Entrada et Curtis Formation).
La formation de Summerville (Jurassique moyen) et la formation Morrisson (Jurassique supérieur) forment les falaises du site de Green River. Les formations affleurantes les plus récentes sont les shales marins de la formation du Crétacé supérieur des Mancos shale.

* TOC: Total Organic Carbon: carbone organique total

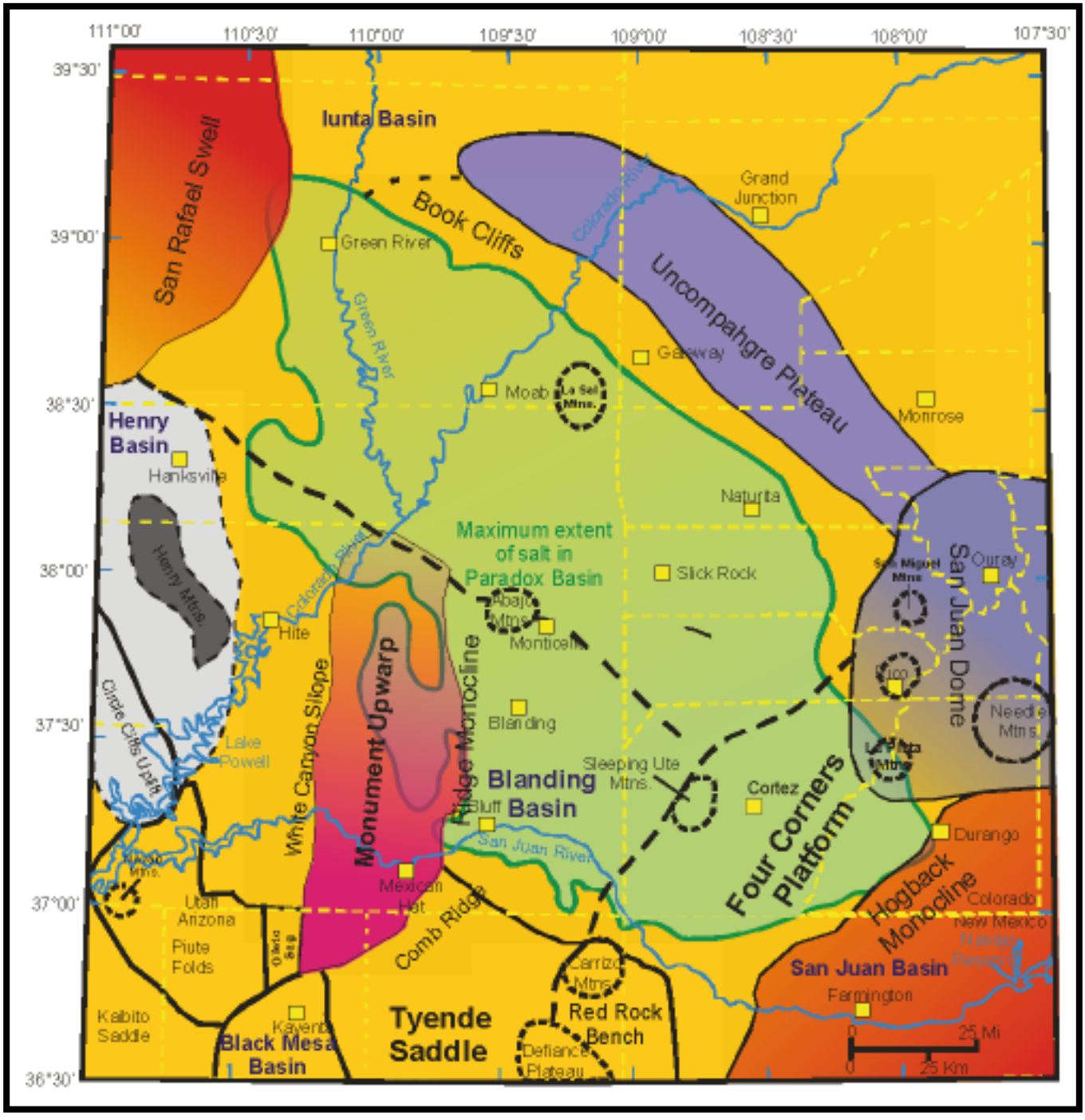


Figure 3.48: *Eléments structuraux du Bassin Paradox et des régions adjacentes. Modifié d'après Kelley (1958 a et b) et Nuccio et Condon (1996).*

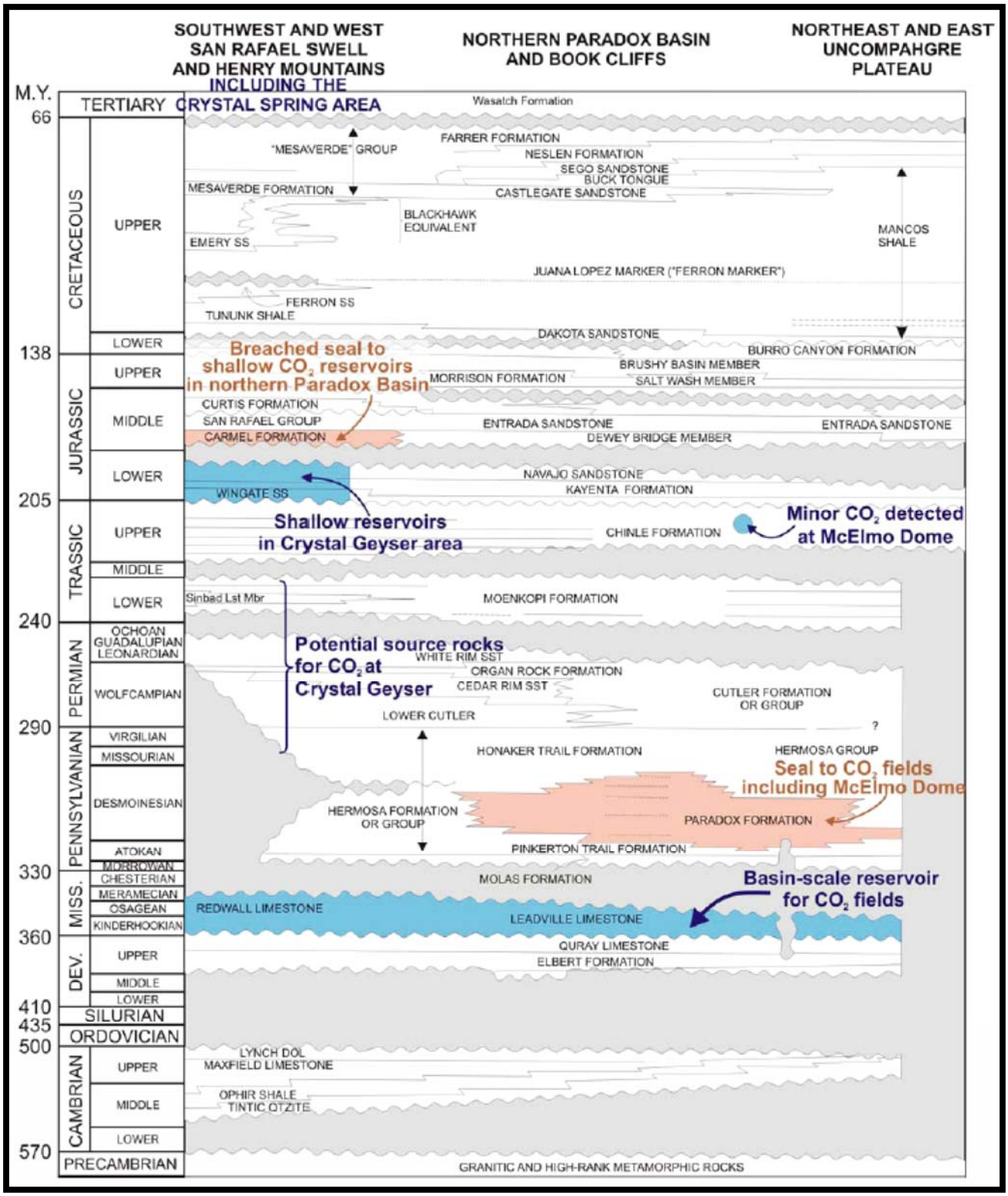


Figure 3.49: *Charte de corrélation litho-stratigraphique du bassin Paradox. D'après Molenaar (1987), Nuccio et Condon (1996) et IEA (2005).*

Sur le site de Green River, les failles normales parallèles de Little Grand Wash et de Salt Wash, d'orientation WNW et fortement pentées (pendage : 70-80°) recoupent la formation des Mancos Shale ***(Figure 3.50)***. Ceci suggère que l'activité tectonique serait d'âge Crétacé, même si le timing des failles est peu connu (Shipton et al., 2004). Shipton et al. (2004) propose en effet que le jeu des failles aurait eu lieu au début du tertiaire, avec des rejeux en décrochement au quaternaire.
La faille de LGW s'étend sur 61 kilomètres de long et consiste en une vaste zone faillée comprenant des failles normales anastomosées. La faille de Salt Wash forme un graben (Ten mile Graben) de 15 kilomètres de long ***(Figure 3.50)***.
Ces failles recoupent un anticlinal salifère plongeant vers le nord, probablement initié lors de l'un des épisodes de tectonique salifère régionaux (Permien-Jurassique et Crétacé supérieur-Tertiaire).
La région de Green River ***(Figure 3.50)*** est l'une des plus thermiquement mature dans le bassin Paradox de part la forte épaisseur de dépôts tertiaires et un fort flux de chaleur, attribué au volcanisme tertiaire. Environ 2500 mètres de ces roches crétacées et tertiaires ont été érodées suite à l'uplift du Plateau du Colorado (Shipton et al., 2004).

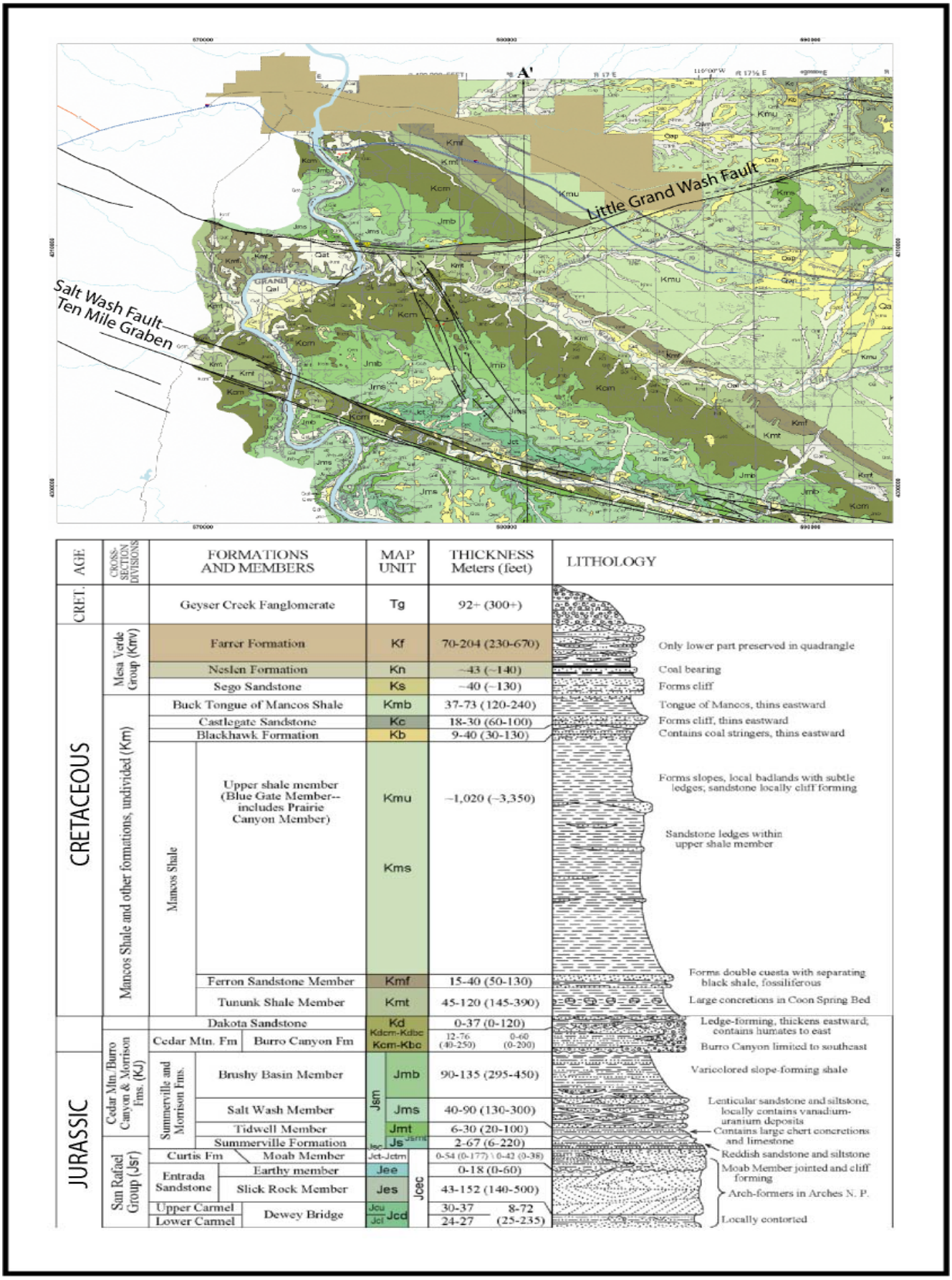


Figure 3.50: *Carte géologique de la région de Green River.*

B. Echantillonnage

i. Les gaz

A Green River, des sources carbo-gazeuses et des geysers jalonnent la zone de faille de Little Grand Wash (LGW) et de Salt Wash (SW) ***(Figure 3.51)***. Ces failles contrôleraient le flux actuel de gaz et d'eaux souterraines vers la surface (Shipton et al., 2004; Heath, 2004; Wilkinson et al., 2008).

Sur le site de Crystal Geyser, au niveau de la faille de LGW, certaines sources sont récentes et sont apparues lors du forage d'un puits (well Glen Ruby #1-X) qui a atteint la base du Trias en 1936, dans le cadre de l'exploration pétrolière. D'autres sources existaient également avant ce forage.
Ceci est confirmé par le fait qu'une épaisseur de 21,5 mètres de travertins était déjà présente avant ce forage. Certains auteurs suggèrent en effet que le système est fuyard depuis au moins une centaine de milliers d'années (Baer et Rigby, 1978; Heath et al., 2002; Nelson et al., 2005). Des éruptions se déroulent également au niveau du puits abandonné lui même, générant de spectaculaires manifestations de fuites, les geysers.
De nombreux rapports concernant la fréquence des éruptions existent, indiqués par les habitants et les différents scientifiques ayant visité ce geyser. Les éruptions auraient lieu toutes les 4 à 18 heures. Bien que ces informations ne soient pas très précises, il semblerait que l'activité du geyser soit de moins en moins fréquente. Ces différentes manifestations attestent du dégazage d'un réservoir de CO_2 vers la surface, via des failles et le conduit du puits abandonné (Baer et Rigby, 1978).

Dans le graben de Ten mile, cinq sources carbo-gazeuses ont été recensées : « Big et Small Bubbling » (Wilkinson et al., 2008) ; Pseudo Ten Mile, Ten Mile - geyser formé suite au forage d'un puits -, et Torrey's Spring ***(Figure 3.51)***. Seul le gaz de Pseudo Ten Mile, Ten Mile et Torrey Spring a été prélevé. Les gaz de Torrey's Spring ont été prélevé au début de l'éruption et au paroxysme de celle-ci. Les différents évents sont localisés ***(Figure 3.51)***.
Des manifestations de fuite d'hydrocarbures (bitume) peuvent également être observées à la fois sur le site du Crystal Geyser et du graben de Ten Mile.

Il est à noter que ces émissions de CO_2 se situent à 84 km au sud est d'un gisement naturel de CO_2, l'anticlinal de Farnham Dome (Nelson et al., 2005; Baer et Rigby, 1978). La potentialité que c'est le CO_2 de ce champ qui fuit au niveau du site de Green River est discuté par Nelson et al. (2005), tout comme la nature des chemins de migration éventuels.

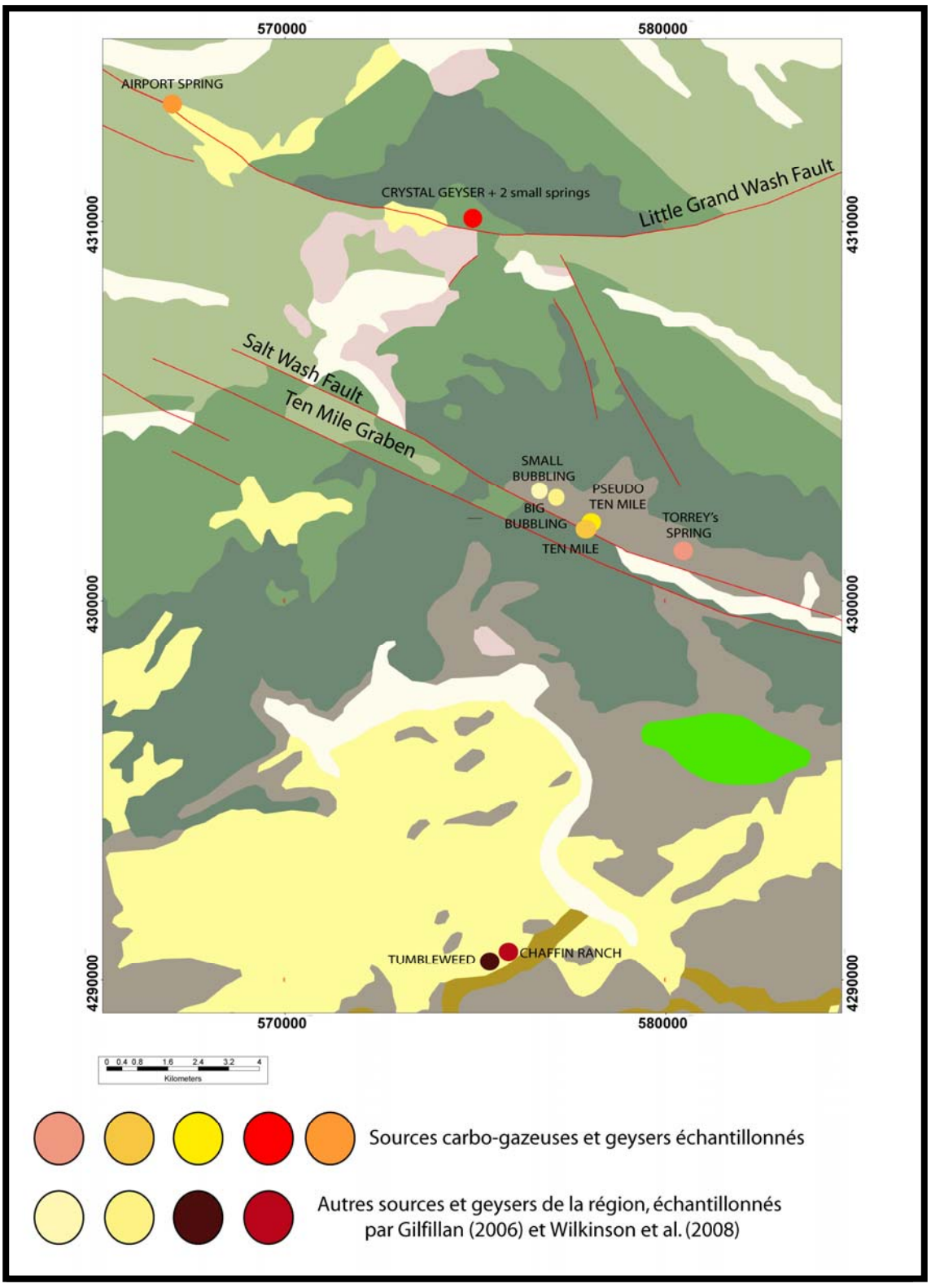


Figure 3.51: *Localisation des sources carbo-gazeuses et des geysers de la région de Green River, Utah. Les couleurs représentent les couches géologiques simplifiées d'après la carte* ***Figure 3.50****. Les failles sont également représentées.*

ii. Les travertins

Des dépôts de travertins actifs et fossiles sont omniprésents dans la région de Green River. Ils sont associés aux sources et aux paléo-sources, et jalonnent les zones de failles.

- ✓ Typologie

A Green River, **les dépôts de travertins actifs** s'étalent jusqu'à 40 m autour du geyser et des sources et se poursuivent probablement dans la Green River ***(Figure 3.52)***. Les lobes de travertins ont construit des petits monts d'échelle métrique qui présentent des micro-terrasses de 3 à 5 mm de hauteur.
Les surfaces ondulantes présentes sur le sol, correspondent probablement à l'effet de la migration de l'eau sur les différents monts. Une couleur ocre est observée sur ces dépôts, probablement liée à la présence d'oxydes de fer. Les travertins ont une texture classique en rimstone. En effet, une multitude de petits barrages successifs sont formés par les concrétions; aménageant différentes vasques remplies de l'eau du geyser et des sources ***(Figure 3.52)***.

Une alternance de lamines denses et poreuses est observable macroscopiquement et microscopiquement sur les travertins actifs de Green River. Les principales textures observées sont dites «en arbustres» ou en «colonnettes», ce qui pourrait être attribué à une action biologique.

Certains **travertins, dits inactifs**, ne sont plus affectés par le flux d'eau en provenance du geyser et ou des sources. Ils sont présents au niveau des bordures de la Green River et sont adjacents aux dépôts de travertins actifs ***(Figure 3.52)***. Un évent non actif actuellement a également été observé à quelques mètres du Crystal Geyser. Il consiste en une croûte de travertins inactifs présentant un orifice "bombé" d'où émergeait probablement l'eau. Ceci indique en outre une évolution du système de fuite au cours du temps ***(Figure 3.52)***.
D'autres types de travertins ont également été observés aux alentours du Crystal Geyser, le long de la Little Grand Wash Fault, à des altitudes plus importantes par rapport aux travertins en cours de formation, soit 45 mètres par rapport au niveau de l'eau actuel, d'après Doelling (1994) ***(Figure 3.52)***.

Ils forment le sommet des buttes et scellent les failles. Il s'agit de **travertins plus anciens, dits « fossiles ».**
Ces travertins, bien lithifiés, présentent une texture pseudo-stromatolithique, qui se manifeste par l'alternance de lamines claires et foncées, visibles macroscopiquement et microscopiquement (***Figure 3.53***, photo de droite). Les lamines claires sont constituées par des cristaux de sparite (>35mm) et de microsparite (5-35mm) de formes variables. Les lamines foncées sont principalement constitué de micrite, dans une matrice microsparitique.

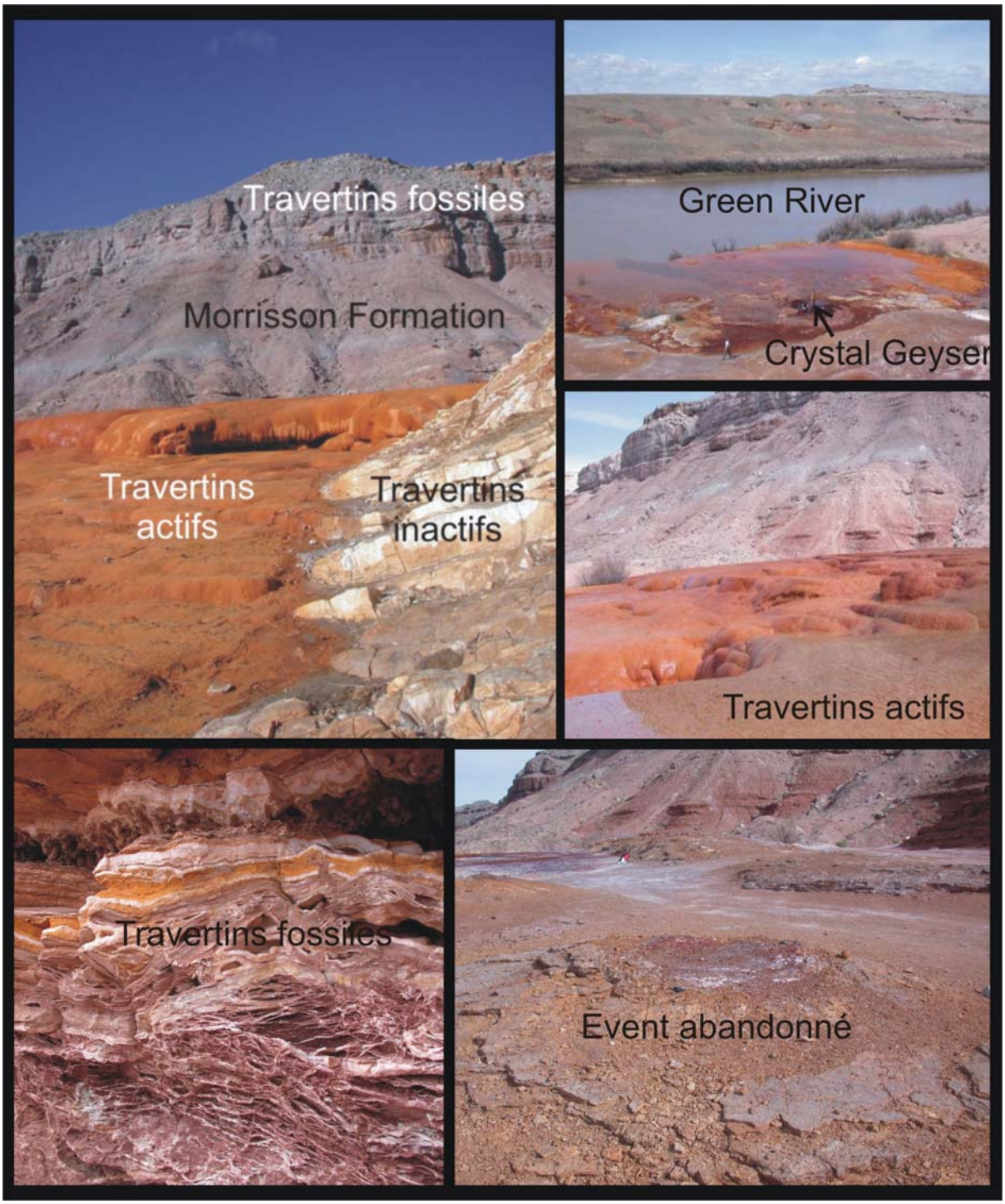


Figure 3.52 : *Environnements de dépôts des travertins de Green River. Photo: J.-L. Faure.*

D'autres travertins actifs et fossiles sont présents également dans la zone du graben de Ten Mile, mais n'ont pu être échantillonnés.
Sur le site de Crystal Geyser, des échantillons de travertins actifs, associés aux geysers, et de travertins fossiles, formant le sommet des buttes, ont été prélevés.
A l'aide d'une micro-foreuse manuelle, des micro-prélèvements de carbonates de quelques milligrammes ont été effectués sur chaque lamine des travertins actifs et

fossiles, afin de comparer leur signature géochimique respective et de comparer le système CO_2 actuel au système fossile ***(Figure 3.53)***.
La composition isotopique de chaque micro- prélèvement a été déterminée au Laboratoire de Paléo-environnements de l'Université Pierre et Marie Curie par l'équipe de L. Emmanuel.

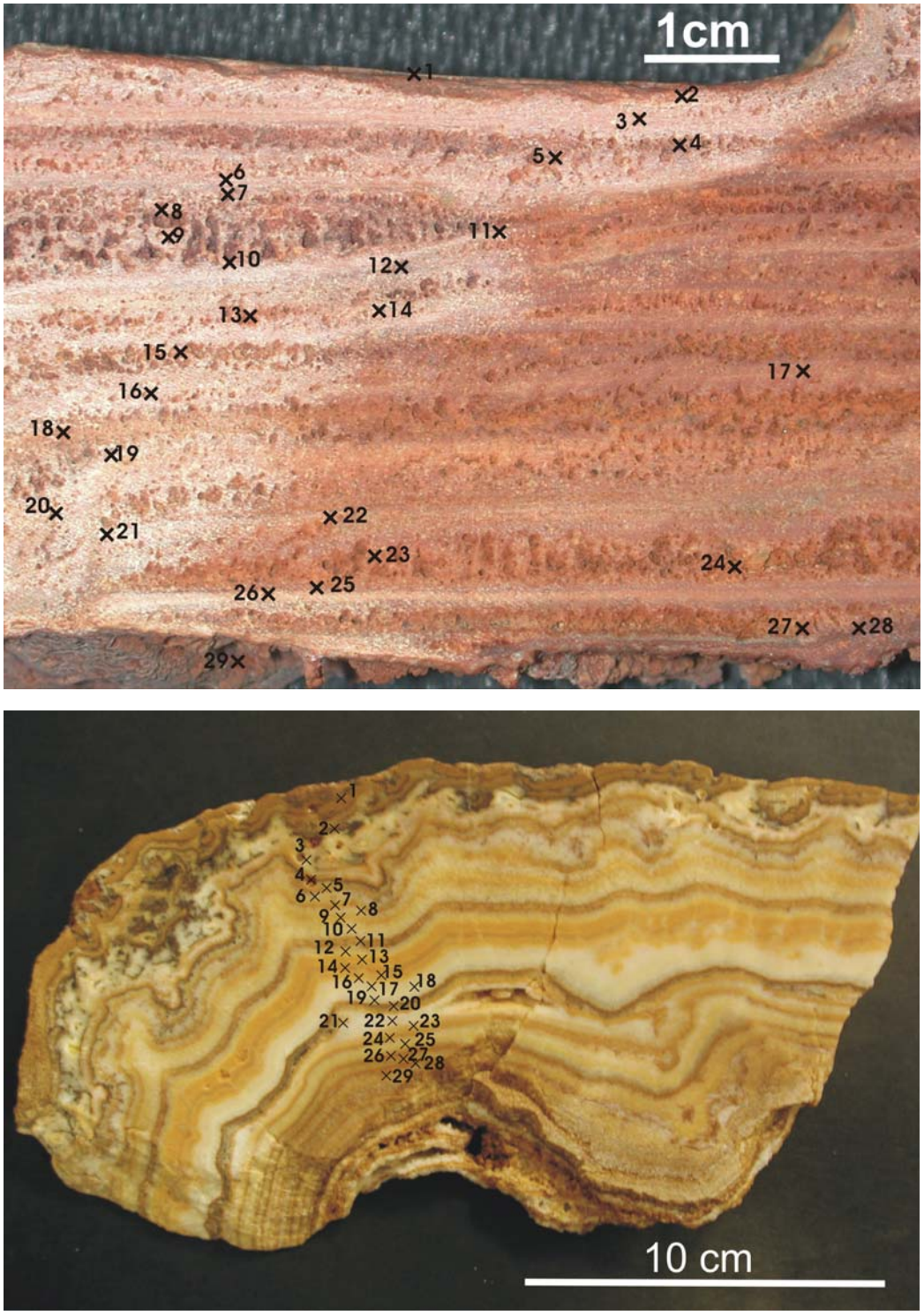


Figure 3.53: *En haut : échantillon de travertin actif prélevé au niveau du Crystal Geyser.*
En bas: échantillon de travertin fossile.
Les différents micro-prélèvements effectués pour les analyses isotopiques sont localisés.

✓ Eléments de datation

Initialement, les principales données existantes dans la littérature sur les travertins échantillonnés visaient à estimer l'âge des travertins en fonction du taux d'érosion.
Ainsi, si le taux d'incision de la Green River est de 0,25 m pour 1000 ans au quaternaire (Doelling, 1994), alors le système de travertins observé à Green River est actif depuis 190,000 ans (Pléistocène moyen).
Récemment, l'équipe de géologie structurale de l'Université de Glasgow a réalisé des datations U/Th sur les travertins du Crystal Geyser et de Ten Mile Graben. Ces dernières seront utilisées pour contraindre l'histoire des fuites au cours du temps et seront donc présentées en détail ci après.

C. Etudes préliminaires

De part ses spectaculaires manifestations de dégazage du CO_2 à la surface, le site de Green River est un cas d'étude de référence pour comprendre les mécanismes de migration et de fuite du CO_2 à la surface. Depuis peu, devant l'émergence des problématiques concernant le stockage du CO_2, le site de Green River est donc intensément étudié (Shipton et al., 2004; Shipton et al., 2005; Gouveia et al., 2005; Wilkinson et al., 2008; Dockrill et Shipton, in press).
A l'aide de données variées (géochimie des eaux, du gaz et des travertins, géologie structurale), un modèle conceptuel détaillé décrivant la source du CO_2 dans les évents, les réservoirs, les couvertures, les chemins de migration potentiels et les effets des émissions sur l'environnement a été décrit par Shipton et al. (2004 et 2005) ***(Figure 3.54)***. La source du CO_2 serait de type crustale, c'est-à-dire dérivée de réactions diagénétiques.
Les réservoirs à CO_2 seraient les grès éoliens et fluviatiles jurassiques des formations Wingate, Navajo et Entrada. La couverture serait constituée par les shales jurassiques. Les failles rempliraient un rôle de barrière pour la migration des fluides, mais la zone de fractures associée servirait de conduit pour les fluides chargés en CO_2 ***(Figure 3.54)***. Suite à la migration de ces fluides, la précipitation de carbonates permettrait de sceller les chemins de migration.
L'importance de la perméabilité des failles et fractures a été largement investiguée par Shipton et al. (2004 et 2005). Des analyses isotopiques en C et O des travertins fossiles, actifs, ainsi que sur des veines carbonatées remplissant les zones de fractures ont également révélées que les fluides ayant précipités tous ces carbonates sont parents.

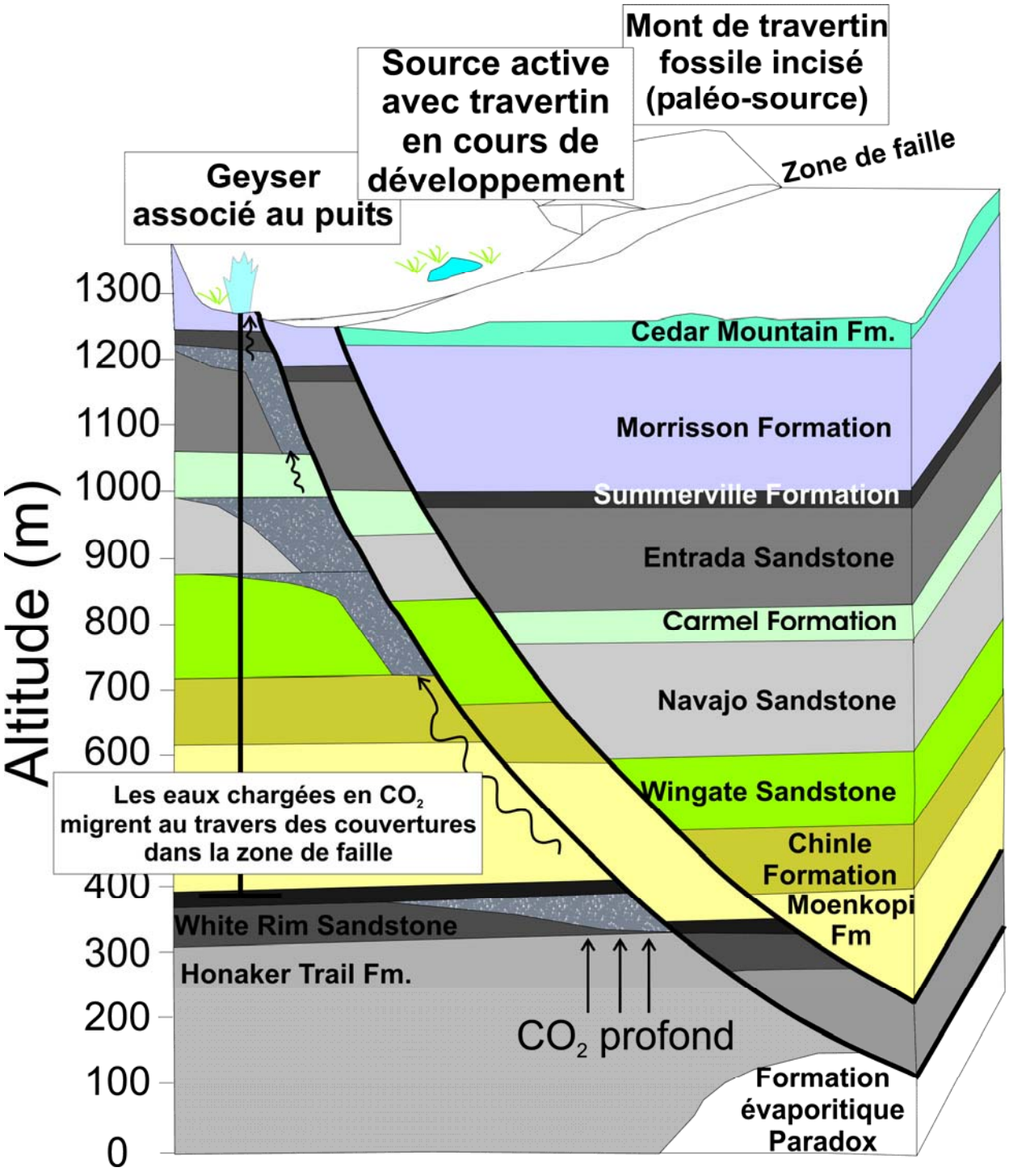


Figure 3.54: *Modèle de genèse, d'accumulation et de migration du CO_2 dans la région de Green River. (Modifié, d'après Shipton et al., 2005).*

Des estimations volumétriques du CO_2 émis ont été réalisées par Gouveia et al (2005). Douze mille tonnes de CO_2 seraient émises par an. Shipton et al. (2008) a pu ainsi quantifier des taux de fuites moyens à l'aide des volumes de travertins précipités. Le taux de fuites estimé est de 0,2 à 1,9% /500 ans. Il apparaîtrait que les éruptions ont été plus longues et plus vigoureuses dans le passé, ce qui suggère que

le taux de fuite n'est pas constant en fonction du temps (Wilkinson et al., 2008; Shipton et al., 2008)

La géochimie des eaux est décrite par Heath (2004). Il apparaît que le pH des évents est légèrement acide et que Na^+ et Cl^- sont les principaux constituants du *TDS*[*]. Un fort taux de bicarbonates, dû à la présence de CO_2 dissous est également reporté.

Plus récemment, Wilkinson et al. (2008) ont publié une étude couplant l'hydrologie à la géochimie des gaz rares.
Les eaux du geyser et des évents seraient des eaux météoriques à 90%; 10% seraient issues de l'aquifère paléozoïque Navajo, en contact avec les formations évaporitiques pennsylvaniennes (salinité= 100 000 ppm). Ce mélange expliquerait la salinité des eaux émergeant à la surface (de 10 000 à 14 000 ppm).
Complétant les données existantes sur la géochimie des gaz (Shipton et al., 2004), la source du CO_2 a été précisée par ces auteurs à l'aide de la géochimie des gaz rares. 90% du CO_2 serait de type crustal, et 10% serait d'origine mantellique.
Le CO_2 mantellique serait introduit à l'état dissous dans l'aquifère Navajo et mélangé avec la saumure. Le CO_2 crustal dériverait de réactions diagénétiques avec l'aquifère Navajo. En outre, le CO_2 pourrait être transporté à la surface à l'état gazeux.

Les prélèvements de gaz et de travertins effectués devraient nous permettre de compléter les nombreuses données existantes sur ce site, et confirmer ou infirmer certaines hypothèses.

D. Résultats : les gaz

Les résultats obtenus sur les gaz sont présentés ***Tables 3.14, 3.15 et 3.16.***

[*] TDS : Total dissolved solids, c'est-à-dire le contenu total de solides dissous dans une eau. Le TDS est le résidu, exprimé en ppm, obtenu par la méthode traditionnelle d'évaporation à sec d'un prélèvement d'eau et chauffage à 180°C. Ce résidu contient des minéraux, des colloïdes, des métaux, des cations, des anions, des composés organiques non volatils et des sels qui sont stables à cette température.

	CH_4	CO_2	O_2	N_2	He	H_2O
GREEN RIVER						
Airport Spring	-	98,46	-	0,60	-	0,94
Torrey Spring (début de l'éruption)	-	98,18	-	0,77	-	0,98
Torrey Spring (paroxysme de l'éruption)	-	98,92	-	0,54	-	0,52
Ten Mile	-	98,22	-	0,51	-	1,27
Pseudo Ten Mile	-	99,11	-	0,05	-	0,85
Crystal Geyser	-	99,28	-	0,04	-	0,68
Crystal Geyser, source 1	-	-	-	-	-	-
Crystal Geyser, source 2	-	98,76	-	0,10	-	1,14

Table 3.14: *Compositions chimiques des gaz des évents de Green River (en %).*

	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ
GREEN RIVER		
Airport Spring	-5,72	0,15
Torrey Spring (début de l'éruption)	-5,93	0,15
Torrey Spring (paroxysme de l'éruption)	-5,93	0,15
Ten Mile	-6,29	0,15
Pseudo Ten Mile	-6,95	0,15
Crystal Geyser	-6,50	0,15
Crystal Geyser, source 1	-6,30	0,15
Crystal Geyser, source 2	-6,30	0,15

Table 3.15: *Compositions isotopiques des espèces carbonées des gaz des évents de Green River (en ‰).*

	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{36}Ar	σ	^{84}Kr	σ	^{130}Xe	σ
GREEN RIVER										
Airport Spring	16,04	*1,60*	0,31	*0,03*	0,26	*0,03*	9,12E-03	*9,12E-04*	6,26E-05	*6,26E-06*
Torrey Spring (début de l'éruption)	108,60	*10,86*	0,35	*0,04*	0,19	*0,02*	4,96E-03	*4,96E-04*	2,85E-05	*2,85E-06*
Torrey Spring (paroxysme de l'éruption)	110,17	*11,02*	0,34	*0,03*	0,24	*0,02*	6,61E-03	*6,61E-04*	4,21E-05	*4,21E-06*
Ten Mile	93,00	*9,30*	0,39	*0,04*	0,31	*0,02*	9,65E-03	*9,65E-04*	5,58E-05	*5,58E-06*
Pseudo Ten Mile	5,75	*0,57*	0,30	*0,03*	0,16	*0,02*	3,23E-03	*3,23E-04*	2,05E-05	*2,05E-06*
Crystal Geyser	14,63	*1,46*	11,90	*1,19*	24,55	*2,64*	5,93E-01	*5,93E-02*	6,58E-03	*6,58E-04*
Crystal Geyser, source 1	0,65	*0,06*	0,12	*0,01*	0,09	*0,01*	2,03E-03	*2,03E-04*	8,99E-06	*8,99E-07*
Crystal Geyser, source 2	1,58	*0,16*	0,12	*0,01*	0,07	*0,01*	1,62E-03	*1,62E-04*	4,47E-06	*4,47E-07*

	R/Ra	σ	$^{20}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{21}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{40}Ar/^{36}Ar$	σ
GREEN RIVER								
Airport Spring	0,63	0,12	9,99	0,02	0,0291	0,0002	322	5
Torrey Spring (début de l'éruption)	0,21	0,04	9,86	0,03	0,0286	0,0001	453	7
Torrey Spring (paroxysme de l'éruption)	0,22	0,04	10,05	0,02	0,0295	0,0004	410	6
Ten Mile	0,25	0,05	9,87	0,03	0,0290	0,0002	377	5
Pseudo Ten Mile	0,72	0,23	10,01	0,02	0,0296	0,0002	310	5
Crystal Geyser	0,47	0,08	9,60	0,02	0,0285	0,0001	297	4
Crystal Geyser, source 1	-	-	9,88	0,09	0,0296	0,0003	304	4
Crystal Geyser, source 2	-	-	9,98	0,09	0,0298	0,0003	309	4

Table 3.16: *Compositions élémentaires (en ppm) et isotopiques des gaz rares des gaz des évents de Green River.*

i. La composition chimique du gaz

Le gaz des évents est principalement constitué de CO_2 (de 98,22 à 99,76%) et contient également de l'azote non atmosphérique, de l'hydrogène et des gaz rares. Une quantité non négligeable de vapeur d'eau (de 0,52 à 1,27%) a également été détectée au chromatographe.

ii. La composition isotopique en carbone du gaz

Les compostions isotopiques en carbone varient entre -5,72 (± 0,15) et –6,95 (± 0,15) ‰. Toutes ces valeurs concordent avec les valeurs précédemment données dans la littérature par Heath (2004) ($\delta^{13}C(CO_2)$ compris entre -6,42 et -6,76 ‰ pour les évents du Crystal Geyser) et par Gilfillan (2006) ($\delta^{13}C(CO_2)$ compris entre -5,90 (± 0,10) et -8,50 (± 0,30) ‰ pour les évents de l'ensemble de la région de Green River).
Comme pour les autres sites, le $\delta^{13}C$ du CO_2 ne nous permet pas de conclure de manière non ambiguë entre une origine crustale et/ou mantellique pour le CO_2.

iii. Les isotopes de l'hélium

Les concentrations en hélium mesurées dans les gaz présentent une grande variabilité. La plus faible valeur mesurée est de 0,65 (± 0,06) ppm pour une des sources situées à proximité du Crystal Geyser. Cette très faible concentration explique que le rapport $^3He/^4He$ n'a pu être déterminé pour cet échantillon. La valeur la plus forte mesurée est de 110,17 (± 11,01) ppm pour la source de Torrey, sur un gaz prélevé pendant la phase déclinante de l'éruption.
Les rapports isotopiques sont compris entre 0,21 (± 0,03) (échantillon de Torrey Spring prélevé pendant la phase paroxysmique du phénomène d'exsolution) et 0,72 (± 0,23), pour l'échantillon de la source du Pseudo Ten mile.
Ces résultats sont relativement concordants avec ceux de Gilfillan (2006) pour les échantillons du Crystal Geyser - bien que cet auteur n'ait pas mesuré de concentrations en hélium inférieures à celles de l'air -, de Torrey's Spring, et du Pseudo Ten Mile.
En revanche, Gilfillan (2006) a mesuré une concentration en hélium de 537 (± 5) ppm pour l'échantillon de Ten Mile, tandis que nous avons mesuré une concentration de 93(± 9) ppm pour ce même geyser.
Les valeurs des rapports isotopiques en hélium sont comparables, bien que supérieures dans notre jeu de données pour les échantillons de Pseudo Ten mile (0,72 (± 0,23) par rapport à la valeur mesurée de Gilfillan (2006) de 0,386 (± 0,005)). Les rapports isotopiques ainsi que les concentrations en hélium ont ainsi pu varier dans le temps.

Deux évents présentent une concentration en ^4He nettement supérieure aux autres. Il s'agit des évents de Torrey Spring et de Pseudo Ten Mile, qui se situent tous deux dans la partie sud-est de la faille de Salt Wash.

✓ Evaluation de la contamination atmosphérique des échantillons

Les rapports $^{4}He/^{20}Ne$ sont compris entre 19,3 (± 2,7) et 321,5 (± 45,4) pour les échantillons prélevés dans la zone de faille de Salt Wash, et pour la source d'Airport Spring.
Les gaz des sources et du geyser de Crystal Geyser présentent des rapports $^{4}He/^{20}Ne$ plus faibles, c'est-à-dire compris entre 1,23 (± 0,17) et 12,9 (± 1,8). Seul l'échantillon prélevé au niveau du geyser montre une importante concentration en ^{40}Ar (7288 (± 736)), ce qui témoigne du fait que ce dernier est sans doute en partie contaminé par de l'air. Une partie de cette contamination peut être lié au processus d'éruption en lui-même.

✓ Calcul de la contribution en hélium 4 mantellique

Les contributions en ^{4}He mantellique sont très faibles dans tous les échantillons de la région de Green River.

Elles sont en effet comprises entre 2,4 et 8,7 %. Les concentrations en ^{4}He radiogénique ($^{4}He_{rad}$) sont ainsi comprises entre 5,24 (± 0,60) et 107,38 (± 11,03) ppm. Il est à noter ici que nous n'avons pas reporté les concentrations en ^{4}He radiogénique des évents présentant une concentration en ^{4}He inférieure à l'air car l'erreur analytique calculée sur la valeur de $^{4}He_{rad}$ est trop élevée pour que ces valeurs soient prises en compte de manière fiable. Les échantillons de Pseudo Ten Mile et de Torrey's Spring sont les évents où la concentration en ^{4}He radiogénique est la plus élevée.

✓ Calcul de la contribution en hélium 3 mantellique

Les concentrations en ^{3}He sont variables et comprises entre 5,77 (± 1,96).10^{-6} ppm, pour l'échantillon prélevé sur la source pseudo Ten Mile et 3,42 (± 0,64).10^{-5} ppm pour l'échantillon de Torrey's Spring. ^{3}He mantellique constitue de 90,9 à 97,5% de l'hélium-3 total.

iv. Les isotopes du néon

Les concentrations en néon des échantillons, excepté celui qui est contaminé par de l'air pour lequel celle-ci ne sera pas prise en compte, sont comprises entre 0,12 (± 0,01) et 0,39 (± 0,04) ppm. Elles sont plus élevées à proximité de la faille de Salt Wash et à Airport Spring (de 0,29 (± 0,03) à 0,39 (± 0,04) ppm), les échantillons de Crystal Geyser présentant des concentrations plus faibles (autour de 0,12 (± 0,01) ppm).

Les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ et $^{21}Ne/^{22}Ne$ sont compris entre 9,600 (± 0,020) et 10,054 (± 0,018), et sont donc très proches de la valeur atmosphérique de 9,80, voire légèrement inférieurs ou supérieurs à celle-ci.
Les rapports $^{21}Ne/^{22}Ne$ diffèrent également du rapport atmosphérique de 0.0290 et sont compris entre 0,0285 (± 0,0001) et 0,0298 (± 0,0003).

Comme nous l'avons précédemment signalé pour les évents de Sainte Marguerite, un mélange des différentes contributions en néon atmosphérique, crustal et mantellique ne peut être résolu, car un processus de fractionnement lié à la masse prédomine et masque les contributions en ^{21}Ne nucléogéniques, qui sont négligeables. Le néon atmosphérique est donc la contribution en néon dominante. Un diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$ est présenté ***Figure 3.73***.

v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon

Les concentrations en ^{40}Ar sont globalement élevées. La valeur la plus faible a été mesurée sur une des sources de Crystal Geyser (22,56 (± 2,28) ppm), et la valeur la plus élevée a été mesurée sur le geyser de Ten Mile (115,96 (± 11,72)). De même, ces valeurs sont plus élevées sur les évents de la faille de Salt Wash, par rapport aux sources de Crystal Geyser. De la même manière que pour les concentrations de ^{20}Ne, nous n'avons pas pris en compte la forte concentration en ^{40}Ar du Crystal Geyser, du fait de la contamination atmosphérique.
Tout comme nous l'avions signalé pour les échantillons de Sainte Marguerite, une corrélation positive entre les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{4}He/^{20}Ne$ est observée, ce qui traduit l'introduction d'isotopes de type atmosphérique (^{36}Ar, ^{20}Ne) dans la phase gazeuse échantillonné lors de l'éruption. Cette tendance était également observée par Gilfillan (2006) et Wilkinson et al. (2008) sur ces mêmes évents.

Sans considérer l'échantillon du Crystal Geyser, les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ sont compris entre 304 (± 4) et 453 (± 7). De même que pour les contributions en ^{4}He radiogénique, les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ mesurés les plus élevés l'ont été sur l'évent de Torrey's Spring. $^{40}Ar^*$ constitue de 3 à 35 % de l'argon-40 total (entre 0,9 (± 0,2) et 30,5 (± 2,4) ppm de $^{40}Ar^*$. Il est à noter que Gilfillan (2006) avait mesuré des rapports beaucoup plus radiogéniques pour certains échantillons, sans que nous ne puissions trouver une explication valable à ces variations inter-laboratoires, bien que les échantillons aient été prélevés de manière différente et à des périodes différentes. Nous verrons l'implication de telles différences dans l'interprétation proposée.

Les rapports $^{38}Ar/^{36}Ar$ sont compris entre 0,1870 (± 0,0003) et 0,1886 (± 0,0003). Sans considérer l'échantillon contaminé, les concentrations en ^{84}Kr et ^{130}Xe varient respectivement de 9,65 (± 0,96).10^{-3} à 1,62 (± 0,16).10^{-3} ppm et de 8,99 (± 0,90).10^{-6} à 6,26 (± 0,63).10^{-5} ppm.

E. Résultats : les travertins

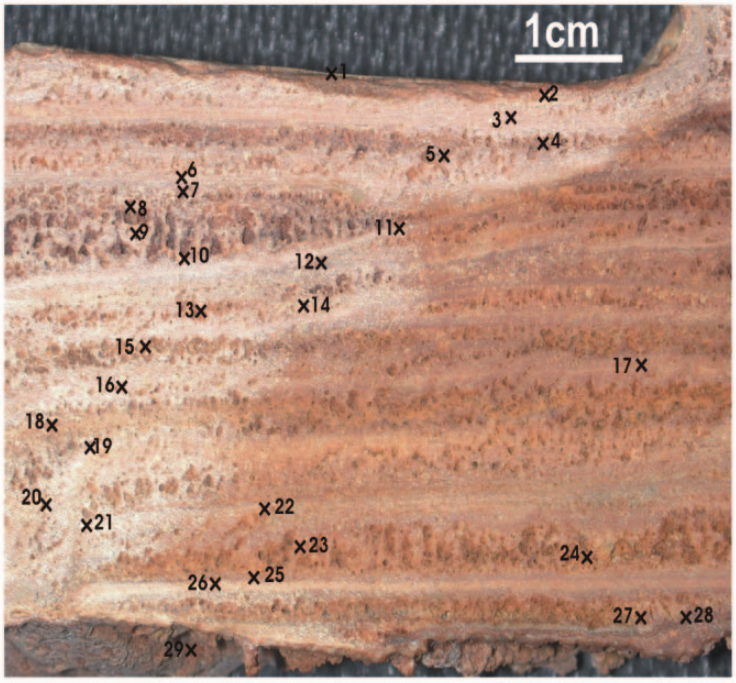
i. Travertin actif, Green River

Les valeurs mesurées de $\delta^{13}C$ sur les lamines du travertin actif de Green River sont comprises entre +6,3 et +11,7 ‰ (PDB) et les valeurs de $\delta^{18}O$ entre +18.1 et +20.7 ‰ (SMOW).

Les valeurs sont relativement homogènes, excepté celle mesurée sur la première lamine, qui correspond au sommet de l'échantillon ***(Figure 3.55).*** Une lamine n'a pu être analysée, car la quantité de matériel fournie était trop faible pour effectuer l'analyse.

ii. Travertin fossile, Green River

Pour le travertin fossile, les valeurs de $\delta^{13}C$ sont comprises entre +5,1 et +5,6 ‰ (PDB), et les valeurs de $\delta^{18}O$ entre +18.7 et +20.1 ‰ (SMOW). Une évolution générale des compositions isotopiques est délicate à mettre en évidence ***(Figure 3.56)***.



	$\partial^{13}C$ (‰ PDB)	$\partial^{18}O$ (‰ SMOW)
UTA 1bis	11,7	20,7
UTA 2bis	8,3	19,9
UTA 3bis	8,0	19,9
UTA 4bis	7,4	20,1
UTA 5bis	7,2	19,5
UTA 6bis		
UTA 7bis	6,8	19,3
UTA 8bis	6,8	19,6
UTA 9bis	6,9	19,3
UTA 10bis	7,0	19,4
UTA 11bis	7,3	19,2
UTA 12bis	6,6	19,1
UTA 13bis	7,1	18,9
UTA 14bis	6,9	19,3
UTA 15bis	6,5	19,7
UTA 16bis	7,5	19,4
UTA 17bis	7,4	19,6
UTA 18bis	7,0	19,9
UTA 19bis	7,4	19,5
UTA 20bis	7,2	19,2
UTA 21bis	6,9	19,8
UTA 22bis	7,5	19,6
UTA 23bis	6,7	19,5
UTA 24bis	6,3	19,1
UTA 25bis	8,0	19,6
UTA 26bis	8,5	19,8
UTA 27bis	8,2	20,5
UTA 28bis	7,5	19,4
UTA 29bis	6,8	18,1

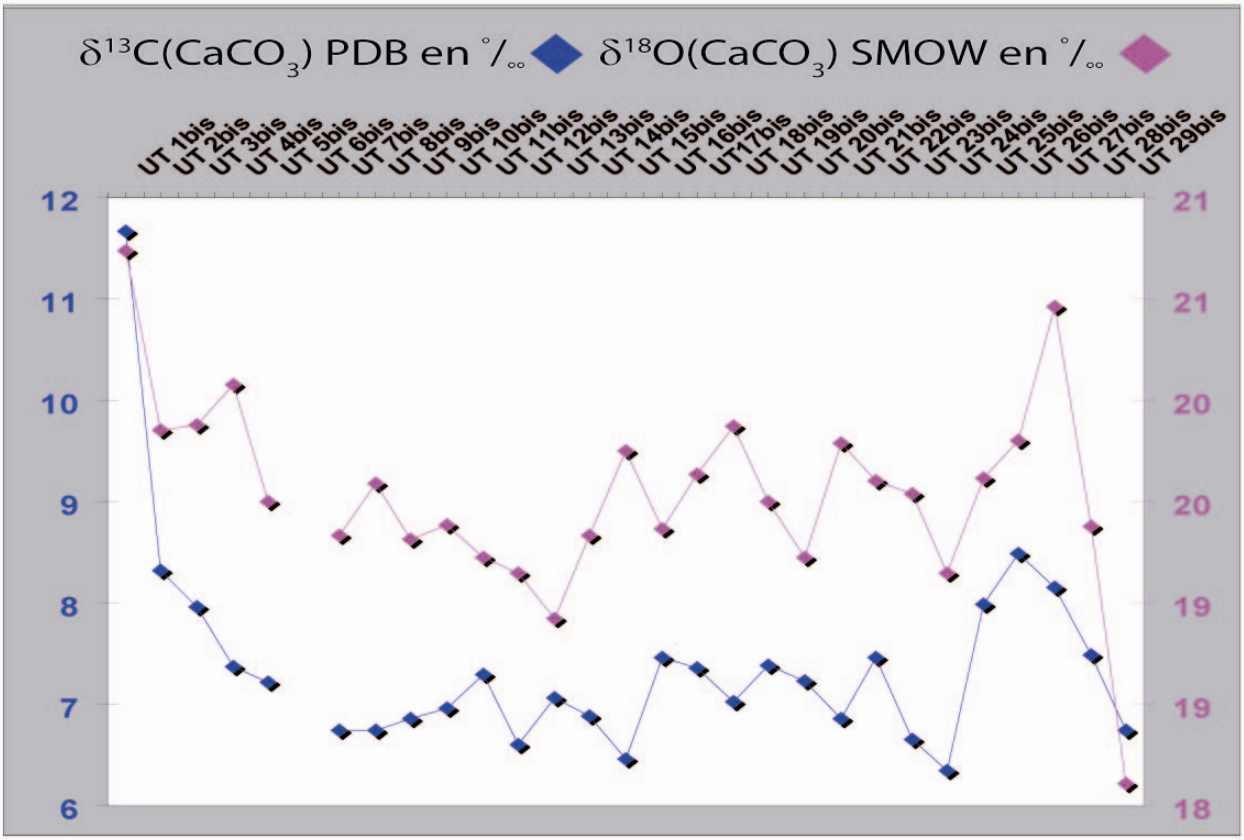
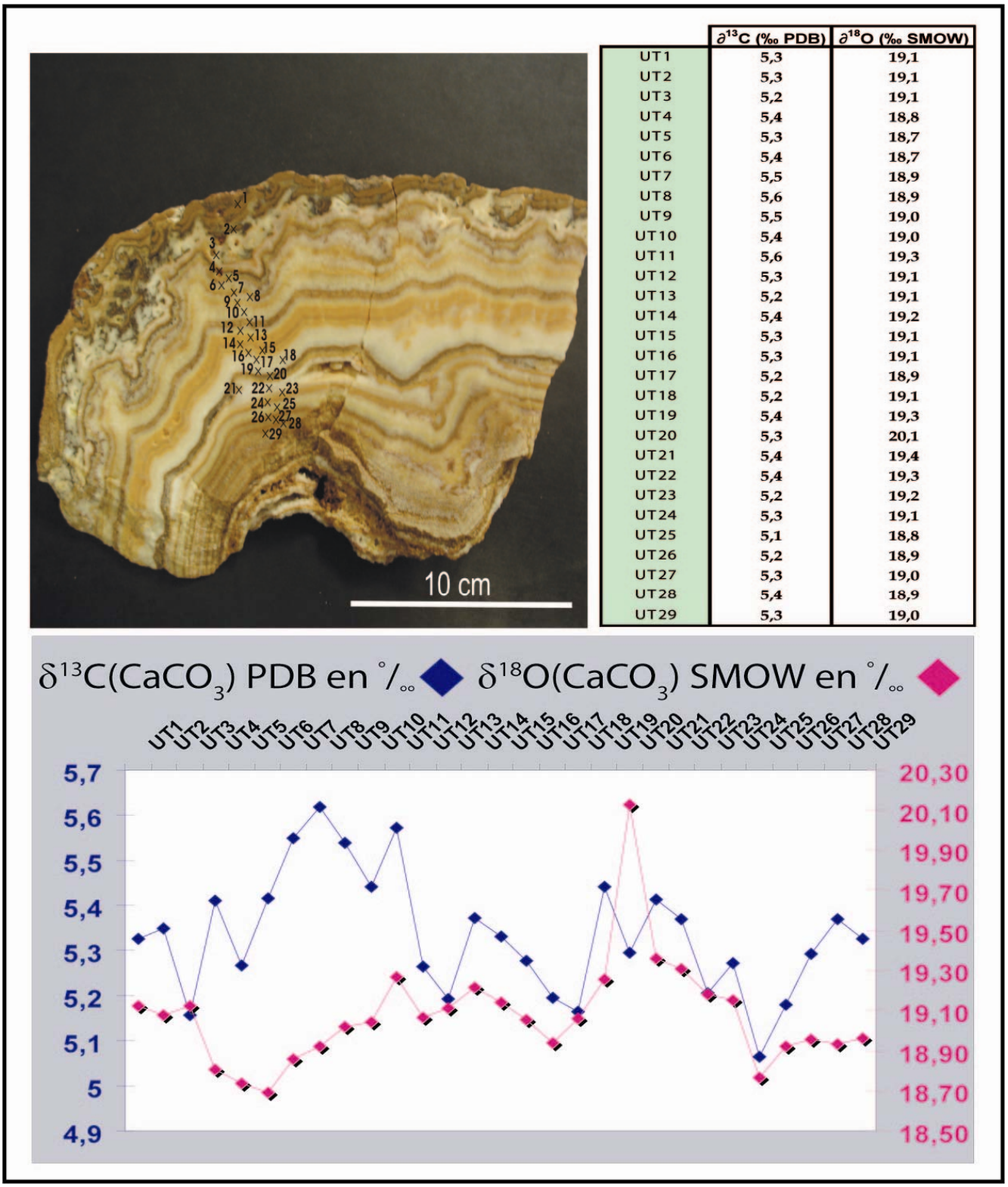


Figure 3.55: *Composition isotopique en carbone et en oxygène du travertin actif de Crystal Geyser.*



	∂13C (‰ PDB)	∂18O (‰ SMOW)
UT1	5,3	19,1
UT2	5,3	19,1
UT3	5,2	19,1
UT4	5,4	18,8
UT5	5,3	18,7
UT6	5,4	18,7
UT7	5,5	18,9
UT8	5,6	18,9
UT9	5,5	19,0
UT10	5,4	19,0
UT11	5,6	19,3
UT12	5,3	19,1
UT13	5,2	19,1
UT14	5,4	19,2
UT15	5,3	19,1
UT16	5,3	19,1
UT17	5,2	18,9
UT18	5,2	19,1
UT19	5,4	19,3
UT20	5,3	20,1
UT21	5,4	19,4
UT22	5,4	19,3
UT23	5,2	19,2
UT24	5,3	19,1
UT25	5,1	18,8
UT26	5,2	18,9
UT27	5,3	19,0
UT28	5,4	18,9
UT29	5,3	19,0

Figure 3.56: *Composition isotopique en carbone et en oxygène du travertin fossile de Crystal Geyser.*

3) Le site de Springerville-St Johns

A. Contexte Géologique

Découvert en 1994, le réservoir de CO_2 de Springerville-St Johns, qui s'étend sur 1813 km² (Rauzi, 1999), est situé sur le flanc sud-est du Plateau du Colorado, à l'est de l'Arizona et à l'ouest du Nouveau Mexique. Il est située dans le coin est du bassin de Holbrook, dans une zone de transition entre les provinces tectoniques du Plateau du Colorado, des « Basin and Range », et du rift du Rio Grande ***(Figure 3.57)***.

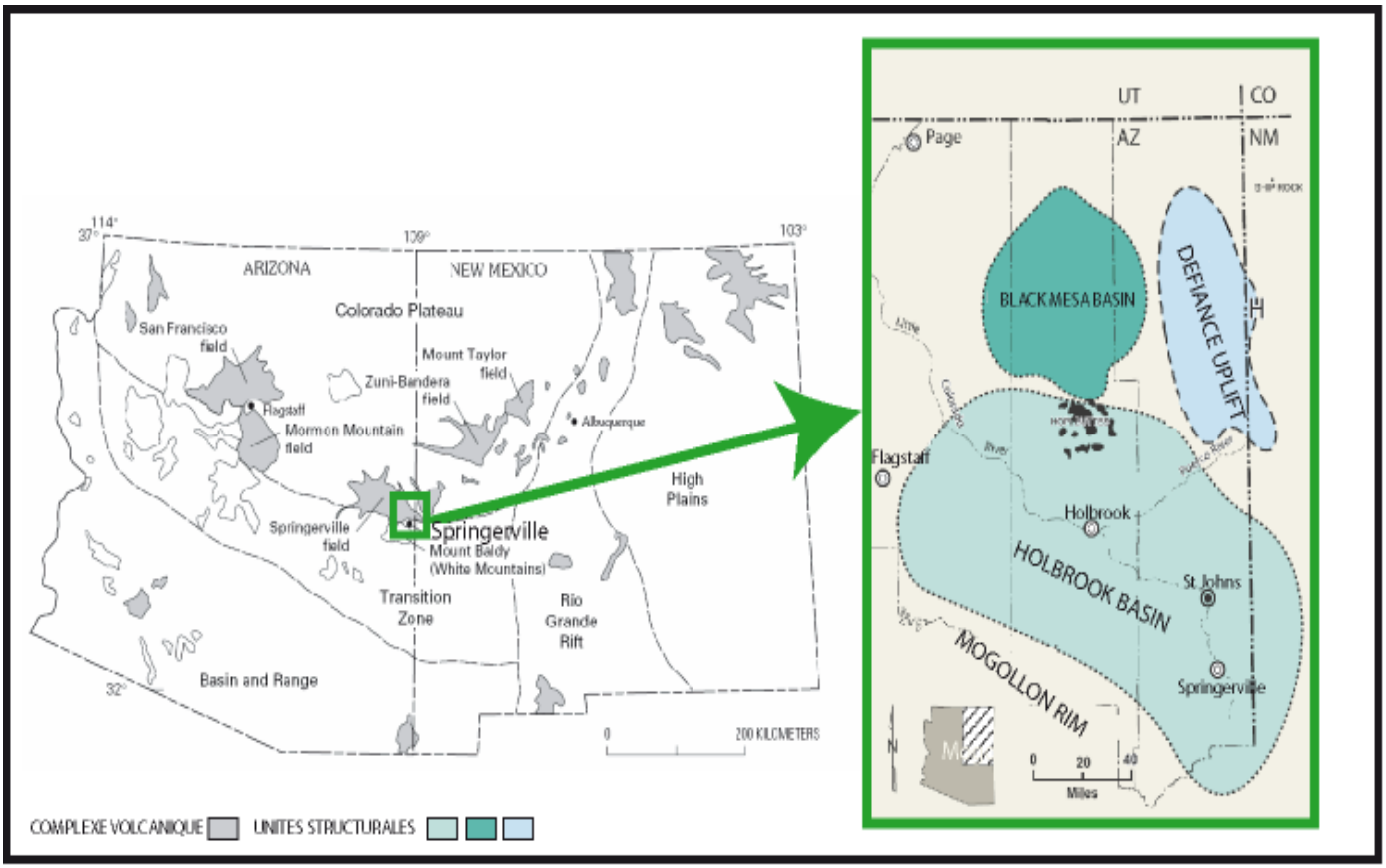


Figure 3.57: *Localisation du site de Springerville-St Johns (Arizona). Le site est situé dans un complexe volcanique, le Springerville Volcanic Field, dans le bassin de Holbrook.*

Il est exploité par la Ridgeway Arizona Oil Corporation pour le CO_2 et l'hélium. Quinze puits ont été forés en Arizona et 6 puits au nouveau Mexique (indiqués en jaune sur la ***Figure 3.58***).

La Ridgeway Arizona Oil Corporation a estimé que les réserves en place étaient de 730 milliards de m^3 de CO_2 et de 1,8 milliards de m^3 d'hélium. La composition

chimique du gaz moyenne a été déterminée par l'*ARI*[*]. Le gaz est constitué de 92% de CO_2, 6,6% de N_2 et 0,6% d'hélium, le reste du gaz contenant du méthane et de l'argon.

Les accumulations de gaz se trouvent entre 420 et 825 mètres, dans les formations permiennes (Permian Supai Formation), qui reposent en discordance sur le socle granitique précambrien, le contact se situant entre 670 et 975 mètres de profondeur.
Le toit de la formation Amos Wash souligne la structuration en anticlinal asymétrique du piège, interrompue par une faille inverse NW-SE, la faille de Coyote Wash ***(Figure 3.58)***. La zone de faille et de fractures serait héritée des structures précambriennes qui recoupent les roches granitiques sous jacentes.

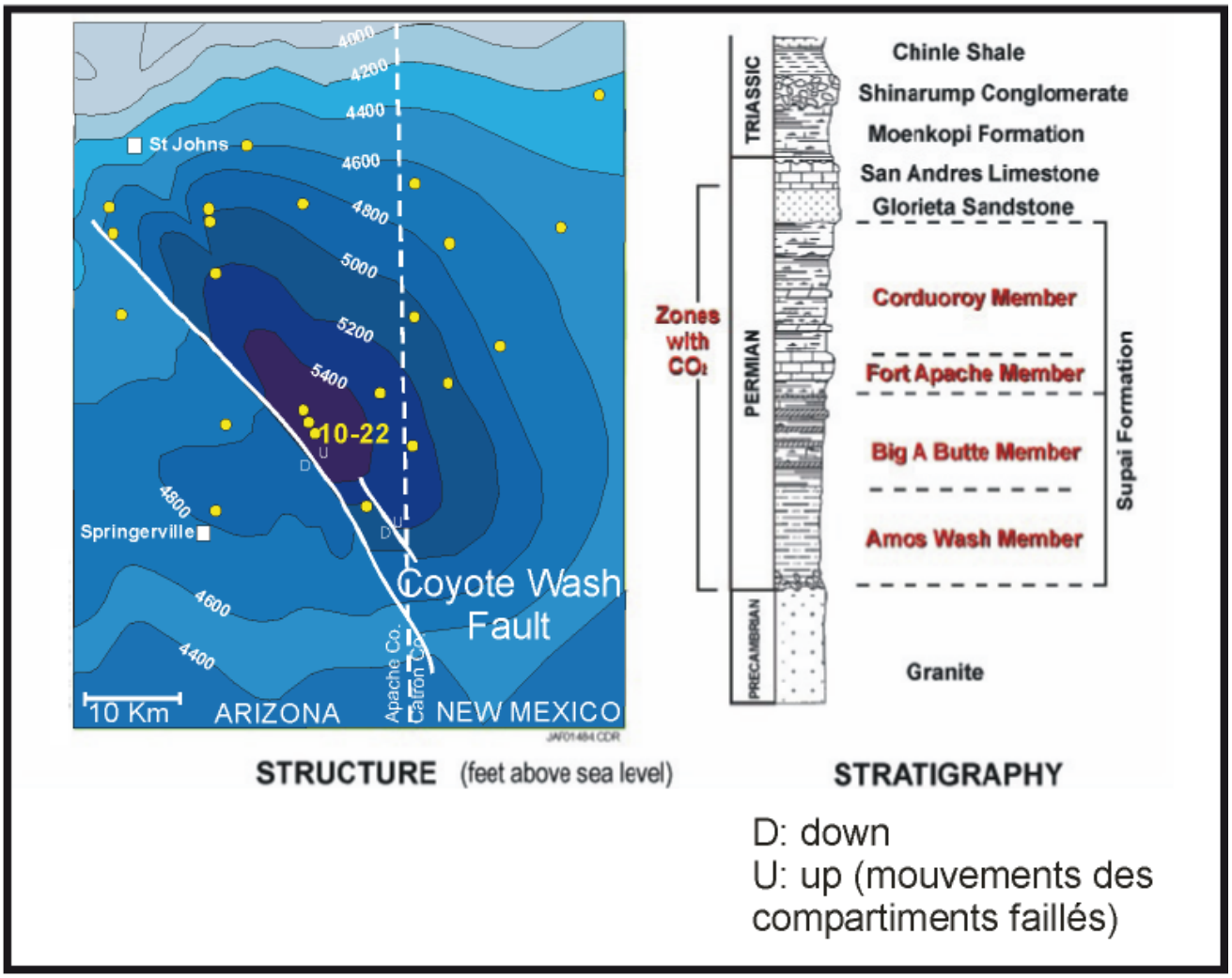


Figure 3.58: *Carte structurale, localisation des puits et colonne lithographique dans la région de Springerville-St Johns (Arizona).*
Isobathes: toit de Amos Wash Formation, en pieds au-dessus du niveau de la mer, avec 1 feet : 0,30480 mètre).

[*] ARI : Advanced Resources International, Inc

Compte tenu de la faible profondeur des accumulations, le CO_2 est exploité à l'état gazeux et non à l'état supercritique.
Le niveau supérieur du réservoir (zone #1) est un intervalle dolomitique appelé Fort Apache, à une profondeur moyenne de 460 mètres ***(Tables 3.17 et 3.18)***.
La deuxième zone consiste en une série de grès rouges alluviaux et de silts en intercalations dans des argiles (Amos Wash Formation). Un intervalle généralement non producteur (Upper Abo) est sous-jacent à cette deuxième zone.
La zone la plus profonde est un intervalle situé juste au-dessus du socle précambrien (Riggs zone), d'épaisseur variable (30 mètres en moyenne). Les caractéristiques du réservoir sont données ***Tables 3.17 et 3.18.***
Le CO_2 s'est donc accumulé dans des réservoirs étagés, séparés par des niveaux couvertures, qui sont des couches d'anhydrites et de gypse avec un peu de halite de la Supai Formation. Les épaisseurs estimées de ces niveaux évaporitiques varient de 250 à 1000 mètres (IEA, 2005).
La porosité moyenne des réservoirs à CO_2 est de 10% (Stevens et al., 2001b) et la perméabilité est en moyenne de 10 millidarcys.

Formation	Perméabilité (mD)	Porosité (%)	Epaisseur (m)	Pression (Pa)	Température (°C)
Fort Apache	0,5-20	13	12	2,8E+06	30
Amos Wash	0,5-100	20	25	3,3E+06	31
"Granite Wash" Riggs Zone	2	11	15	4,8E+06	49

Table 3.17 : *Stratigraphie du réservoir et zones productrices (Supai Formation).*

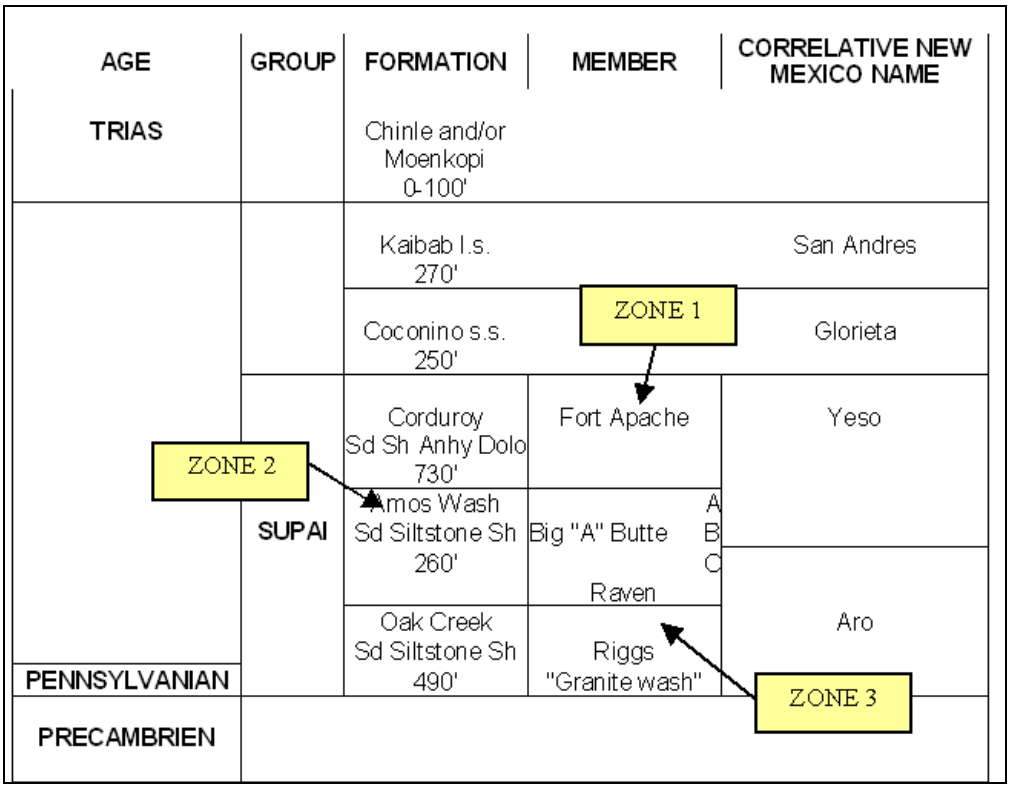
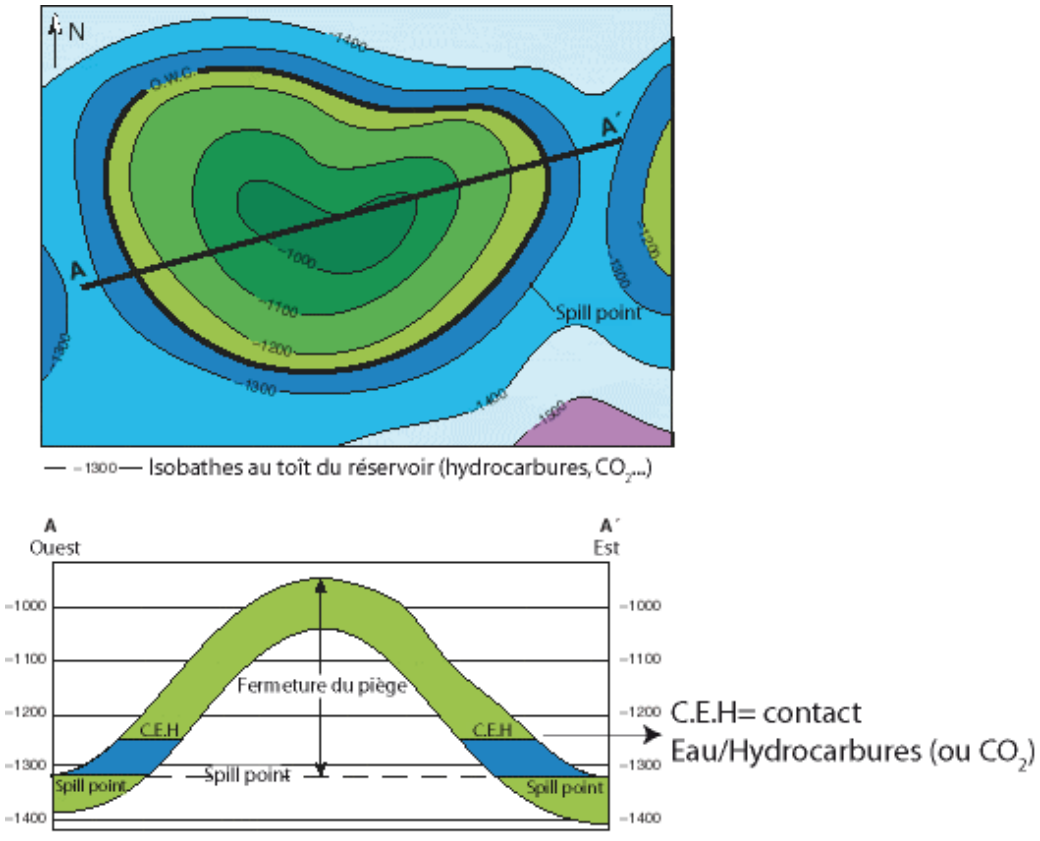


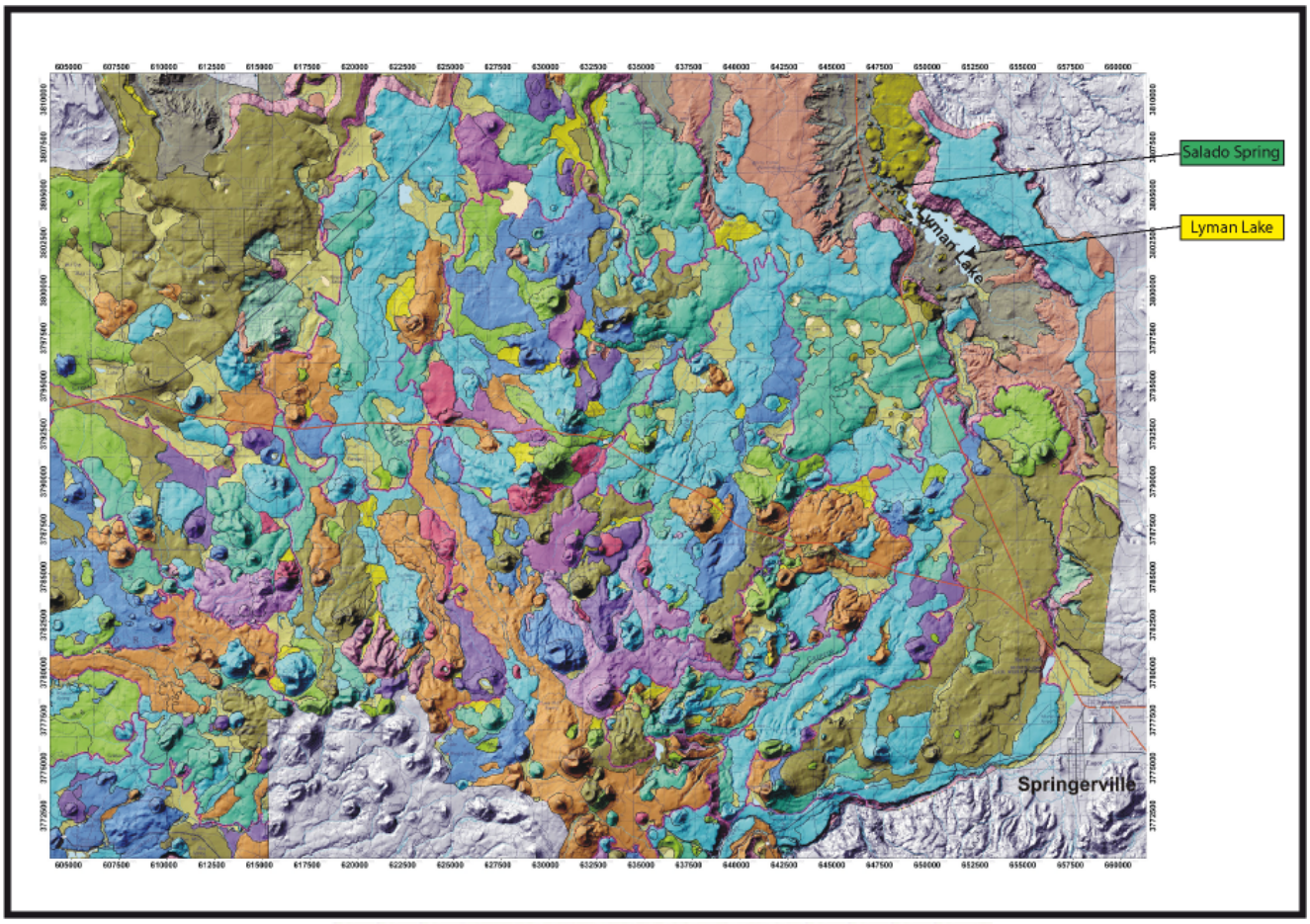
Table 3.18 : *Caractéristiques des zones productrices (Supai Formation).*

Les couches rouges triasiques affleurent principalement dans la région de St Johns, alors que les roches volcaniques tertiaires à quaternaires affleurent dans la région de Springerville. Ces roches volcaniques appartiennent au WMSVF (White Mountains Springerville Volcanic Field, ***Figure 3.59)***, situé à une cinquantaine de kilomètres du champ de CO_2 de Springerville-St Johns.
Le WMSF s'étend sur 3000 km² et comprend 400 centres éruptifs. Deux types de laves sont présentes dans le WMSF, des laves anciennes de type basalte à olivine (de 5 à 6 Ma) et des basaltes alcalins plus récents (0,3-2,1 Ma, datés par datation K-Ar) (Sirrine 1956, Crumpler et al., 1994 ; Rauzi, 1999; Moore et al., 2004). La période de volcanisme est donc plio-pléistocène.

Des manifestations de fuite de CO_2 à la surface sont particulièrement visibles entre le Lyman Lake et Salado Spring, le long de la rivière Little Colorado, matérialisées par la présence d'importants dépôts de travertins (Moore et al., 2004) ***(Figure 3.60)***.
De plus, les eaux de Salado Spring sont particulièrement riches en HCO_3^-, ce qui témoigne de la dissolution de CO_2 dans ces eaux. Ainsi, Stevens et al. (2004) expliquent ces fortes concentrations par la migration du CO_2 au-delà du *spill point, ou ensellement critique* [*], en raison du remplissage excessif de la structure par le gaz, ou à la migration du CO_2 via des failles majeures à l'ouest du champ.

[*] Spill point: point de la structure géologique le plus bas aussi appelé ensellement, qui peut retenir les fluides (CO_2, hydrocarbures), qui représente le point au-delà duquel les fluides peuvent fuir ou migrer du piège.





LITHOLOGIC MAP KEY

Volcanic Units

a	Olivine-pyroxene	g	Olivine-plagioclase
b	Picritic basalt	h	Aphyric basalt
c	Olivine basalt	i	Pyroxene basalt
d	Sparse olivine	j	Quartz basalt
e	Olivine-pyroxene-plagioclase	k	Hornblende basalt
f	Diktytaxitic basalt	l	Feldspathic basalt
		p	Pyroclastic deposit

Sedimentary and surfical units

Qal	Alluvium	Tg	Rim gravel
Qt	Travertine	Ku	Sedimentary rocks undivided
QTc	Colluvium	Rc	Chinle Formation
QTl	Landslide and Toreva blocks	Rm	Moenkopi Formation
QTg	Younger gravel	Pk	Kaibab Formation
QTs	Sand and sandstone	Pc	Coconino Sandstone

Figure 3.59: *Carte géologique du Springerville Volcanic Field.*
Carte digitale dynamique de C. Condit; http://ddm.geo.umass.edu/ddm-svf/index.html

B. Etudes préliminaires

Récemment, l'origine du CO_2 dans le champ de Springerville-St Johns a été largement étudiée par Gilfillan et al. (2008a). Les analyses gaz rares effectuées sur le gaz des 3 puits producteurs de St Johns Dome (22-1X, 10-22 et 3-1) ont révélé que le CO_2 était majoritairement d'origine magmatique.
La diminution des rapports $CO_2/^3He$ par rapport à la gamme des MORB a été attribuée à une dilution de CO_2 par N_2, ou à un fractionnement du CO_2 par rapport à l'hélium-3 ultérieur au dégazage magmatique (Gilfillan et al., 2008a).
La corrélation entre l'augmentation des teneurs en ^{20}Ne avec l'augmentation de la proximité du contact gaz/eau a permis de déterminer la direction de remplissage du CO_2 dans la structure, via la faille de Coyote Wash. La préservation de ce gradient de concentration marque la dilution progressive des gaz rares de l'ASW par les injections de CO_2 magmatique. Ceci confirme en outre que la faille aurait influencé la source et l'accumulation du CO_2 dans la structure (Stevens et al., 2001a et b). Une corrélation entre les concentrations en N_2 et ^4He a également été soulignée par Gilfillan et al. (2008a).

C. Echantillonnage

i. Les gaz

En 2006, nous avons échantillonné le puits 10-22 exploité par la Ridgeway Oil Corporation ***(Figures 3.58 et 3.60)***, seul puits disponible pour l'échantillonnage au moment de la mission, pour vérifier si les compositions isotopiques et élémentaires en gaz rares sont comparables aux données de Gilfillan (2006).

ii. Les travertins

Nous nous sommes surtout attachés à échantillonner les travertins du Lyman Lake et de Salado Spring ***(Figures 3.60 et 3.62)***, afin de vérifier si ces derniers sont thermogènes, et si le site est bien confiné à l'heure actuelle.

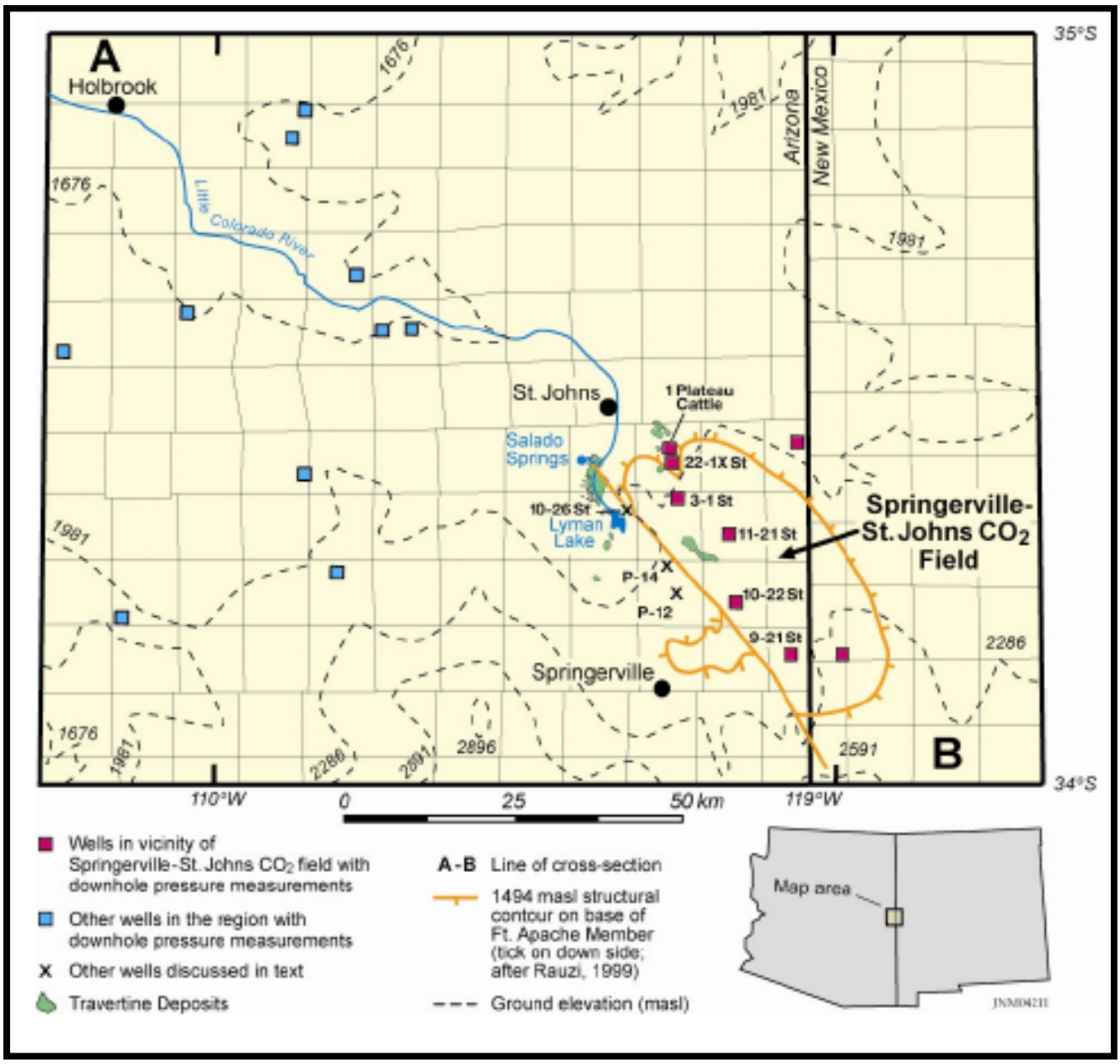


Figure 3.60: *Localisation du Lyman Lake, de Salado Spring et des puits de CO_2 dans la région de Springerville-St Johns (d'après Allis et al., 2004).*

✓ Lyman Lake

La présence de travertins est récurrente sur l'ensemble du Plateau du Colorado, en particulier dans la province volcanique de Springerville-St Johns, en Arizona. Leur extension est de 250 km² dans cette région.
Le Lyman Lake ***(Figures 3.60 et 3.62)***, situé à 18 km au sud de la ville de St Johns, est un lac artificiel, jouant le rôle de bassin d'irrigation, alimenté par la Little Colorado River. Il présente sur ses rives d'épais dépôts de travertins formant des couches décimétriques ***(Figure 3.61)***.

Ils sont en contact avec la Chinle Formation (Trias), mais ce contact est parfois peu visible, du fait de l'éboulement de blocs de travertins. Les coulées basaltiques (Trc1, landside et toreva blocks, ***Figure 3.59***) forment les hauts topographiques, et ne sont jamais en contact stratigraphique direct avec les dépôts de travertins ***(Figure 3.61)***. Il en est de même plus à l'est au niveau du puits échantillonné ***(Figure 3.60)***.

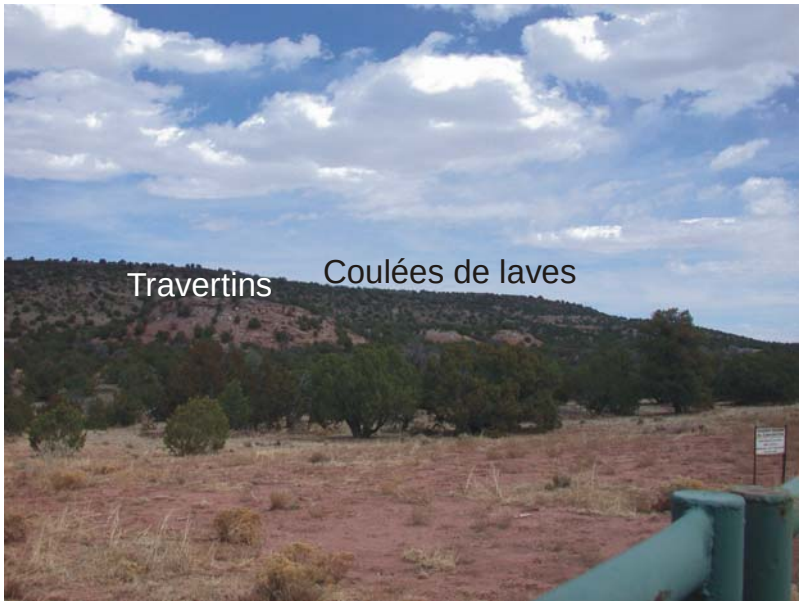


Figure 3.61: *Dépôt de travertins et coulées basaltiques à proximité du puits 10-22.*

A Springerville, les différentes altitudes de ces dépôts suggèrent que les sources étaient à des altitudes différentes au cours du temps. L'érosion peut expliquer les variations du niveau de base contrôlant l'hydrologie locale des eaux souterraines.
L'importante taille de ces dépôts suggère une longue activité de décharge du CO_2 à la surface (Moore et al., 2004). Toutefois, l'origine du CO_2 de ces dépôts n'a jamais été clairement prouvée par des arguments géochimiques.

- ✓ Salado Spring

Le site de Salado Spring consiste en une série de sources dans une zone marécageuse ***(Figure 3.62)***. Deux mares sont directement à l'embouchure de la Little Colorado River et présentent des travertins en cours de formation. Deux sources, déconnectées de la Little Colorado River, montrent un large évent constitué de dépôts de travertins plus épais.
Le dépôt de travertins associé aux sources actuelles semble avoir une extension importante sur la surface du sol. Le relief formé est une bonne indication, bien que ces dépôts soient recouverts par une couche de végétation ***(Figure 3.62).***
Tout autour du site, d'importants dépôts de travertins constituent les falaises environnantes, sous forme de petites buttes. Un ancien évent abandonné a notamment été observé (Moore et al. 2004).
Une étude complète des relations entre néotectonique, mise en place des travertins et réseau hydrographique ainsi qu'une caractérisation hydrochimique des sources est en cours, et est réalisée par Eileen Embid de l'université du Nouveau Mexique. Il

apparaît dès à présent une relation systématique entre les structures tectoniques et les dépôts de travertins, ainsi que des dépôts non-associés aux failles.
Nous avons prélevé les travertins « fossiles » constituant les buttes autour du Lyman Lake, les travertins actifs associés à la Little Colorado River et aux deux sources du Salado, afin d'effectuer des analyses des compositions isotopiques en C et en O.

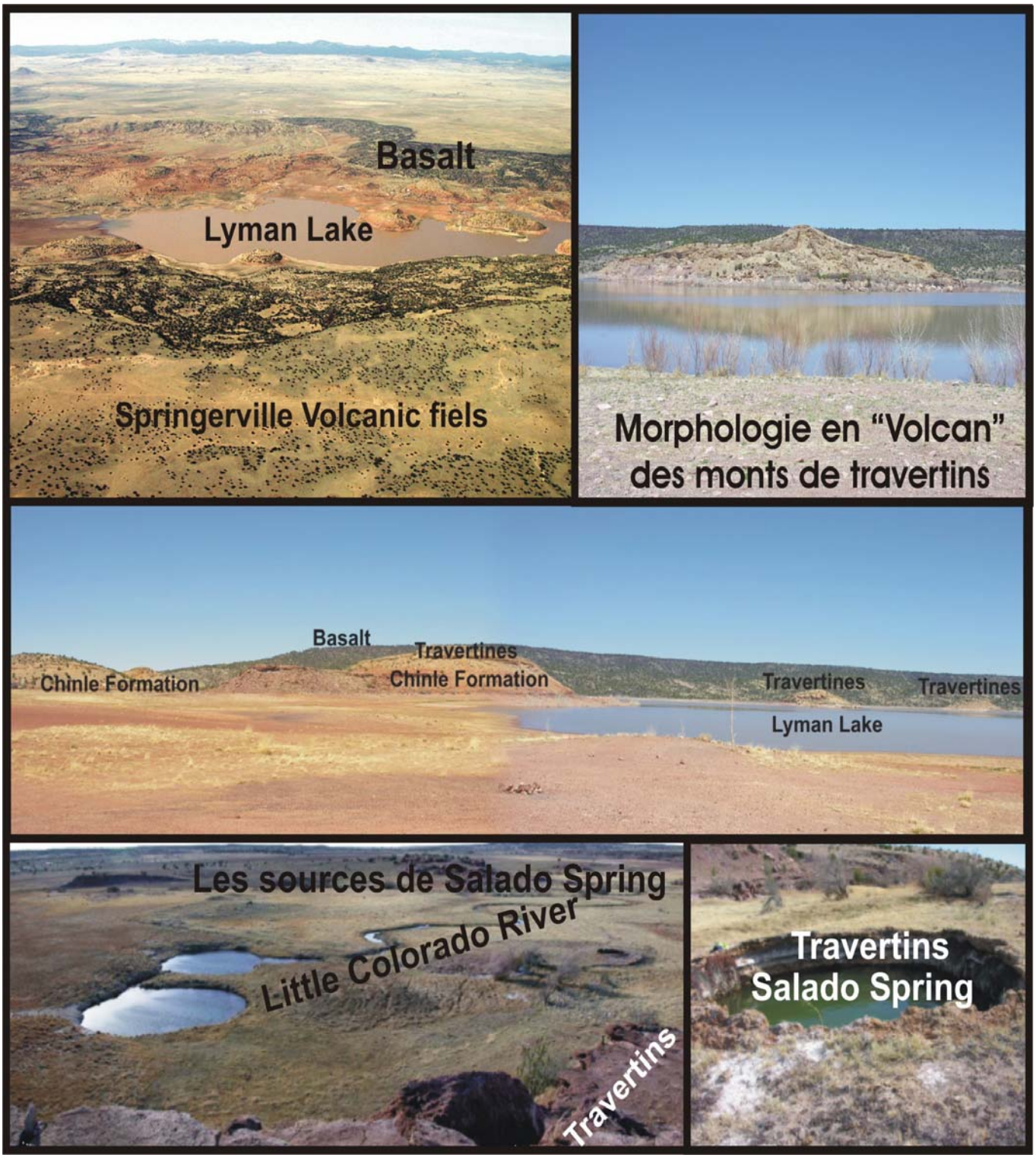


Figure 3.62: *Lyman Lake et Salado Spring.*

✓ Eléments de datation

Les premiers éléments de datation des travertins de Springerville-St Johns ont été apportés par la datation des éléments des dépôts de graviers associés à la paléo-rivière, sous-jacents aux dépôts de travertins, et par les taux d'incision. Les travertins auraient ainsi été déposés il y a 10^5 a.

Des datations récentes par le ^{14}C de certains dépôts ont été publiées par Allis et al. (2004). Les âges déterminés sont compris entre 887 ± 30 et 3524 ± 30 années, attestant que les travertins seraient plus récents que la fin de l'activité volcanique, qui s'est achevée il y a 200 000 ans.
Cependant, ces datations ne peuvent être consultées qu'à titre indicatif, car certains des échantillons prélevés par Allis et al. (2004) ont été fortement altérés et contaminés par des éléments organiques plus jeunes, ce qui fausse les datations.
Ces datations sont toutefois cohérentes avec les observations de terrain. En effet, les coulées basaltiques les plus récentes sont cimentées par des carbonates à proximité d'un contact coulées/monts de travertins.
Ces datations sont toutefois cohérentes avec les observations de terrain. En effet, les coulées basaltiques les plus récentes sont cimentées par des carbonates à proximité d'un contact coulées/monts de travertins.

D. Résultats : les gaz

Les résultats obtenus sur les gaz sont présentés ***Tables 3.19, 3.20 et 3.21.***

	CO_2	N_2	He
Springerville St Johns			
Puits 10-22	**98,87**	**1,06**	**0,07**

Table 3.19 : *Composition chimique du gaz du puits 10-22 (en %).*

	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ
Springerville St Johns		
Puits 10-22	**-1,8**	**0,15**

Table 3.20: *Composition isotopique des espèces carbonées du gaz du puits 10-22 (en ‰).*

	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{36}Ar	σ	^{84}Kr	σ	^{130}Xe	σ
Springerville St Johns										
Puits 10-22	853,77	*91,49*	0,0297	*0,0004*	0,10	*0,03*	4,20E-03	*1,52E-04*	2,46E-05	*6,19E-06*

	R/Ra	σ	$^{20}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{21}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{40}Ar/^{36}Ar$	σ
Springerville St Johns								
Puits 10-22	0,36	*0,04*	9,82	*0,05*	0,0370	*0,0007*	1653	*72*

Table 3.21: *Compositions élémentaires (en ppm) et isotopiques des gaz rares du gaz du puits 10-22.*

i. La composition chimique du gaz

Le gaz du puits 10-22 est constitué à 98,87 % de CO_2. Les autres constituants sont l'azote (1,05 %) et l'hélium (0,0734 %).
La possibilité de détecter de l'hélium au chromatographe est cohérente avec le fait que le gisement est exploité pour l'hélium. Les principaux gisements d'hélium dans le monde se trouvent en effet dans cette partie des Etats-Unis, principalement au Nouveau Mexique.
Les résultats de Gilfillan (2006), ont révélé la présence de CH_4 dans le champ, ce constituant n'a cependant pas été détecté lors de notre analyse sur GC et GC-C-IRMS.

ii. La composition isotopique en carbone du gaz

Le rapport isotopique du carbone de la seule espèce carbonée détectée, à savoir le CO_2 est de –1,80 (± 0,15) ‰. Cette valeur est compatible avec une origine mantellique et/ou crustal du CO_2.

iii. Les isotopes de l'hélium

La concentration en ^{4}He mesurée est de 854 (± 91) ppm, et est compatible avec les valeurs déjà mesurées sur ce puits par d'autres auteurs (Gilfillan, 2006 ; Gilfillan, 2008a). Le rapport isotopique R/Ra est de 0,36 (± 0,04).

- ✓ Evaluation de la contamination atmosphérique des échantillons

Le rapport $^{4}He/^{20}Ne$ (28780 (± 3108)) est largement supérieur à l'air, du fait de la forte concentration d'hélium dans cet échantillon, qui n'est donc pas contaminé par une composante atmosphérique.

✓ Calcul de la contribution d'hélium 4 mantellique

L'hélium mantellique constitue 4,27 % de l'hélium-4 total, ce qui représente 36,46 (± 5,62) ppm d'hélium-4 mantellique.

✓ Calcul de la contribution d'hélium 3 mantellique

La concentration en ^{3}He est de 4,31 (± 0,67).10^{-4} ppm. 95 % de l'hélium total est d'origine mantellique.

iv. Les isotopes du néon

La concentration en ^{20}Ne du gaz du puits 10-22 est de 0,0296 (± 0,0004) ppm.
Le rapport $^{20}Ne/^{22}Ne$ mesuré est de 9,82 (± 0,05), ce qui est très proche de la valeur atmosphérique de 9,80.
Le rapport $^{21}Ne/^{22}Ne$ est de 0,0370 (± 0,0007) et est supérieur au rapport atmosphérique de 0,0290, ce qui marque un enrichissement en ^{21}Ne nucléogénique, produit d'après les réactions de décomposition ***(6)*** et ***(7)***.
^{21}Ne mantellique constitue 9,9% du ^{21}Ne total, ^{21}Ne croûte en constituant 16,8%. Une composante en néon mantellique est donc notable.

v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon

La concentration en ^{40}Ar est de 172 (± 51) ppm. Le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ mesuré est de 1653 (± 72).
$^{40}Ar^{*}$ constitue 82,12% de l'argon-40 total, soit 141 (± 9) ppm. L'argon du gaz est donc principalement non-atmosphérique.
La concentration en ^{84}Kr est de 4,19 (± 0,15).10^{-3} ppm et celle de ^{130}Xe est de 2,46 (± 0,62).10^{-5} ppm.

E. Résultats : les travertins

Les valeurs de $\delta^{13}C(CaCO_3)$ (PDB) des travertins sont comprises entre +0,3 et + 4,0 ‰ ***(Table 3.22)***. La valeur la plus lourde a été mesurée sur un travertin fossile. Un des dépôts de la rivière actuelle présente également un $\delta^{13}C(CaCO_3)$ élevé (+3,5 ‰).
Les valeurs de $\delta^{18}O(CaCO_3)$ (SMOW) mesurées sont comprises entre +20,6 et +22,0 ‰, ***(Table 3.22)*** et aucune variation significative n'est notable entre les travertins fossiles, ceux prélevés dans les sources du Salado, ou ceux associés à la Little Colorado River.

	$\partial^{13}C$ ($CaCO_3$) ‰ (PDB)	$\partial^{18}O$ ($CaCO_3$) ‰ (SMOW)
Salado Spring, Source 1 (tuf)	1,1	22,0
Salado Spring, Source 2 (tuf)	0,3	20,6
Travertin actif, Little Colorado River	1,3	21,8
Travertin actif, Little Colorado River	3,5	21,8
Travertin fossile, Lyman Lake	4,0	21,7

Table 3.22 : *Compositions isotopiques ($\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$) des tufs et travertins prélevés au Lyman Lake et à Salado Spring.*

Un diagramme $\delta^{13}C(CaCO_3)$ versus $\delta^{18}O(CaCO_3)$ est représenté ***Figure 3.63***. Les datations disponibles sont également reportées.

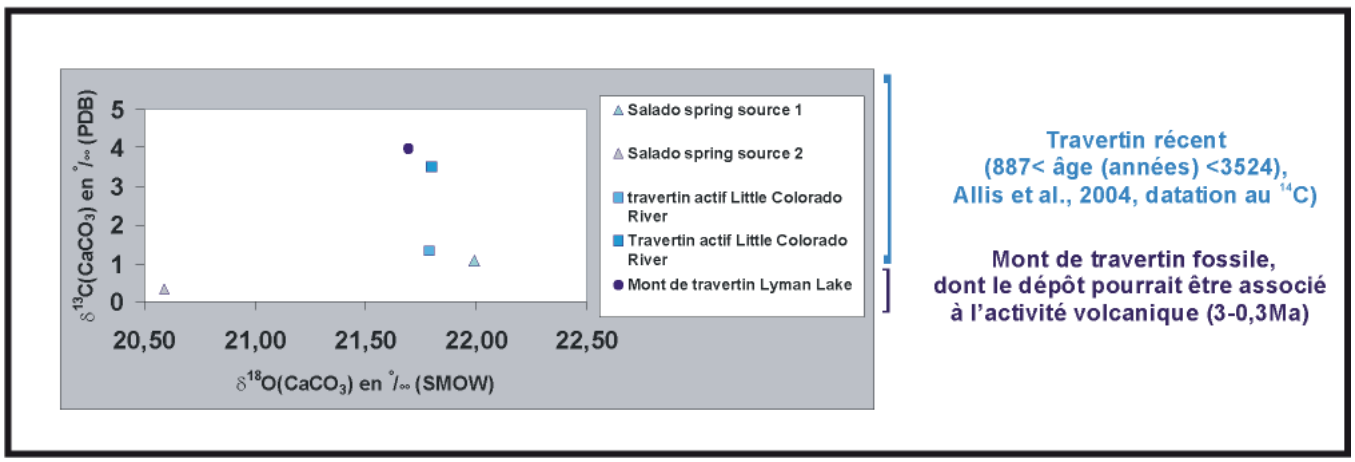


Figure 3.63: *Composition isotopique en carbone et en oxygène des travertins de Springerville-St Johns, prélevés au Lyman Lake et à Salado Spring.*

4) Les sources et geyser de Soda Spring

Les sources et le geyser de la région de Soda Spring se situent dans la vallée de la rivière Bear, entre les montagnes de Bear River et de Chesterfield. Cette zone se

trouve dans la province des Middle Rocky Mountains, à l'ouest des « Basin and Range » ***(Figure 3.64)***.

Alors que la géologie générale des « Basin and Range » est caractérisée par des contraintes en extension qui ont créé des horsts et des grabens avec des déplacements pouvant atteindre 3000 mètres, la géologie structurale de la province des Middle Rocky Mountains résulte majoritairement de contraintes compressives, à l'origine de nombreux plis et failles, associés avec l'orogenèse Sevier, du Jurassique supérieur jusqu'au début du tertiaire ***(Figures 3.64 et 3.65)***.
Certaines structures ont été affectées et réactivées par de la tectonique extensive post-orogénique, créant des structures complexes ***(Figure 3.65)***.

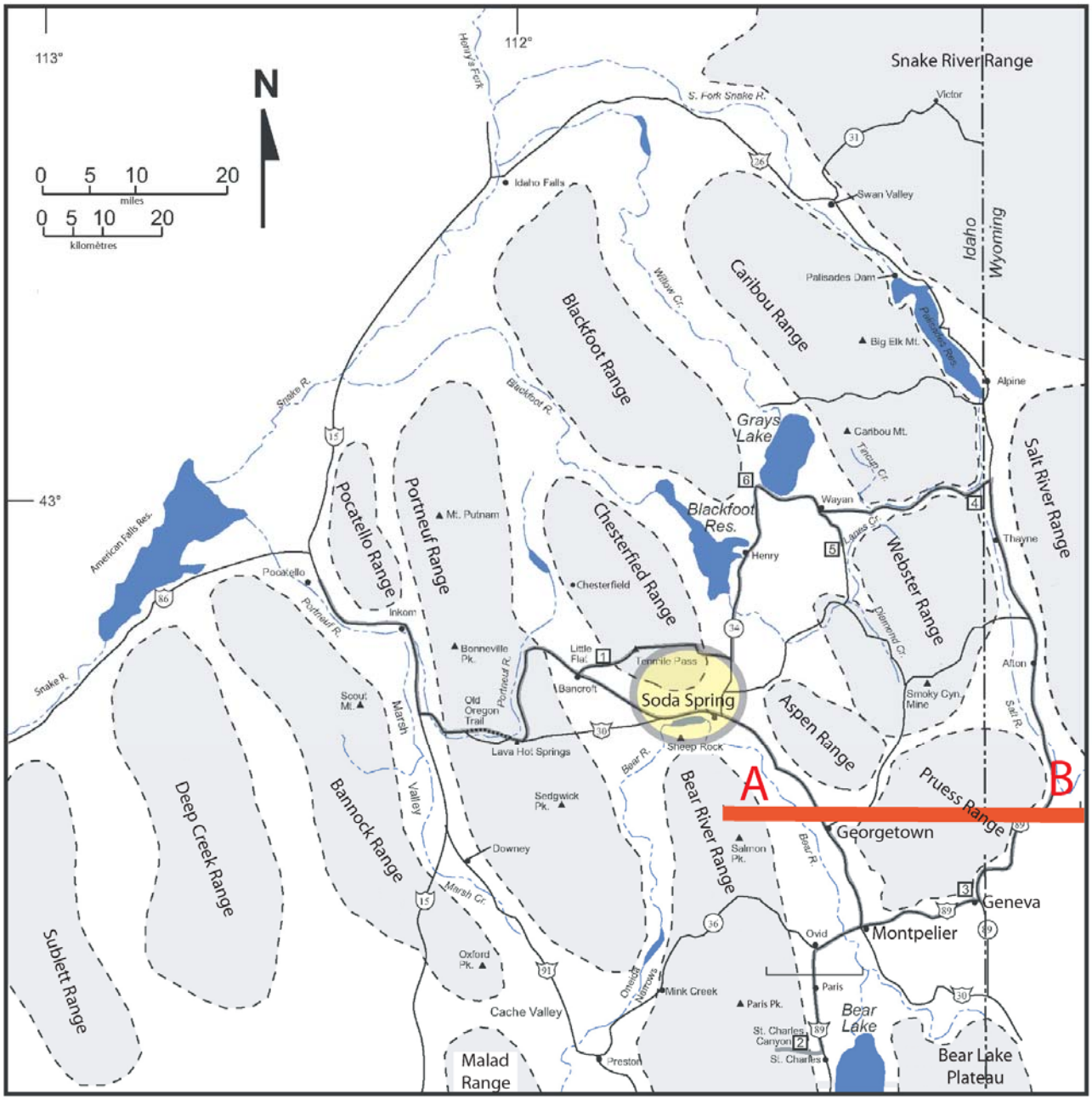


Figure 3.64: *Localisation du site de Soda Spring (Idaho) et provinces physiographiques environnantes.*
La coupe correspondant au trait rouge est présentée ***Figure 3.65*** *(Fortsch et Link, 1999).*

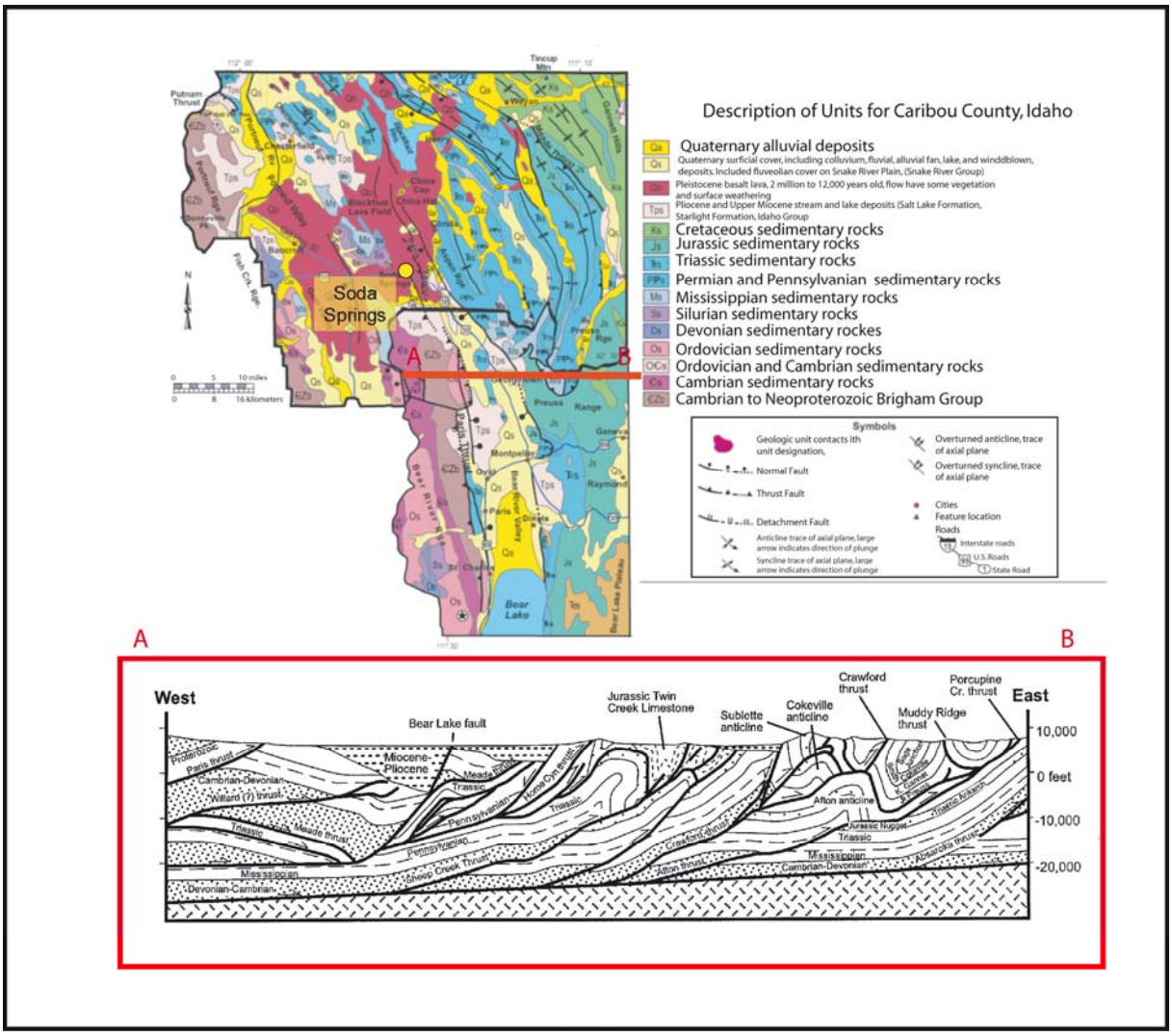


Figure 3.65: *Carte géologique de l'Idaho et exemple de coupe géologique à proximité de la ville de Montpelier (Fortsch et Link, 1999).*

A. Echantillonnage

i. Les gaz

Les sources sont localisées près de la faille chevauchante de Paris, qui sépare des roches du Bear River Range (protérozoïque supérieur et paléozoïque inférieur) et des roches plus récentes du Paléozoïque des montagnes de Preuss au nord et à l'est de la ville de Soda ***(Figures 3.64 et 3.65)***.
Les roches affleurantes sont des laves basaltiques et rhyolitiques pléistocènes (2 Ma - 12000 a), le volcanisme est donc relativement récent dans cette région. Les laves récentes reposent sur des roches carbonatées poreuses et perméables.
La zone échantillonnée est caractérisée par une intense activité géothermale, générée par le fort flux de chaleur et la micro-sismicité persistante de la région. La région est en effet parsemée d'épicentres de microséismes.

Les températures des évents sont chaudes (50°C) et le mécanisme qui génère l'éruption est la dépressurisation de la vapeur d'eau, au contraire des geysers froids moins classiques du bassin Paradox, dont l'éruption est contrôlée uniquement par la dépressurisation du CO_2.
Le geyser de Soda Spring a été créé par l'homme en 1937 suite au forage d'un puits de 19 mètres de profondeur dans le cadre de campagnes d'exploration géothermique. L'éruption est désormais contrôlée par une horloge et se déroule toutes les heures.
Les sources de Hooper Spring et de Octagon Spring sont des sources carbo-gazeuses chaudes qui présentent des phénomènes de bullage permanents.

ii. Les travertins

Le geyser de Soda Spring est entouré d'épais dépôts de travertins qui existaient déjà en 1840, et ont été appelés « Pyramid Spring » par l'explorateur Fremont. Les sources de Hooper Spring et d'Octagon Spring ne sont pas associées à des dépôts significatifs, mais seulement de minces croûtes calcaires.
Des formations de travertins anciens sont particulièrement impressionnantes sur le site de Formation Cave, à quelques kilomètres de Soda Spring, et sont les témoins de paléo-sources. L'eau des sources actuelles qui, à Formation Cave, sont des sources froides, daterait de 13000 ans (http://www.ohwy.com/id/f/formspgc.htm). Aucun phénomène de bullage n'a été observé dans celles-ci.

Aucun échantillon de travertin prélevé dans la région de Soda Spring n'a pu être analysé du fait d'un manque de temps et de budget.

B. Résultats : les gaz

Les résultats obtenus sur les gaz sont présentés ***Tables 3.23, 3.24 et 3.25***.

	CH_4	CO_2	O_2	N_2	H_2O
Soda Spring					
Soda Spring (geyser)	0,03	77,21	4,63	17,59	0,53
Hooper Spring	0,13	72,79	0,43	25,82	0,83
Octagon Spring	-	99,20	-	0,24	0,55

Table 3.23 : *Compositions chimiques des gaz des évents de Soda Spring (en %).*

	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ
Soda Spring		
Soda Spring (geyser)	-0,50	0,15
Hooper Spring	-1,91	0,15
Octagon Spring	-1,83	0,15

Table 3.24: *Compositions isotopiques des espèces carbonées des gaz des évents de Soda Spring (en ‰).*

	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{36}Ar	σ	^{84}Kr	σ	^{130}Xe	σ
Soda Spring										
Soda Spring (geyser)	4,95	*0,49*	0,029	*0,003*	0,14	*0,02*	5,97E-03	*5,97E-04*	3,46E-05	*3,46E-06*
Hooper Spring	50,62	*5,06*	2,96	*0,30*	9,86	*0,84*	2,85E-01	*2,85E-02*	1,80E-03	*1,80E-04*
Octagon Spring	3,32	*0,33*	0,38	*0,04*	0,27	*0,03*	8,68E-03	*8,68E-04*	5,05E-05	*5,05E-06*

	R/Ra	σ	$^{20}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{21}Ne/^{22}Ne$	σ	$^{40}Ar/^{36}Ar$	σ
Soda Spring								
Soda Spring (geyser)	2,18	0,20	9,68	0,04	0,0285	0,0002	309	4
Hooper Spring	2,12	0,08	9,80	0,02	0,0288	0,0001	296	4
Octagon Spring	1,39	0,44	9,88	0,03	0,0290	0,0002	296	4

Table 3.25: *Compositions élémentaires (en ppm) et isotopiques des gaz rares des gaz des évents de Soda Spring.*

i. La composition chimique du gaz

Les teneurs en CO_2 des évents de Soda Spring sont très variables d'un évent à l'autre; elles sont comprises entre 72,8 et 99,2% ***(Figure 3.66)***.

Une partie de ces variations est sans doute liée à une contamination atmosphérique des échantillons, car de l'oxygène a été détecté dans les tubes lors de l'analyse chromatographique.
Connaissant les proportions d'azote et d'oxygène dans l'air, il est possible de calculer le pourcentage en azote atmosphérique et non atmosphérique, et ainsi de corriger et recalculer les compositions chimiques du gaz.

Par exemple, dans le cas du tube de Hooper Spring, on a :

Surface du pic d'O_2 mesuré au chromatographe(Om): 720
Facteur de réponse de l'O_2: 0.850 (Fr)
Surface du pic d'oxygène normalisée: Om*Fr=Om'=612
Surface de N_2 associée à ce pic
d'O_2=Om'*78/21=2272.82=N2c
Surface N_2 mesurée: N_2m=45786
N_2 m=N_2c+N_2 non atmosphérique
N_2 non atmosphérique=N_2m-N_2c=45786-2272.82=43513

Ainsi, la contamination atmosphérique de ce tube est de l'ordre de 5%. Il subsiste ainsi une forte quantité d'azote non atmosphérique dans l'échantillon. En retirant les contributions en azote atmosphérique et en oxygène (et en CO_2 atmosphérique), une composition du gaz sans composante atmosphérique peut être à nouveau déterminée.

Les teneurs en CO_2 recalculées des échantillons de Hooper Spring et de Soda Spring sont respectivement de 73,4% et 94.4%.

Il est à noter que la contamination du tube de Soda Spring est sans doute liée à l'entrée d'air dans des tubes de pressions inférieures à celle de l'atmosphère, suite à l'ouverture préalable de ces derniers pour les analyses précédentes.
En effet, les analyses de gaz rares effectuées préalablement à l'analyse chromatographique ne montrent pas de signes de contamination pour le tube prélevé à Soda Spring. Ce n'est pas le cas pour l'échantillon de Hooper Spring, qui présente des signes de contamination atmosphérique détectée grâce aux gaz rares.
Ceci pourrait être également lié à la présence de fuites au niveau de la boucle d'injection du chromatographe.

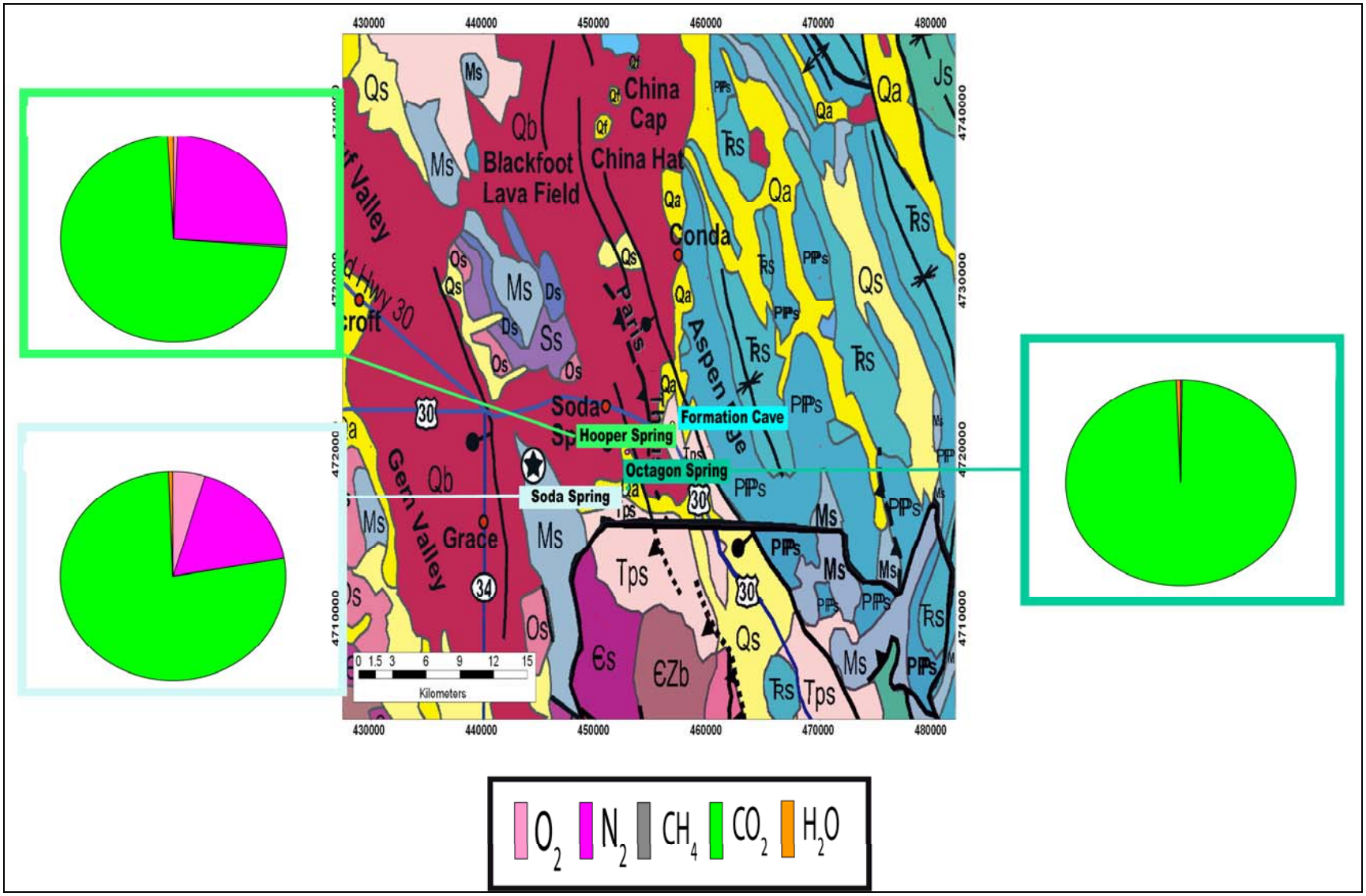


Figure 3.66: *Composition chimique du gaz des évents de la région de Soda Spring.*

ii. La composition isotopique en carbone du gaz

Les compositions isotopiques des évents varient entre –1,91 (± 0,15) ‰ et -0,5 (± 0,15) ‰. Il est à noter que la composition isotopique la plus lourde, mesurée dans l'échantillon prélevé à Soda Spring, est particulièrement proche de la composition isotopique des carbonates marins.

iii. Les isotopes de l'hélium

De même, les concentrations en hélium mesurées dans les gaz sont très variables et se répartissent de concentrations inférieures à celle de l'air (de 3,32 (± 0,33) et 4,95 (± 0,49) ppm, respectivement pour les évents de Octagon Spring et le geyser de Soda Spring) à une concentration plus riche en ^{4}He (50,62 (± 5,06) ppm pour l'évent de Hooper Spring.
Les rapports isotopiques de l'hélium varient de 1,39 (± 0,44) Ra pour l'évent d'Octagon Spring à 2,18 (± 0,20) Ra pour l'échantillon prélevé à Soda Spring. L'échantillon de Hooper Spring, qui a la concentration en ^{4}He la plus élevée, a également un rapport isotopique en hélium élevé 2,12 (± 0,08) Ra. Cette source est située à proximité de la faille chevauchante de Paris.

- ✓ Evaluation de la contamination atmosphérique des échantillons

Les rapports élémentaires $^{4}He/^{20}Ne$ sont tous supérieurs à la valeur atmosphérique de 0,32 (de 8,7 (± 0,8) à 173 (± 17), ce qui traduit l'absence de contamination atmosphérique des échantillons, tout du moins au moment de l'analyse des gaz rares.
La présence d'oxygène dans les chromatographes serait donc liée à une mauvaise fermeture des vannes des tubes, ou encore à une légère fuite sur la ligne d'injection des gaz dans le chromatographe.
Toutefois, l'échantillon de Hooper Spring possède une forte teneur en néon (partie), seule la concentration en hélium-4 est donc préservée de la contamination, ce qui explique que le rapport $^{4}He/^{20}Ne$ semble préservé de la contamination.

- ✓ Calcul de la contribution d'hélium 4 mantellique

Excluant une contamination atmosphérique, les rapports $^{3}He/^{4}He$ permettent de résoudre le mélange entre les contributions mantelliques et crustales.
D'après les équations ***(31)*** et ***(32)***, l'hélium-4 mantellique constitue de 17,1% à 27,1 % de l'hélium-4 total, les échantillons de Soda Spring et d'Hopper Spring ayant une composante mantellique plus importante (respectivement de 27,1% et 26,3%).

De ce fait, les concentrations en ^{4}He radiogénique crustal ont pu être calculées. L'échantillon de Hooper Spring possède 37,3 (± 5,3) ppm d'hélium-4 radiogénique, les autres échantillons présentant des concentrations en ^{4}He radiogénique beaucoup plus faibles (de 2,7 (± 0,4) et 3,6 (± 0,5) ppm pour le gaz de Octagon Spring et de Soda Spring, respectivement).

✓ Calcul de la contribution d'hélium 3 mantellique

Les concentrations en ^{3}He sont également très variables, étant comprises entre 6,4 (± 2,2).10^{-6} ppm pour l 'échantillon prélevé à Octagon Spring et 1,5 (± 0,2).10^{-4} ppm pour l échantillon de Hooper Spring, qui a donc la teneur en composé volatil magmatique la plus élevée. L'hélium-3 constitue de 98,8 à 99,3% de l'hélium-3 total.

iv. Les isotopes du néon

Les concentrations en néon-20 varient de 0,028 (±0,003) ppm à 2,96 (±0,29) ppm.
L'échantillon de Hooper Spring a une forte concentration en néon-20, non prise en compte dans nos interprétations, en relation avec la contamination atmosphérique de ce dernier.
Les rapports $^{20}Ne/^{22}Ne$ et $^{21}Ne/^{22}Ne$ sont compris entre 9,67 (±0,04) et 9,87 (±0,03), et sont donc très proches de la valeur atmosphérique de 9,80, voire légèrement inférieurs à cette dernière.
Les rapports $^{21}Ne/^{22}Ne$ diffèrent également du rapport atmosphérique de 0.0290 et sont compris entre 0,0285 (±0,0002) et 0,0290 (±0,0002).
Tout comme c'était le cas pour les gaz de Sainte Marguerite et de Green River, les points expérimentaux ne se trouvent pas dans un triangle de mélange constitué par les pôles air/croûte/manteau. Un mélange entre ces trois pôles ne peut donc être résolu. De même, les contributions en ^{21}Ne nucléogénique sont négligeables.

v. Les isotopes de l'argon, du krypton et du xénon

Les concentrations en argon sont très variables, étant comprises entre 43,3 (±4,4) ppm et 80,6 **(±** 8,1) ppm. La forte concentration rencontrée pour l'échantillon de Hooper Spring (2917,6 (± 294,7)) reflète la contamination atmosphérique de cet échantillon.
Les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ sont très proches de la valeur atmosphérique de 295.5 (293.0 (± 4.2) à 309.1 (± 4.4). De même, les rapports $^{38}Ar/^{36}Ar$ sont non distinguables de la valeur atmosphérique de 0.188 (le rapport $^{38}Ar/^{36}Ar$ des échantillons varie entre 0.1875 (± 0.0004) et 0.1881 (± 0.0003)).
Tout comme à Green River et Sainte Marguerite, une corrélation entre les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ et $^{4}He/^{20}Ne$ est notable.
L'argon-40 radiogénique ($^{40}Ar^{*}$) constitue de 0,2 à 4,4% de l'argon-40 total, ce qui est quasiment négligeable.
La contamination atmosphérique influençant les concentrations en ^{4}He, nous ne pouvons savoir si le gaz de la source de Hooper Spring contient plus d'argon-40 radiogénique, mais pouvons toutefois supposer que cela pourrait être le cas, étant donné la forte concentration de ^{4}He radiogénique par rapport aux autres échantillons prélevés dans la région de Soda Spring.
Les concentrations en ^{84}Kr sont comprises entre 6 (± 0,6). 10^{-3} et 2,8 (±0,3).10^{-1} ppm. Celles de ^{130}Xe varient entre 3,5 (± 0,3).10^{-5} et 1,8 (±0,2).10^{-3} . Les concentrations en ^{84}Kr et ^{130}Xe les plus fortes étant celles de l'échantillon contaminé, elles ne seront pas prises en compte pour nos interprétations.

V) Interprétations

1) Origine du CO_2 (gaz)

A. Diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2

Les rapports $CO_2/^3He$ des échantillons de Green River sont tous compris dans la gamme du CO_2 de type crustal ***(Figure 3.67)***, c'est-à-dire dérivant de la décomposition thermique des carbonates ou de réactions diagénétiques, comme suggéré par Shipton et al. (2005) et Wilkinson et al. (2008). Cette origine est cohérente avec les résultats préalablement obtenus par Gilfillan (2006) et Wilkinson et al. (2008) sur les mêmes sources.

Le gaz du champ de Springerville Saint Johns se situe dans la gamme des MORB (1.10^9-1.10^{10}) définie par Marty et Jambon (1987), indiquant que le CO_2 est principalement mantellique dans ce champ. Ceci confirme en outre les résultats de Gilfillan et al. (2008a), qui, ayant échantillonné davantage de puits, observent une tendance à la perte de CO_2 mantellique par des réactions de précipitation/dissolution. Ceci est également particulièrement cohérent avec les observations géologiques, qui attestent de la présence de lentilles de CO_2 dans le socle (Moore et al., 2004). Notons ici l'analogie qui existe entre les gisements de CO_2, qu'ils soient situés en France (Montmiral) ou aux Etats-Unis, qui préservent une forte contribution en CO_2 mantellique.

L'origine du CO_2 dans les échantillons de la région de Soda Spring est plus variable.
L'échantillon de Hooper Spring, prélevé dans la région de Soda Spring, se trouve également dans la gamme des MORB, tandis ce que les gaz des évents de Soda Spring et de Octagon Spring se trouvent dans la gamme du CO_2 crustal.
Un ajout de CO_2 crustal dans le gaz des sources de Soda Spring et d'Octagon Spring expliquerait les différences entre les évents (Sherwood Lollar et al., 1997). Il est à noter que, parmi les échantillons prélevés dans la région de Soda Spring, l'échantillon de Hooper Spring est celui qui possède la plus forte concentration en ^4He. Les autres gaz seraient en quelque sorte dilués par du CO_2 crustal.

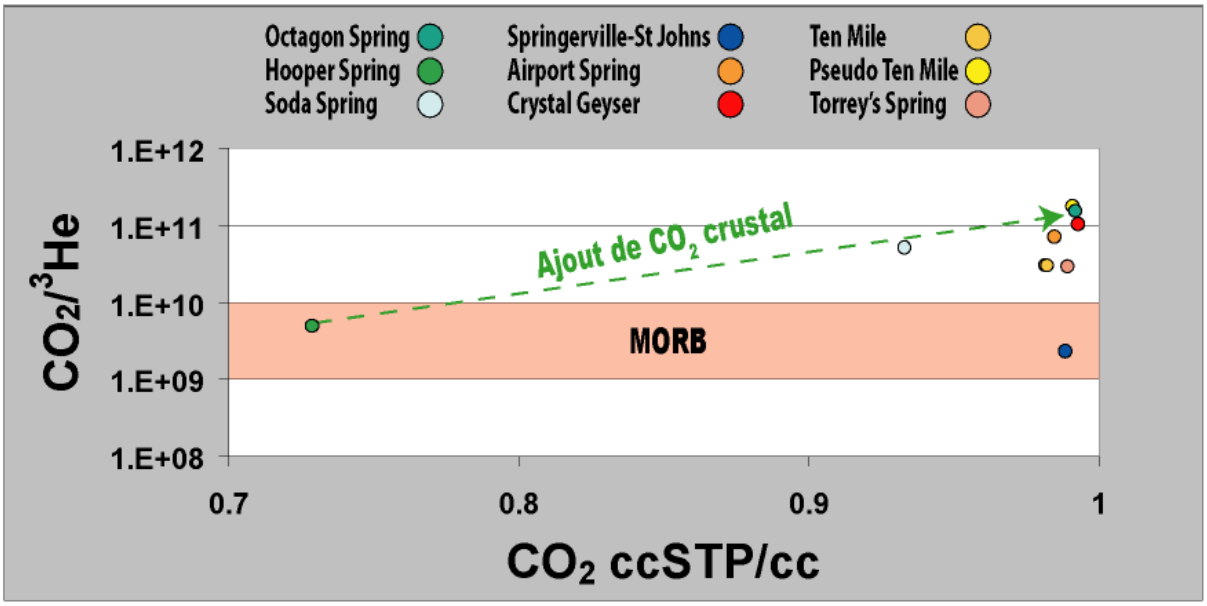


Figure 3.67: *Diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 pour les échantillons des Etats-Unis.*

B. Diagramme $CO_2/^3He$ versus $^4He/^3He$

i. Le site de Soda Spring

L'hypothèse que l'ajout de CO_2 crustal expliquerait les variations du rapport $CO_2/^3He$ sur le site de Soda Spring est confirmée par un diagramme $CO_2/^3He$ versus $^4He/^3He$. En effet, ceci entraîne une légère augmentation du rapport $^4He/^3He$ ***(Figure 3.68).***

Le gaz le plus «dilué » par du CO_2 crustal (Octagon Spring) a le rapport isotopique de l'hélium le plus crustal (rapport R le plus faible), ce qui est cohérent avec l'apport global de fluides crustaux dans les gaz échantillonnés.

Compte tenu de la présence de roches carbonatées sous jacentes aux roches basaltiques, le CO_2 peut provenir de la décomposition thermique de ces derniers, ce qui est compatible avec le fort flux de chaleur régional. Cet apport est également observable sur le $\delta^{13}C$ (CO_2), qui tend à se rapprocher de la composition isotopique de carbonates marins ($\delta^{13}C$ (CO_2)= -0,50 (± 0,15 ‰) pour l'échantillon du geyser de Soda Spring).

Ainsi, tout comme nous l'avions déjà constaté sur le site de Sainte Marguerite, bien que les contributions en hélium soient majoritairement mantelliques, le CO_2 est en revanche majoritairement crustal pour les évents de Soda Spring et Octagon Spring ***(Figure 3.67)***.

Le gaz de l'évent de Hooper Spring, pourtant situé à une dizaine de kilomètres des évents de Soda Spring et d'Octagon Spring présente quant à lui un rapport $CO_2/^3He$ de type MORB, et donc préservé de l'addition de CO_2 crustal.

Il existe donc une dichotomie entre les deux sources de Soda Spring et d'Octagon Spring et celle de Hooper Spring.

ii. Le site de Green River

Au contraire, pour les échantillons de Green River, une augmentation des rapports $CO_2/^3He$ est corrélée avec une diminution du rapport $^4He/^3He$, et donc une augmentation de l'apport de composés volatils mantelliques tel ^3He ***(Figure 3.68)***.
Cette observation, contre-intuitive et très paradoxale au premier abord, tend sans doute à montrer que l'injection de gaz mantellique (CO_2 mantellique et ^3He) permettrait d'augmenter le rapport $CO_2/^3He$ par ajout de CO_2 crustal sans doute dérivé de l'action du fluide contenant le CO_2 mantellique (par exemple, eau dans laquelle sont dissous les composés volatils mantelliques).

Par exemple, nous pouvons supposer qu'un fluide acide, riche en CO_2 mantellique dissous, peut interagir avec des roches carbonatées lors de son transport dans la croûte, cette dissolution pouvant produire du CO_2 crustal. De même, l'ascension d'un corps magmatique, peut provoquer la décomposition thermique de carbonates par métamorphisme de contact, et générer de grandes quantités de CO_2 crustal.
Les phénomènes de production de CO_2 profond (mantellique et crustal) pourraient donc ainsi être liés dans l'histoire de la genèse et de la migration des fluides du Bassin Paradox.

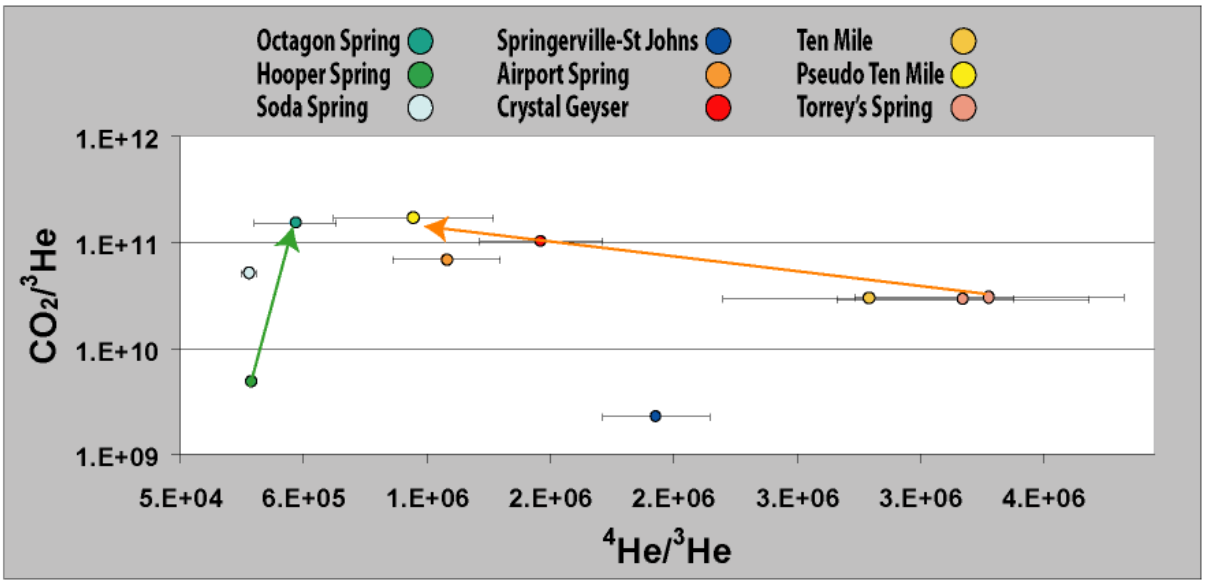


Figure 3.68: *Diagramme $CO_2/^3He$ versus $^4He/^3He$ pour les échantillons des Etats-Unis.*

De nombreux centres intrusifs étant reportés à proximité de la région de Green River ***(Figure 3.69)***, la source de CO_2 crustal serait plutôt la décomposition thermique de

carbonates, au contact d'intrusions ignées. Compte tenu du fait que seule cette source permet de générer d'importantes quantités de CO_2 crustal, nous plaidons ainsi en faveur de cette hypothèse. Ceci est compatible avec l'hypothèse de Shipton et al., (2004), mais pas avec celle de Wilkinson et al. (2008), qui suggère que le CO_2 crustal est d'origine diagénétique.

En outre, la diminution des rapports $CO_2/^3He$ corrèle avec l'augmentation des compositions isotopiques en $\delta^{13}C(CO_2)$ du gaz ***(Figure 3.70)***. Une telle corrélation est compatible avec un processus de dissolution du CO_2 gazeux dans l'eau, qui permet de fractionner également le $\delta^{13}C(CO_2)$ du gaz.

Ce fractionnement a été décrit par Vogel et al (1970) et le formalisme a été utilisé en partie par Gilfillan (2006) et Gilfillan et al. (2008b) pour décrire et quantifier les processus de perte de CO_2 par dissolution sur les champs de CO_2 du Plateau du Colorado.

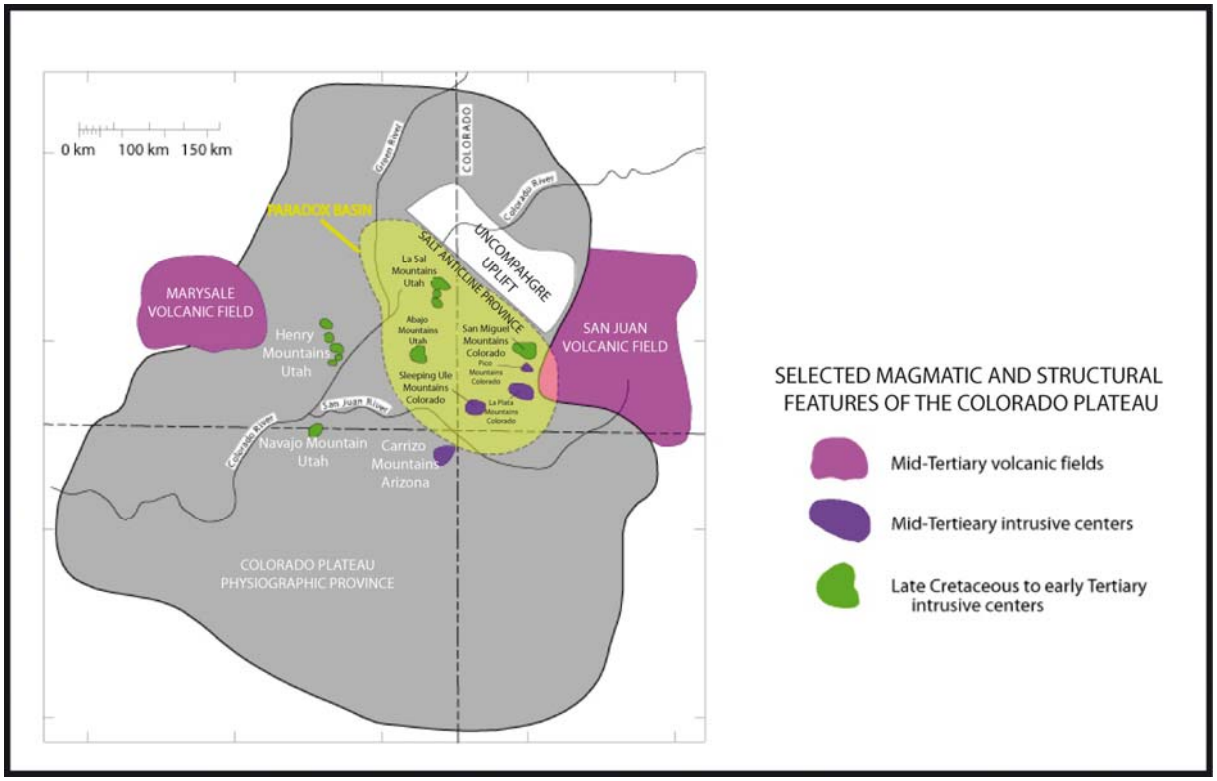


Figure 3.69: *Centres intrusifs et épisodes magmatiques ayant affecté la partie nord du Plateau du Colorado.*
(Image de J.-L. Faure, d'après Ross, 1983).

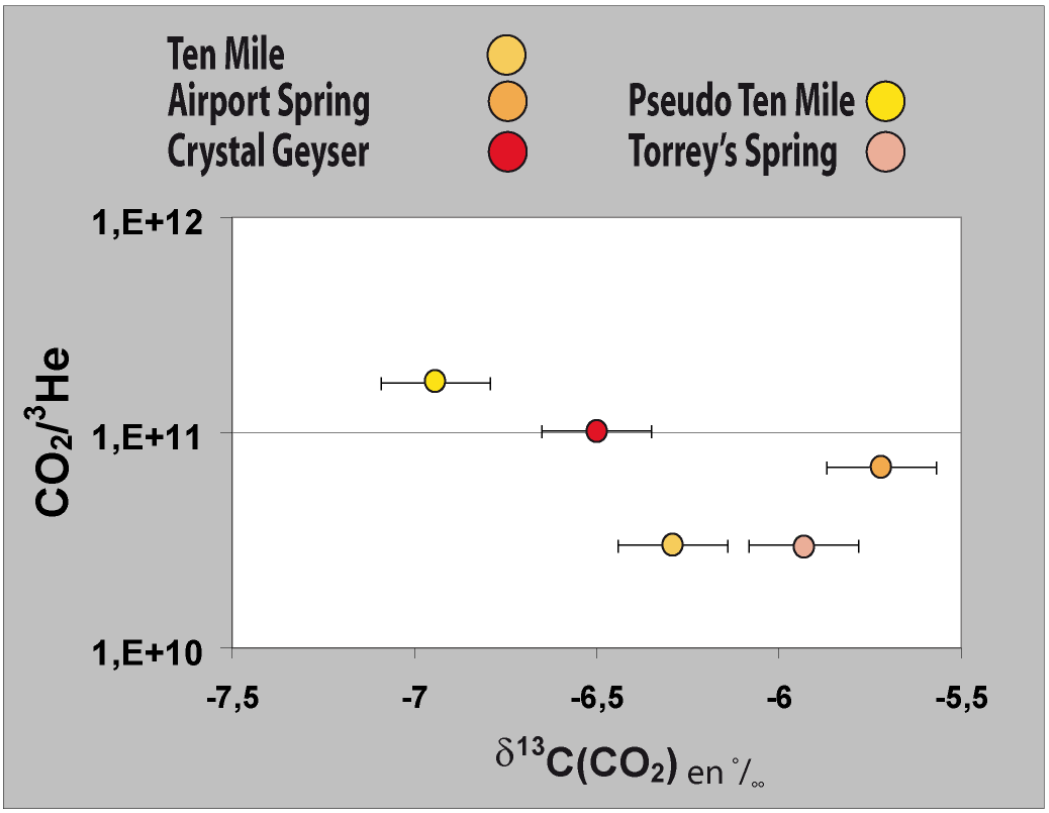


Figure 3.70: *Diagramme $CO_2/^3He$ versus $\delta^{13}C(CO_2)$ pour les échantillons de Green River.*

C. Calcul des différentes contributions de CO_2 atmosphérique, crustal et mantellique

Tout comme pour les gaz de Sainte Marguerite et de Montmiral, nous avons quantifié les différentes contributions de CO_2 mantellique, crustal et atmosphérique à l'aide d'un calcul de mélange, selon la formule de Wilkinson et al. (2008).

Les rapports $CO_2/^3He$ crustal calculés sont compris entre $2{,}60.10^{+10}$ et $1{,}28.10^{+13}$, valeurs qui sont bien dans la gamme de CO_2 crustal définie par O'Nions et Oxburgh (1988).

Le gaz du site de Springerville-St Johns a une composante en CO_2 mantellique qui est de l'ordre de 40,3% du CO_2 total. Le reste du CO_2 est majoritairement crustal (58,4%).

Pour les évents de la région de Green River, nos calculs donnent des résultats comparables à ceux précédemment publiés par Wilkinson et al. (2008), le CO_2 crustal constituant la quasi-totalité du CO_2 total (de 95,2 à 98,5%).

Ceci est également le cas pour le gaz de Soda Spring (de 91,8 à 98,6% de CO_2 crustal). Le calcul des contributions en CO_2 de l'échantillon de Hooper Spring est fortement perturbé par la contamination atmosphérique.

Si on néglige cette dernière et que l'on considère un mélange croûte+manteau, environ 50% du CO_2 de ce mélange est d'origine mantellique.

2) Les isotopes radiogéniques/nucléogéniques

A. Les concentrations des isotopes radiogéniques et nucléogéniques

Les concentrations calculées en ^{4}He radiogénique crustal, $^{40}Ar^*$ et $^{21}Ne^*$ des gaz prélevés aux Etats-Unis sont présentées ***Figure 3.71***.

Le gaz du gisement de Springerville-St Johns présente des enrichissements en $^{40}Ar^*$ et ^{4}He radiogéniques significatifs, ainsi qu'en ^{21}Ne nucléogénique ***(Figure 3.71)***.
Tout comme pour le gisement de Montmiral, la production de $^{4}He_{rad}$ et $^{40}Ar^*$ dans le gisement de Springerville-St Johns implique un certain temps de résidence du gaz dans la croûte.

Pour les évents de Soda Spring et d'Octagon Spring, les concentrations en hélium sont inférieures à l'air et l'addition d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques est absente, ce qui pourrait attester d'un temps de résidence relativement court dans la croûte ***(Figure 3.71)***.
Malgré la contamination atmosphérique de l'échantillon prélevé sur la source de Hooper, très sensible sur les concentrations et les rapports isotopiques de l'argon et du néon, la présence d'une quantité non négligeable de ^{4}He radiogénique ($^{4}He_{rad}$=37,3 (± 5,3) ppm) dans le gaz de cet évent témoigne d'une accumulation du gaz dans la croûte pendant un certain temps de résidence et/ou du transport de ces isotopes via la faille de Paris ***(Figures 3.64, 3.65 et 3.71)***.
Compte tenu de l'absence de nombreuses données géologiques disponibles sur ce site, il est délicat de poser des hypothèses quant au stockage éventuel de ce gaz dans des roches réservoirs, et de déterminer le rôle exact de la faille.
Toutefois, étant donné les signatures géochimiques du gaz de Hooper Spring, la présence de cette faille n'est sans doute pas fortuite et peut probablement conditionner l'apport des gaz rares radiogéniques mais également mantelliques, dont les concentrations augmentent dans le gaz de cette source. La faille, qui est plus précisément un chevauchement, pourrait donc être une faille profonde assurant la connexion entre la coûte et le manteau supérieur
Une grande variabilité géochimique locale est donc particulièrement remarquable sur le site de Soda Spring.

Le gaz des évents de Green River est un intermédiaire entre les sites de Springerville -St Johns et de Soda Spring, car il présente des enrichissements en $^{40}Ar^*$ et ^{4}He radiogéniques, mais pas en ^{21}Ne nucléogénique ***(Figure 3.71).***
Il est à noter que des enrichissements en ^{21}Ne nucléogénique peuvent ne pas être totalement absents, mais sont considérablement masqués par les processus de fractionnements de masse ***(Figure 3.73)***.

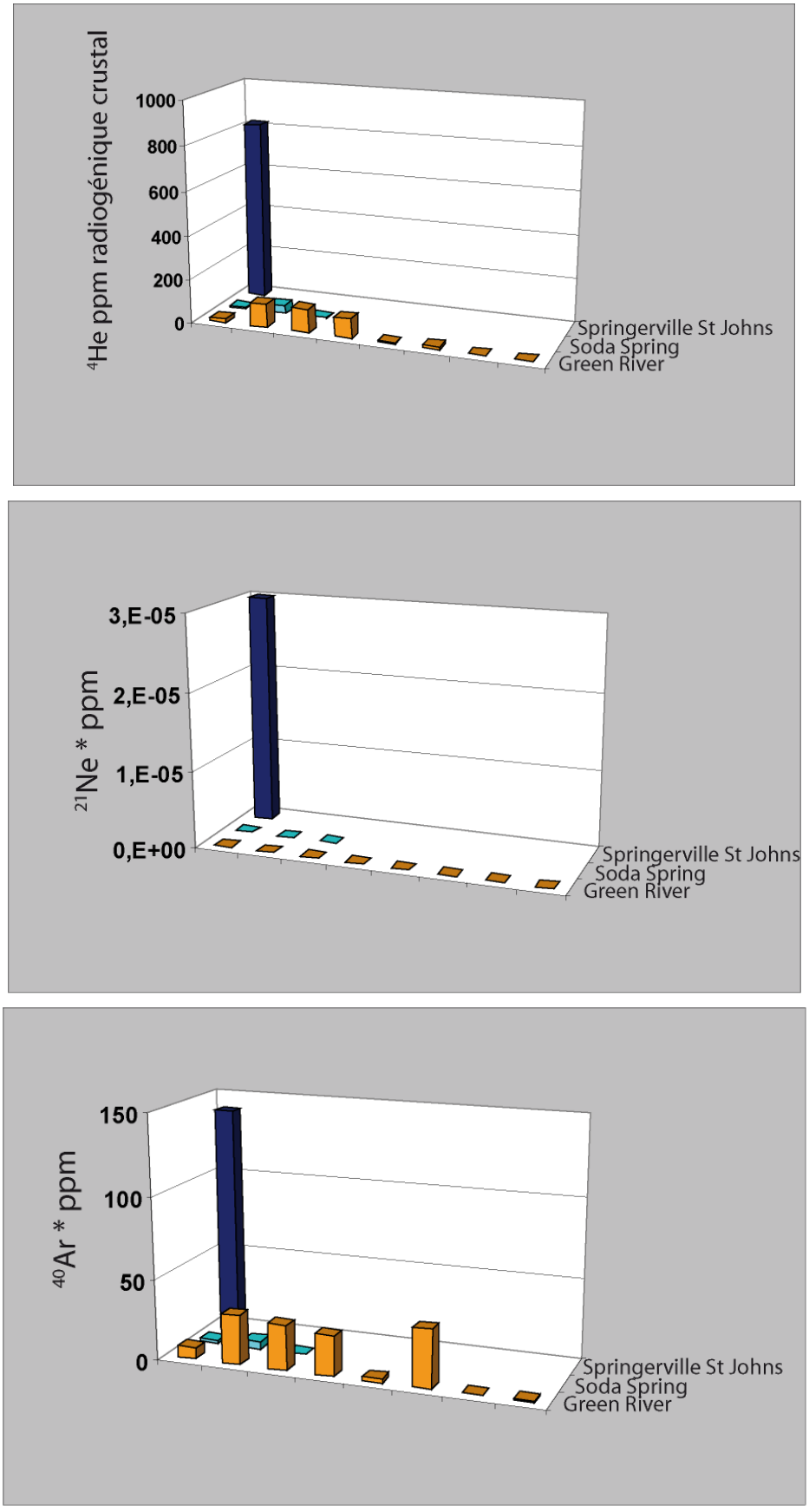


Figure 3.71: *Concentrations en ^{4}He radiogénique crustal, $^{40}Ar^{*}$ et $^{21}Ne^{*}$ des gaz prélevés aux Etats-Unis.*

Le fait que les évents de Green River se trouvent dans un bassin sédimentaire permet l'accumulation du gaz dans des réservoirs poreux et perméables, mais le gaz se serait accumulé « récemment » à l'échelle des temps géologiques. Le gaz aurait également pu acquérir des isotopes radiogéniques ou cours de sa migration, ou encore par interactions avec les eaux souterraines, généralement riches en isotopes radiogéniques.
A l'opposé, le gaz des évents de Soda Spring ne se serait pas accumulé dans de telles roches et aurait un temps de résidence faible dans la croûte.

B. Les rapports élémentaires des isotopes radiogéniques et nucléogéniques

Pour les évents de Green River, le rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ local, qui est la pente de la droite définie par les rapports $^{4}He/^{36}Ar$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$, est très proche de la valeur moyenne crustale de 4,92. Il est en effet de 3,84 ***(Figure 3.72)***.
Ces rapports élémentaires sont cohérents avec ceux mesurés par Gilfillan (2006) et Wilkinson et al. (2008) sur ces mêmes évents.

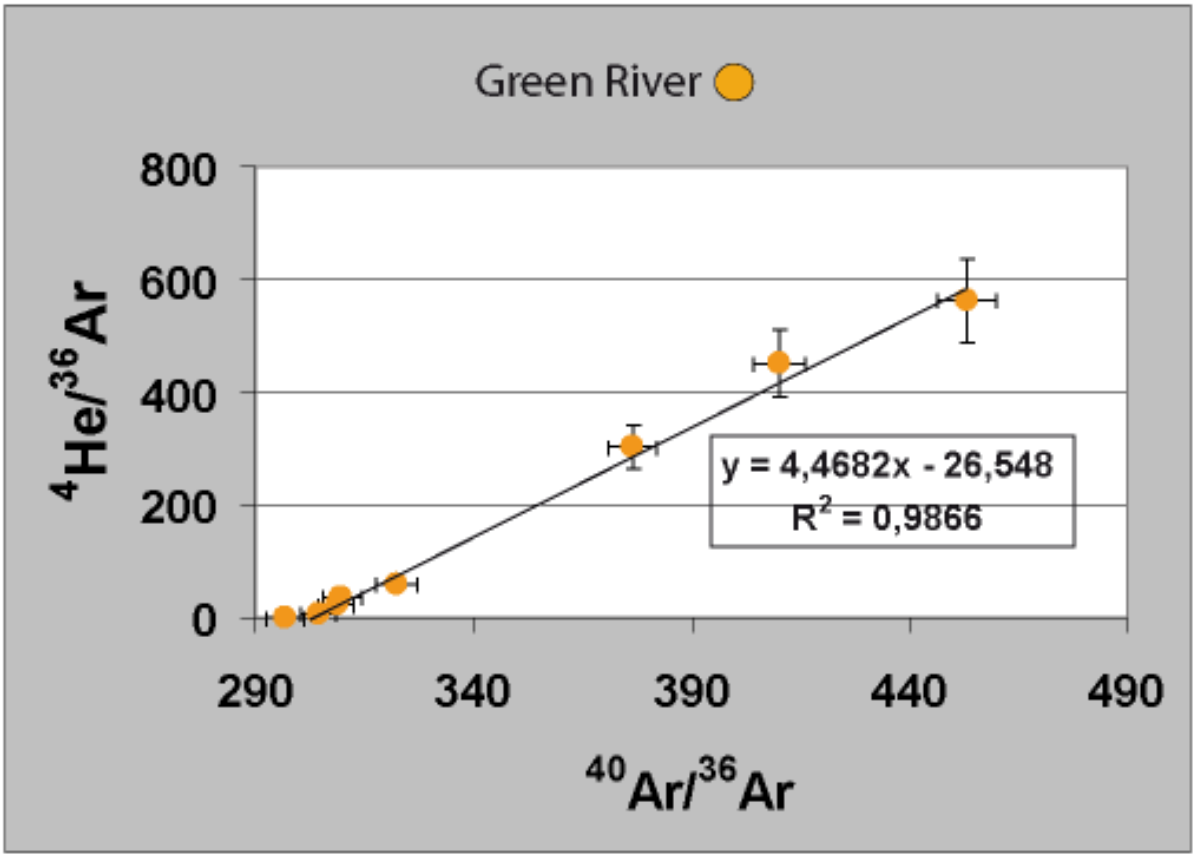


Figure 3.72: *Diagramme $^{4}He/^{36}Ar$ versus $^{40}Ar/^{36}Ar$ pour les évents de Green River.*

Le rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ du gaz de Springerville-St Johns est de 6,05 (± 2,55), ce qui est proche de la valeur moyenne crustale de 4,92, dans la barre d'erreur calculée pour cet échantillon, qui est très importante (Ballentine et al., 2002b).

Les rapports $^{21}Ne^*/^{40}Ar^*$ et $^{4}He/^{21}Ne^*$, qui sont respectivement de $2{,}12.10^{-7}$ et de $2{,}86.10^{7}$ sont similaires aux valeurs théoriques et/ou moyennes crustales. De telles valeurs sont typiques des zones tectoniques en extension (O'Nions et Oxburgh , 1988; Ballentine et al., 1991).

Pour les évents de Soda Spring, la présence d'un nombre très limité de sources ne nous permet pas de définir le rapport $^{4}He/^{40}Ar^*$ local de manière très fiable. En utilisant le diagramme $^{4}He/^{36}Ar$ versus $^{40}Ar^*/^{36}Ar$, ce rapport serait de 2,08, et serait donc très inférieur à la valeur moyenne crustale (diagramme non représenté).

Les deux sites géothermaux étudiés (Sainte Marguerite et Soda Spring) se caractérisent donc tous deux par ces rapports $^{4}He/^{40}Ar^*$ très faibles, compatibles avec ceux rencontrés dans les MORB.
Dans ces deux cas d'étude, un contact furtif avec la phase aqueuse doit sans doute être incriminé pour expliquer les très faibles concentrations en isotopes radiogéniques reportées, et expliquer la préservation d'un rapport élémentaire de type MORB.
Tout comme pour les gaz de Sainte Marguerite, les processus de fractionnement de masse affectant les isotopes du néon (***V)3)***) ne nous permettent pas de calculer les rapports $^{21}Ne^*/^{40}Ar^*$ et $^{4}He_{rad}/^{21}Ne_{rad}$ pour les sites de Green River et de Soda Spring.

La dichotomie existant entre les sites fuyards (Green River et Soda Spring) et les gisements (Springerville-St Johns) semble donc se confirmer. Au niveau de la géochimie des gaz rares, le gisement de Springerville-St Johns présente des caractéristiques de gisements bien confinés déjà observés sur le gisement de Montmiral, malgré des indices de fuites en surface (travertins, eaux chargées en CO_2 dissous). Nous discuterons la possibilité de fuites actuelles sur ce gisement paragraphe ***V)7)B)*** .
Le site de Green River présente des caractéristiques mixtes entre ces deux extrêmes (absence presque totale de production d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques ou présence de ces isotopes dans le gaz du réservoir). En effet, des composantes en isotopes radiogéniques sont notables, bien que peu importantes, et la production d'isotopes nucléogéniques est absente, ou totalement masquée par les processus de fractionnement de masse ***(Figures 3.73 et 3.74)***.
Dans les deux sites situés dans des bassins sédimentaires, et où la composante en hélium mantellique est moindre (Green River, Springerville-St Johns), les rapports $^{4}He/^{40}Ar^*$ sont compatibles avec la valeur moyenne crustale.

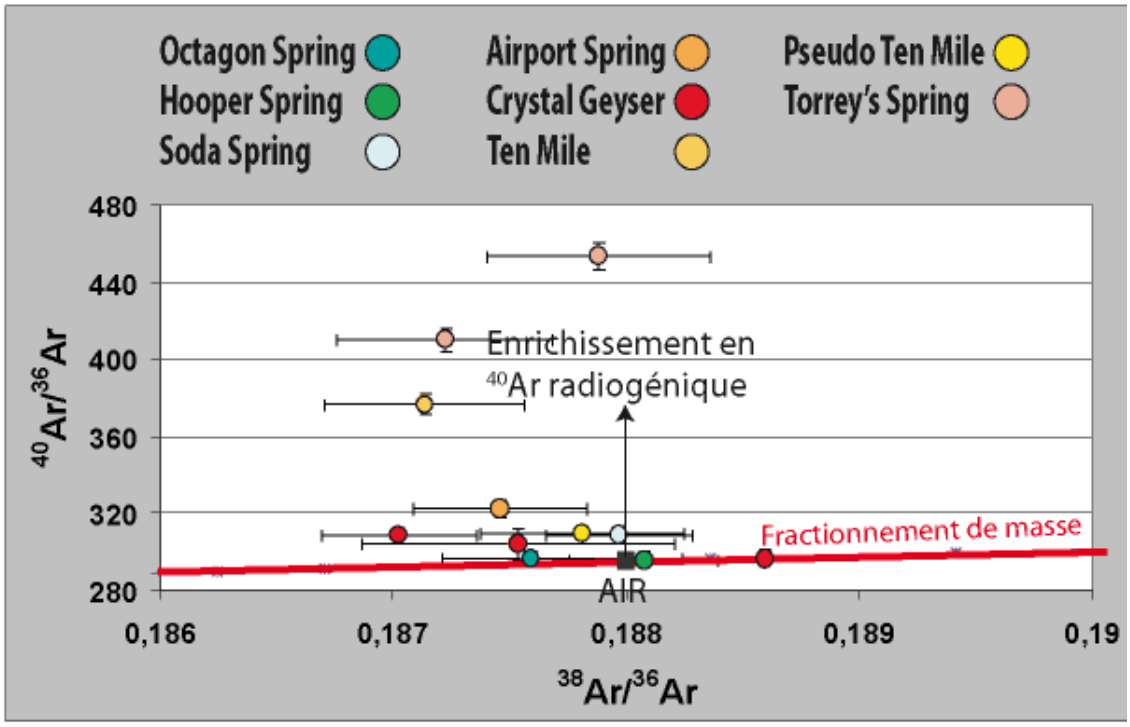
3) Le fractionnement des rapports isotopiques

Tout comme le gisement de Montmiral, le gisement de Springerville-St Johns se distingue nettement des évents, le gaz de ce gisement possédant une contribution en ^{21}Ne nucléogénique, et une absence de fractionnement isotopique des rapports isotopiques du néon ***(Figure 3.73)***.

De plus, le processus de fractionnement cinétique lié aux propriétés de diffusion des isotopes constaté sur les évents de Sainte Marguerite est également observé sur les évents de Soda Spring et de Green River. Ce fractionnement serait lié à l'exsolution du gaz de la phase eau lors de sa rapide migration vers la surface.

Les diagrammes $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$ sont représentés ***Figure 3.73***.

L'enrichissement en isotopes radiogéniques ($^{40}Ar^*$) constaté sur les évents de Green River, impliquant un certain temps de résidence du gaz dans la croûte et/ou l'acquisition de ces isotopes pendant la migration ou encore les interactions avec les eaux souterraines, masque légèrement le processus de fractionnement de masse observé.



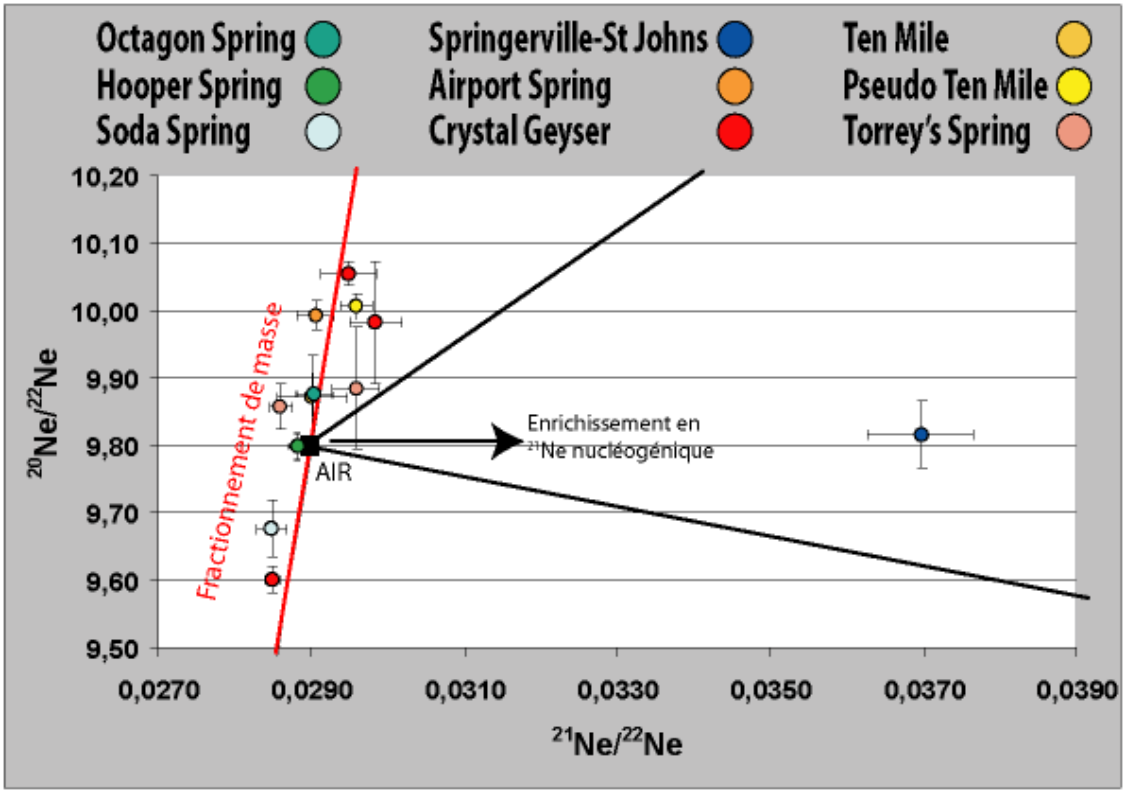


Figure 3.73: *Diagrammes $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$ et $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$ (Échantillons de Soda Spring et de Green River).*
L'échantillon de Springervile-St Johns a été représenté sur le diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$ pour montrer l'enrichissement en isotopes nucléogéniques.

Le fractionnement de masse est davantage visible sur un diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$ ***(Figure 3.74)***.

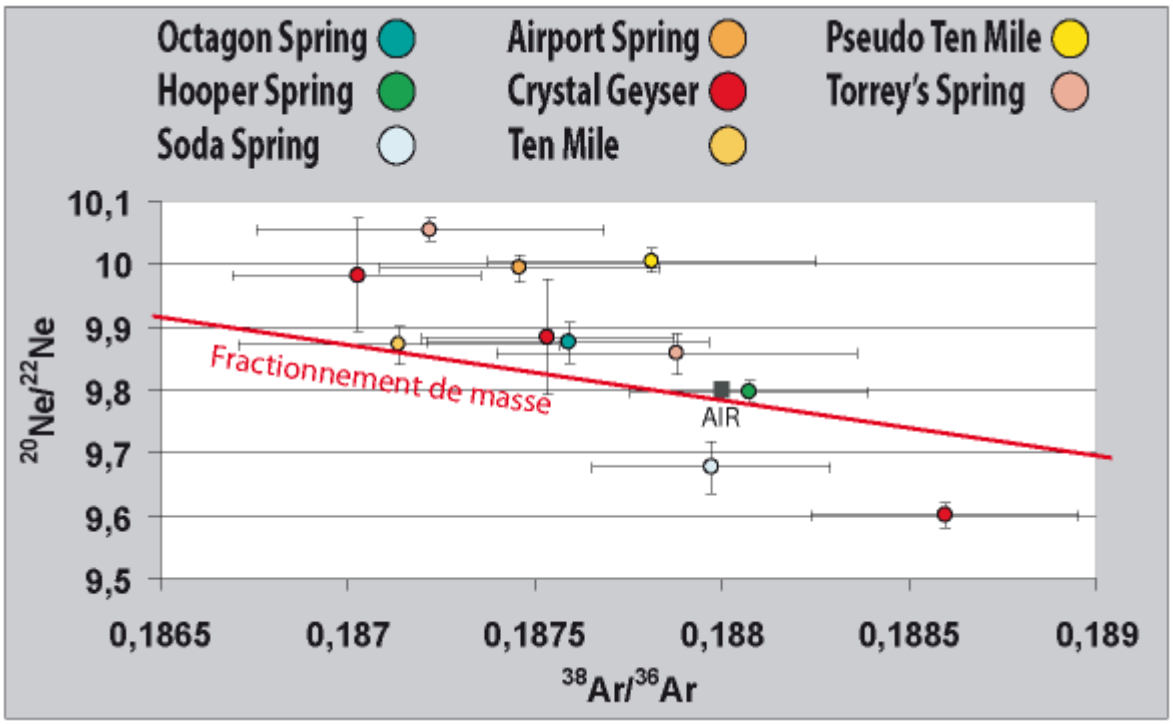


Figure 3.74: *Diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{38}Ar/^{36}Ar$ (Échantillons de Soda Spring et de Green River).*

Tout comme pour le site de Sainte Marguerite, ce fractionnement suggère une migration rapide, hors équilibre, du gaz vers la surface pour les sites de Soda Spring et de Green River.

4) Les gaz rares dérivés de l'atmosphère (^{20}Ne, ^{36}Ar, ^{84}Kr, ^{130}Xe) et le fractionnement de leurs rapports élémentaires

A. Springerville-St Johns

Le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz du gisement de Springerville-St Johns est compatible avec les valeurs de l'ASW et est de 0,29 (± 0,08) ***(Figure 3.75 et Figure 3.76)***.

Ce rapport élémentaire correspond par exemple à un contact avec une eau à 40°C, qui a une salinité de 7 moles/litre de NaCl. Les autres rapports élémentaires du gaz de ce gisement ($^{84}Kr/^{20}Ne$; $^{130}Xe/^{20}Ne$; $^{84}Kr/^{36}Ar$, $^{130}Xe/^{36}Ar$) sont également situés sur une droite de mélange AIR/ASW, attestant du contrôle de ces rapports par des processus de solubilisation dans l'eau (diagrammes non représentés).

B. Green River et Soda Spring

Les concentrations en ^{84}Kr et ^{130}Xe corrèlent pour les évents de Soda Spring et de Green River, tout comme les concentrations de ^{130}Xe et de ^{36}Ar et de ^{84}Kr et de ^{36}Ar. Les concentrations de ^{36}Ar, ^{84}Kr et ^{130}Xe et de ^{20}Ne corrèlent également (diagrammes non représentés).

Les gaz des évents de Soda Spring et de Green River présentent des rapports élémentaires fractionnés, notamment le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ ***(Figures 3.75 et 3.76)***.

5) Le diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$: relation entre les isotopes radiogéniques et atmosphériques

A. Les évents de Green River

Sur le diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$, nous pouvons observer que les gaz des évents de Green River présentent des rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ peu fractionnés par rapport à la valeur moyenne crustale, quoi qu'étant légèrement inférieurs, ce que nous avions par ailleurs déjà signalé. Les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ sont en revanche très fractionnés par rapport aux valeurs de l'air et de l'ASW ***(Figure 3.75)***.

Ils varient en effet de 1,18 (± 0,17) à 1,85 (± 0,26). Le rapport le plus fractionné a été mesuré sur la source du Pseudo Ten Mile. Nous n'avons pas ici donné la valeur de l'échantillon contaminé (Crystal Geyser), qui présente un rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ atmosphérique.
Les rapports $^{84}Kr/^{36}Ar$ sont compris entre 0,0201 (± 0,0028) et 0,0345 (± 0,0049) Ces gammes de valeurs sont données en excluant l'échantillon contaminé par l'air.
Ces rapports sont compris entre la valeur de l'air (0,020) et celle d'une ASW (par exemple, une ASW à 10°C pour une eau douce et sans excès d'air est de 0,0396). Le diagramme $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ est représenté ***Figure 3.76***.

Ces constatations sont radicalement différentes de celles effectuées sur les évents de cette région par Gilfillan (2006) et Wilkinson et al. (2008), qui observent une corrélation entre les rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ et $^{20}Ne/^{36}Ar$.
Ces auteurs montrent ainsi que le fractionnement des rapports élémentaires est contrôlé par le contact du gaz avec les eaux souterraines. Les isotopes atmosphériques et radiogéniques auraient donc été pré-mélangés avant de subir le processus de fractionnement. Les deux rapports élémentaires auraient donc été affectés de manière similaire par ce dernier (Ballentine et al., 1991).

Une corrélation entre les rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ et $^{84}Kr/^{36}Ar$ a également été observé par ces auteurs.

Les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ varient dans cette étude de 0.03 à 1.05 et les rapports $^{84}Kr/^{36}Ar$ de 0.0046 à 0.0711. Seuls les rapports mesurés sur l'évent de Ten Mile présentent des rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ comparables (1,05 pour Gilfillan (2006) et 1,28 (± 0,18) pour notre étude).
A première vue, il est difficile de comprendre que de telles variations puissent être observées. Une variation des rapports élémentaires au cours d'une échelle de temps très courte (entre les deux échantillonnages des deux études, c'est-à-dire entre 2004 et 2007), ou encore une méthode d'échantillonnage différente ne suffisent pas à expliquer de telles variations, qui peuvent impliquer une interprétation radicalement différente.
Les méthodes analytiques utilisées sont également comparables, car dans les deux cas les processus de double ionisation pouvant affecter la mesure de la concentration en ^{20}Ne ont été pris en compte et les différents gaz rares sont séparés par un piège cryogénique. Nous ne pouvons donc que proposer une interprétation de notre jeu de données, et non de l'ensemble des données obtenues sur la région.

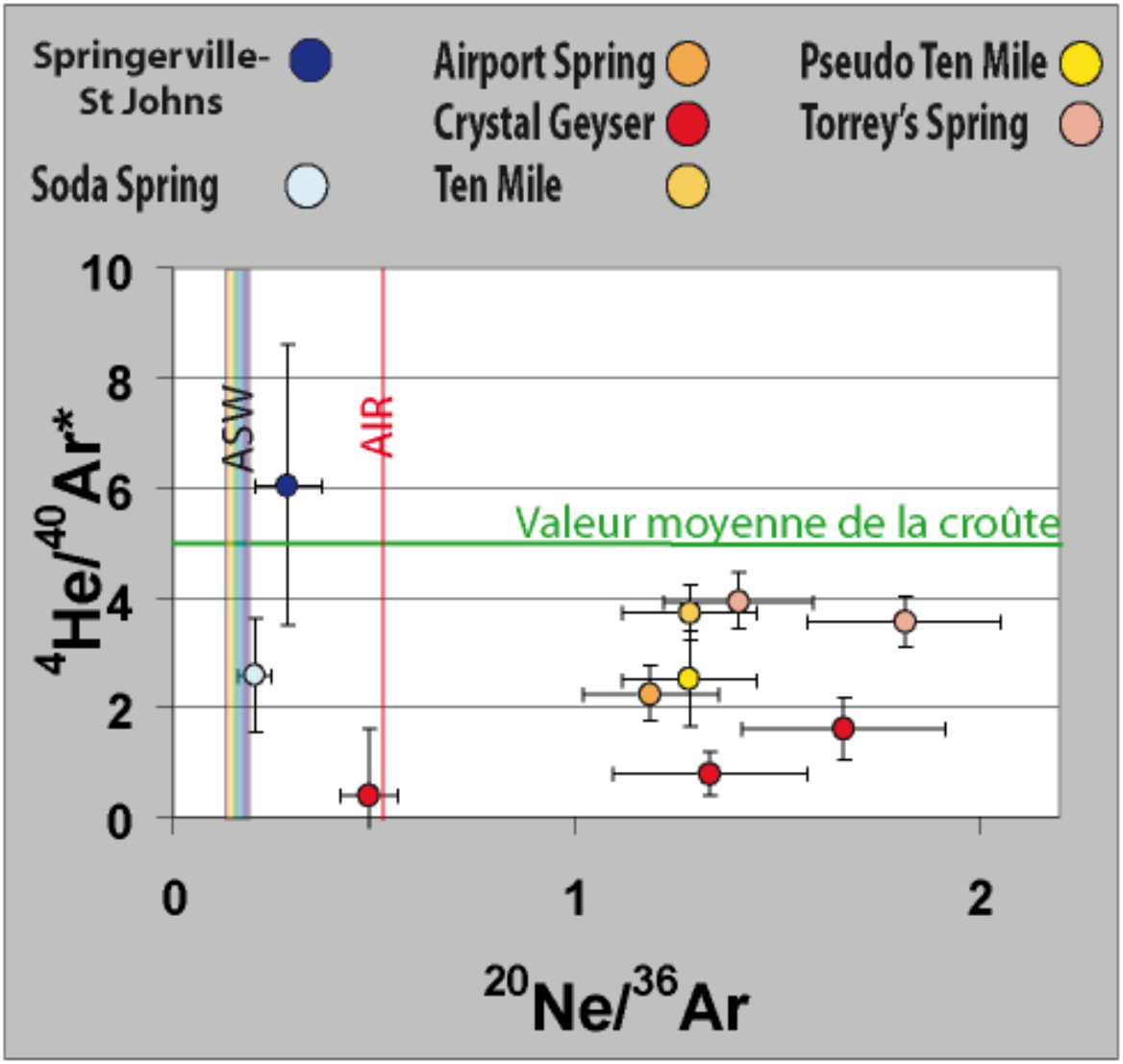


Figure 3.75: *Diagramme $^4He/^{40}Ar^*$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$.*

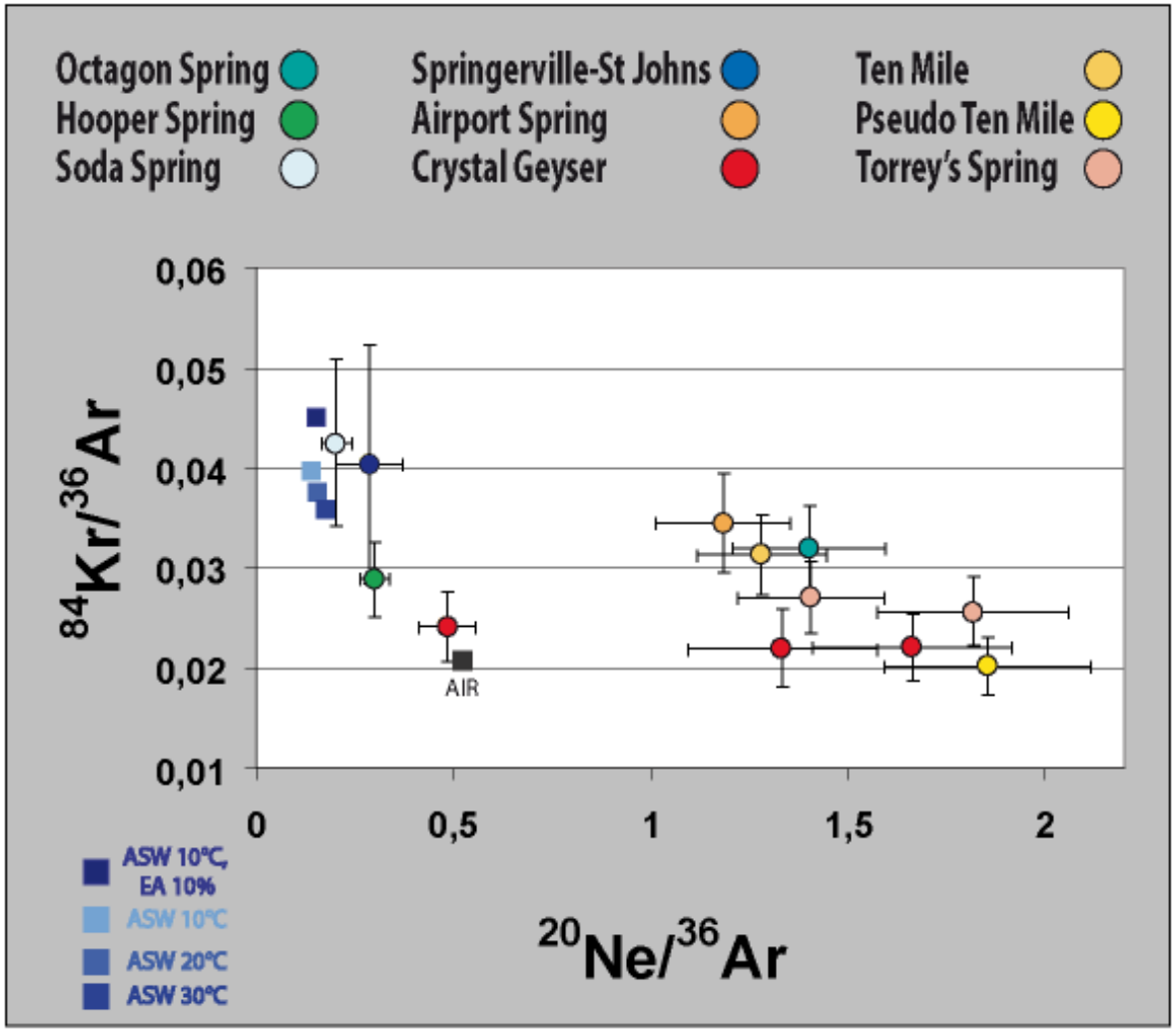


Figure 3.76: *Diagramme $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$.*

i. Les évents de Green River : Diffusion ou solubilisation ?

Les processus de solubilisation ou de diffusion auraient tous deux tendance à fractionner davantage le rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ que le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$, car les coefficients de diffusion et les constantes de solubilité diffèrent plus entre l'hélium et l'argon qu'entre le néon et l'argon.
Ces deux processus ne peuvent donc, à eux seuls, expliquer que les rapports élémentaires $^{20}Ne/^{36}Ar$ soient plus fractionnés que les rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^{*}$.

ii. Le diagramme $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$

Un diagramme de mélange de type $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ permet de distinguer deux droites de mélange ***(Figure 3.77)***, car l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées possèdent le même dénominateur.

Les pôles présentant les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ les plus élevés (Pseudo Ten Mile et une des sources Crystal Geyser) sont pauvres en ^{36}Ar. Le processus de fractionnement impliqué induit donc une perte en ^{36}Ar dans la phase gaz. Le gaz pourrait être ainsi considéré comme une phase résiduelle qui aurait perdu des gaz rares.

Les points expérimentaux présentant les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ les moins fractionnés sont riches en ^{36}Ar. Ces observations se rapprochent des constatations effectuées par Battani et al. (2000) sur le bassin de l'Indus au Pakistan.

Dans les mécanismes d'équilibre gaz/eau, les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ les plus fractionnés sont associés aux plus fortes concentrations en ^{36}Ar dans la phase gaz, notamment lorsque les rapports de volume gaz/eau sont faibles. Tout comme dans Battani et al. (2000), ceci n'est ici pas le cas.

Un diagramme $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ ***(Figure 3.78)*** nous montre également que les échantillons les plus fractionnés ne sont pas associés avec les compositions les plus radiogéniques (cas des échantillons d'une des sources du Crystal Geyser et de Pseudo Ten Mile). Pour les gaz des autres évents, l'augmentation des rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ est corrélée avec l'augmentation du rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$, ce qui montre leur plus grande sensibilité à l'addition d'isotopes radiogéniques, du fait de leur appauvrissement en gaz rares.

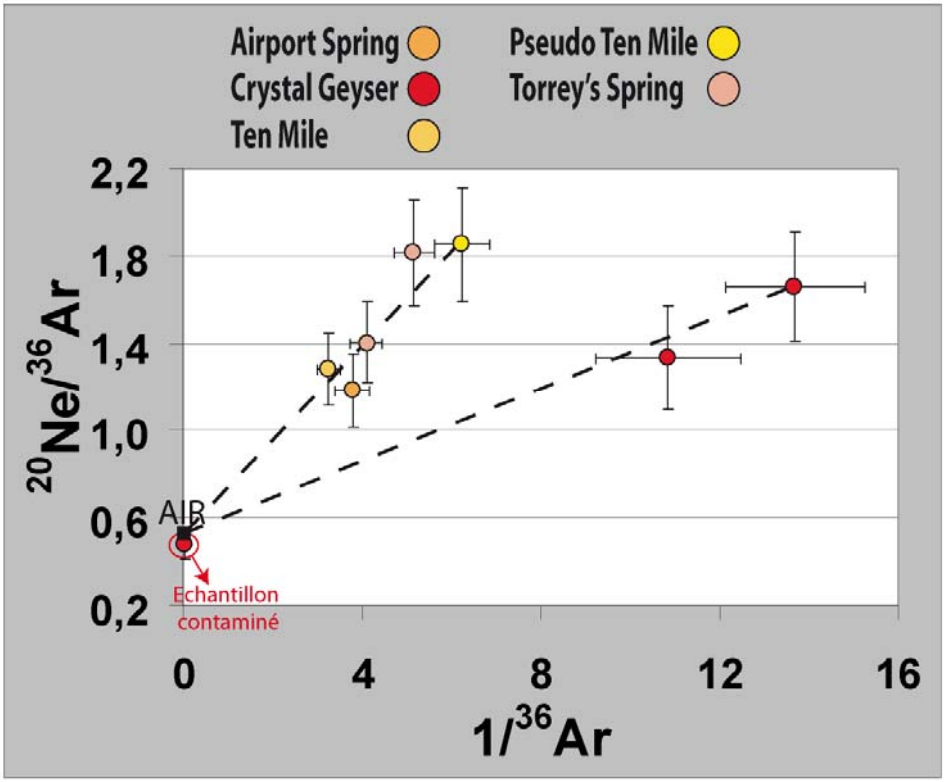


Figure 3.77: *Diagramme $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$. Les échantillons de Green River ont été représentés.*

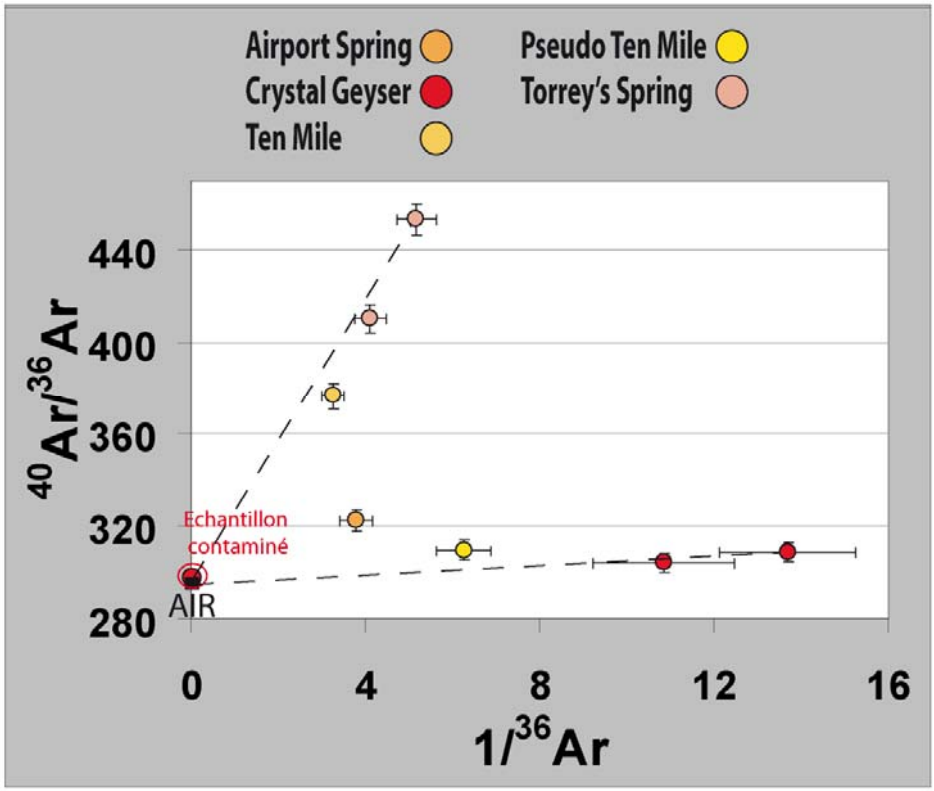


Figure 3.78: *Diagramme $^{40}Ar/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$. Les échantillons de Green River ont été représentés.*

iii. Vers un modèle de double distillation?

La solubilité des gaz rares dans l'huile étant plus importante que celles des gaz rares dans l'eau, et l'huile ayant une plus grande affinité pour l'argon que pour l'hélium et le néon, la diminution des concentrations en ^{36}Ar dans les gaz les plus fractionnés pourrait être attribuée à un contact avec de l'huile (Battani et al., 2000).

Cette hypothèse est confortée par le fait qu'un suintement (« seep ») d'huile a été observé sur le terrain, à l'est des sources actives du Crystal Geyser, le long de la faille de LGW, démontrant qu'il y a un flux actif de pétrole vers la surface.

Bien qu'il ne soit pas clairement démontré que la fuite d'hydrocarbures est liée à la fuite de CO_2, les deux fluides emprunteraient le même chemin de migration (Shipton et al., 2005). Une étude complète des paléo-chemins de migration des fluides, constitués par des zones de blanchiment (« bleaching ») dans les grès rouges jurassiques, riches en oxydes de fer, permettrait de déterminer le ou les fluides à l'origine de ces blanchiments. Ces blanchiments témoignent en effet de l'action de fluides réducteurs (H_2S, hydrocarbures ou CO_2, par exemple).

En utilisant le modèle de Battani et al. (2000), nos données peuvent être explicitées par un modèle de double distillation de Rayleigh, le modèle de distillation nous permettant d'atteindre des valeurs très élevées pour le $^{20}Ne/^{36}Ar$.

- une première distillation entre de l'eau et de huile, où l'eau est la phase résiduelle, induit des rapports Ne/Ar élevés et des concentrations faibles en gaz rares dans l'eau.
- Lors de la deuxième distillation eau/gaz, où l'eau est la phase résiduelle, les rapports fractionnés de l'eau sont transférés à la phase gaz.

Pour construire un modèle géologiquement viable, nous avons choisi de partir d'une ASW présentant une certaine salinité, comme indiqué par Shipton et al. (2005) et Wilkinson et al., (2008). La salinité choisie pour le modèle est donc une moyenne des salinités reportées pour les eaux des évents de la zone de Green River, soit 17,53 g/L.

Un excès d'air de 10% nous a paru réaliste, et la température de l'eau est de 10°C. Ainsi, le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ initial est de 0,177 et le rapport $^{84}Kr/^{36}Ar$ initial est de 0,038, avec une fraction molaire en ^{36}Ar initiale de $1{,}04.10^{-9}$ mole d'argon-36/moles d'eau.
Les diagrammes $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ et $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ sont représentés ***Figure 3.79***. La modélisation d'un processus de double distillation eau/huile puis eau/gaz figure également dans ces diagrammes.
Le modèle de double distillation décrit ci-dessus permet effectivement de reproduire les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ très fractionnés et les concentrations en ^{36}Ar correspondantes.
Ceci est moins évident pour les rapports élémentaires $^{84}Kr/^{36}Ar$, ce qui s'explique sans doute par le fait qu'il est difficile de trouver des paramètres uniques (Volume de

gaz, d'eau, d'huile, températures, salinité...) qui permettent de modéliser parfaitement l'ensemble des données. Plusieurs possibilités peuvent donc exister.

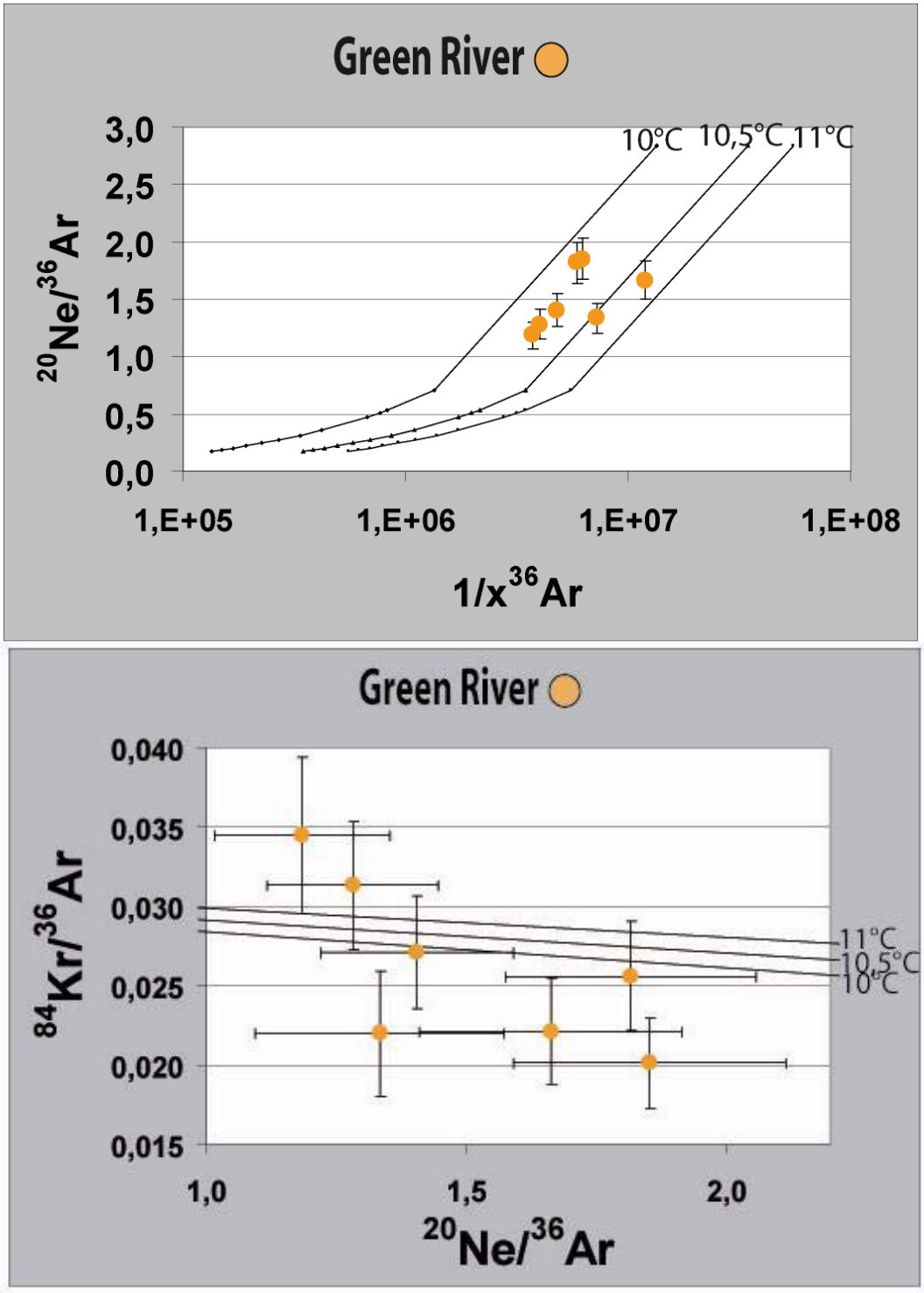


Figure 3.79 : *Diagramme $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ et $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ (échantillons de Green River). Le processus de double distillation est également représenté, pour trois températures de contact gaz/eau : 10°C, 10,5°C et 11°C, avec une température de contact eau/huile de 100°C.*

iv. Validité géologique du modèle

Les températures du contact eau/huile et du contact gaz/eau sont de 100°C, et de 10 à 11°C, respectivement, avec une température de surface de 10°C.

Un modèle réalisé avec le logiciel Génex 1D, utilisant les caractéristiques géologiques et thermiques données dans Nuccio et Condon (1996) nous confirme qu'il est possible d'atteindre la fenêtre à huile dans la zone de Green River, ce qui conforte l'hypothèse dérivée de la géochimie des gaz rares et les observations de terrain ***(Figure 3.80)***.

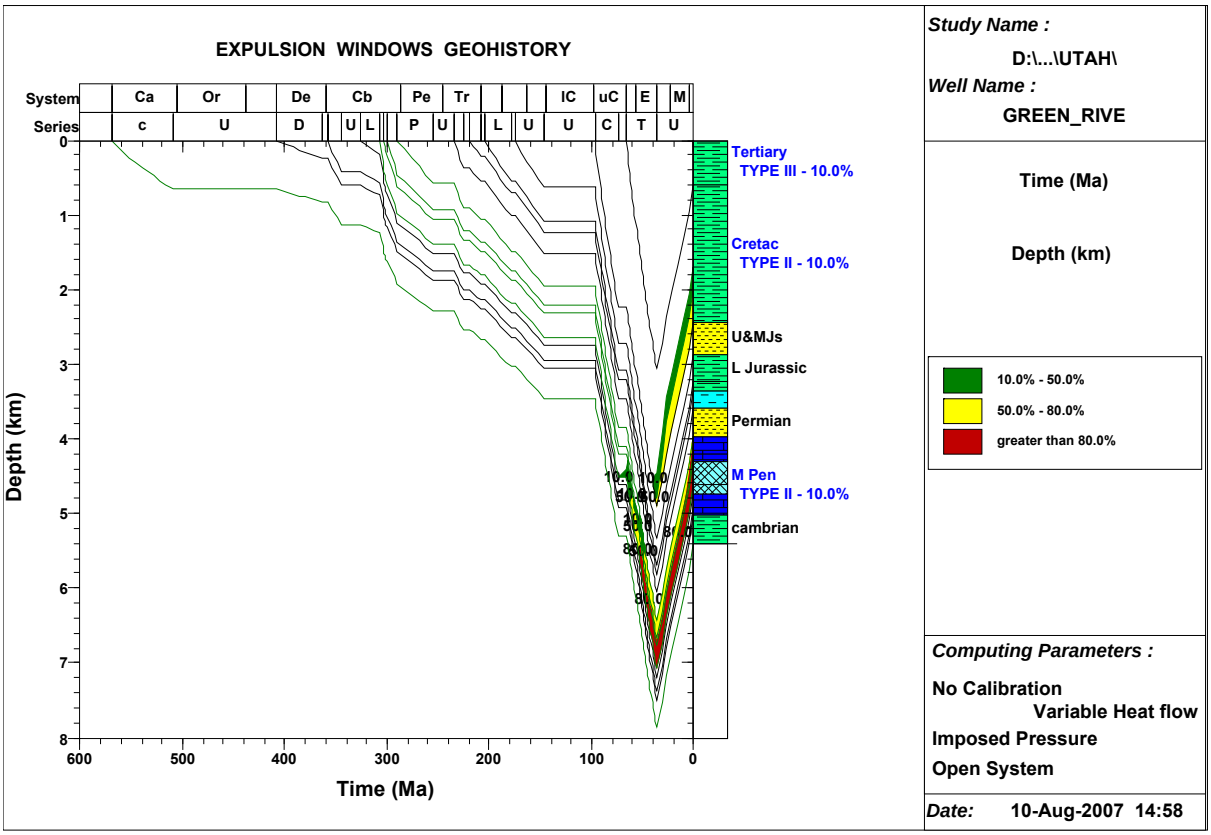


Figure 3.80: *Modèle Génex 1D de la région de Green River.*
Les porosités, perméabilités, lithologies utilisées sont décrites dans Nuccio et Condon (1996).

D'après les modélisations de Nuccio et Condon (1996), la roche mère ne serait restée que très peu de temps dans la fenêtre à huile (12 Ma). Le suintement d'huile observé traduit toutefois que les hydrocarbures ont tout de même pu être générés et persistent dans un réservoir à l'actuel.

v. Les rapports élémentaires des gaz rares, témoins d'interactions avec une huile ancienne ?

Notre mise en évidence d'interactions eau/huile/gaz pourrait constituer une étape supplémentaire dans le modèle proposé par Wilkinson et al. (2008).

Dans ce modèle, un volume limité de CO_2 magmatique est transporté en solution de l'aquifère inférieur (Paléozoïque) à l'aquifère supérieur (Navajo). La phase aqueuse incriminée est dans cette étape une saumure (100 000 ppm TDS).
Le mélange avec les eaux météoriques aurait lieu dans l'aquifère supérieur, où s'ajouterait également le CO_2 crustal, produit par des réactions diagénétiques dans l'aquifère. Le CO_2 pourrait être "stocké" à l'état gazeux.

L'interaction des eaux de l'aquifère inférieur, qui présentent une certaine salinité avec les huiles produites par les roches mères du bassin Paradox pourrait se dérouler antérieurement aux injections de CO_2.
La génération d'hydrocarbures liquides dans la zone de Green River ayant débuté il y a 85 Ma (Nuccio et Condon, 1996), la migration du CO_2 pourrait être postérieure à cet épisode. Les larges anticlinaux qui constituent les réservoirs à CO_2 s'étant formés pendant l'épisode Laramide (du Crétacé supérieur à la fin du Paléocène, c'est-à-dire de –95Ma à –56,5 Ma), la migration du CO_2 vers les réservoirs ne peut être que nécessairement Laramide ou post-Laramide, et est généralement considéré comme étant contemporaine de l'uplift, qui a débuté à l'Oligocène supérieur.
En effet, à l'instar des systèmes pétroliers, la formation du piège doit nécessairement précéder ou être contemporaine de la genèse et de la migration du fluide pour pouvoir permettre son accumulation.

Les eaux des aquifères auraient donc pu "voir" des hydrocarbures, et ce, avant la migration du CO_2, qui aurait migré par les mêmes chemins de migration. Une partie des hydrocarbures aurait pu être perdue, bien que la présence de suintement actuel indique qu'il persiste un certain flux d'hydrocarbures. La migration de l'huile est cohérente avec un modèle de distillation des abondances de gaz rares par de l'huile circulant au contact de l'eau.

Dans une seconde étape, cette eau ayant vu l'huile aurait pu migrer vers le haut, ce que suggère d'ailleurs Wilkinson et al. (2008), et se mélanger avec les eaux météoriques de l'aquifère supérieur. L'eau aurait pu ainsi transmettre sa signature distillée au CO_2, expliquant l'acquisition de rapports élémentaires de gaz rares fractionnés dans la phase gazeuse échantillonnée.

B. Les évents de Soda Spring

Sur le diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ ***(Figure 3.75)***, il n'a été possible de représenter qu'un seul point expérimental (Soda Spring), les erreurs associées aux rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ des deux autres échantillons (Hooper Spring et Octagon Spring) étant supérieures à 100% des rapports calculés.
Ce problème avait en outre déjà été signalé pour les échantillons de Sainte Marguerite, du fait que ces échantillons présentent des rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ proches de celui de l'atmosphère.
Pour le seul échantillon représenté, nous constatons que son rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ est relativement faible, étant égal à 2,59 (± 1,04), et est de type MORB, ou inférieur à la

valeur moyenne crustale de 4,92, en considérant la limite supérieure de la forte incertitude reportée pour cet échantillon.

Sur un diagramme de mélange de type $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ ***(Figure 3.76)***, on peut s'affranchir des problèmes liés aux fortes incertitudes des rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^*$ et considérer les trois évents échantillonnés sur le site de Soda Spring.

Seul l'échantillon prélevé à Octagon Spring présente un rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ fractionné par rapport à l'air et l'ASW ($^{20}Ne/^{36}Ar$=1,40 (± 0,19)). Le rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ de l'échantillon de Soda Spring est très proche de l'ASW, étant égal à 0,20 (± 0,04) (***Figure 3.75 et Figure 3.76***). L'échantillon de Hooper Spring, du fait de l'effet d'une contamination atmosphérique, est proche du pôle atmosphérique ***(Figure 3.76)***.

La situation ici est comparable à celle observée sur le site de Sainte Marguerite, ou certains gaz présentent des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques fractionnés (Octagon Spring) et ou d'autres présentent en revanche des rapports élémentaires proches de l'ASW (Soda Spring).
Le rapport $^{4}He/^{40}Ar^*$ local estimé pour le site de Soda Spring ($^{4}He/^{40}Ar^*$= 2,08) est également très proche de celui estimé pour le site de Sainte Marguerite ($^{4}He/^{40}Ar^*$=1,5), et sont tous les deux de type MORB.

Tout comme nous l'avions déjà signalé pour les gaz de Sainte Marguerite, le rapport élémentaire fractionné reporté pour l'échantillon d'Octagon Spring ne peut correspondre à un pôle de type MORB préservé du contact avec l'eau, compte tenu du rapport isotopique $^{40}Ar/^{36}Ar$ très proche de l'atmosphère mesuré pour ce gaz. Des phénomènes diffusifs pourraient donc expliquer le rapport élémentaire fractionné mesuré pour le gaz d'Octagon Spring. Le fait que les rapports élémentaires du gaz d'Octagon Spring soient très proches des rapports élémentaires de la popping rock serait donc fortuit.

Le gaz de Soda Spring conserverait uniquement un rapport élémentaire $^{4}He/^{40}Ar^*$de type MORB et prendrait un rapport élémentaire de type ASW, par contact avec la phase aqueuse lors de la migration du gaz à la surface.
Il est à noter que la température de contact entre le gaz et l'eau peut être déterminée ***(Figure 3.81)*** et est de l'ordre de 30°C à 40°C, ce qui est compatible avec l'hydrothermalisme régional.

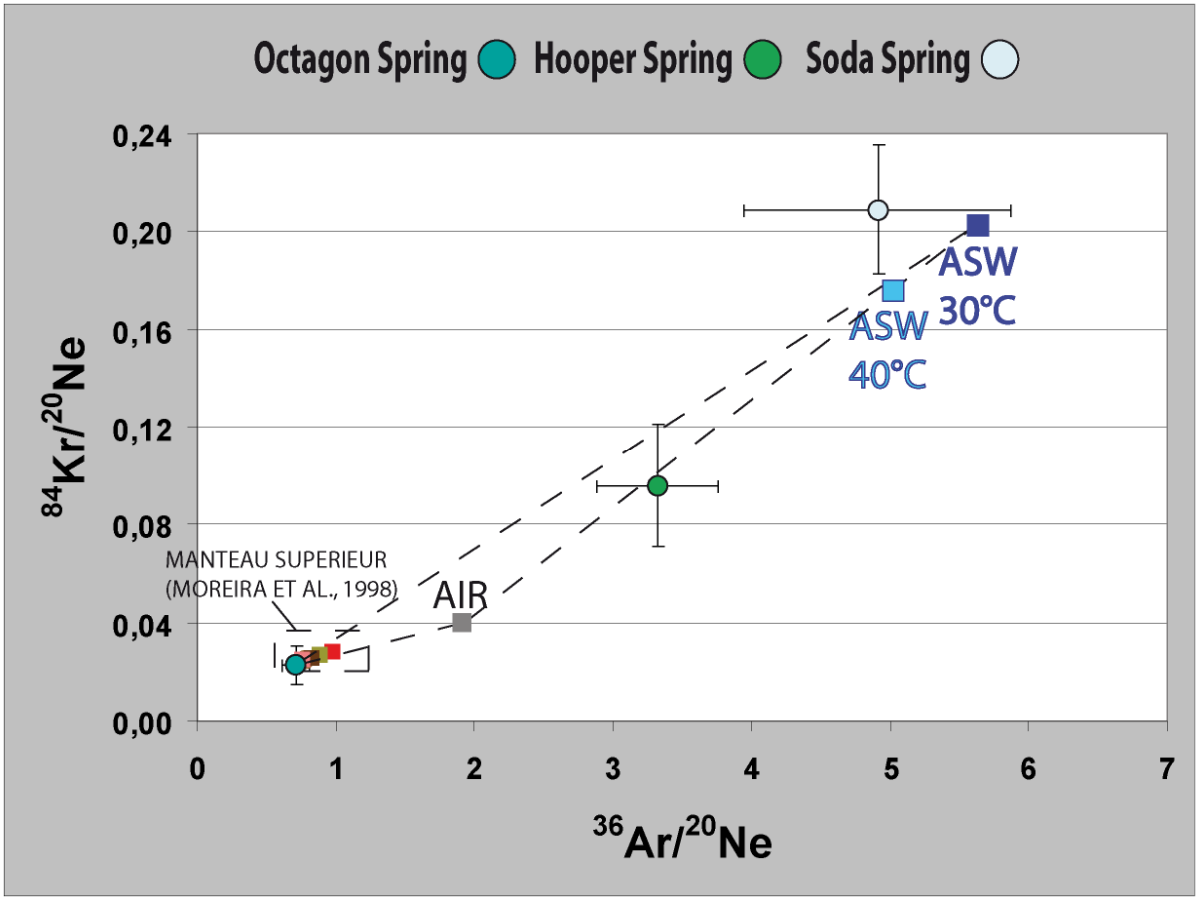


Figure 3.81: *Diagramme $^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$ pour les échantillons de Soda Spring. Les rapports élémentaires de l'ASW à 30°C et 40°C pour une eau douce sont également reportés, ainsi que le pôle atmosphérique et les rapports élémentaires du manteau supérieur (Moreira et al., 1998).*

6) Relation entre l'azote et hélium

A l'exception de l'échantillon prélevé à Airport Spring, une corrélation entre les concentrations de N_2 et $^4He_{rad}$ et également entre N_2 et $^{40}Ar^*$ est notable ***(Figure 3.82)***. Elle indique que l'azote, dont l'origine est souvent difficile à déterminer, est associé avec les gaz rares radiogéniques et aurait probablement une origine crustale.

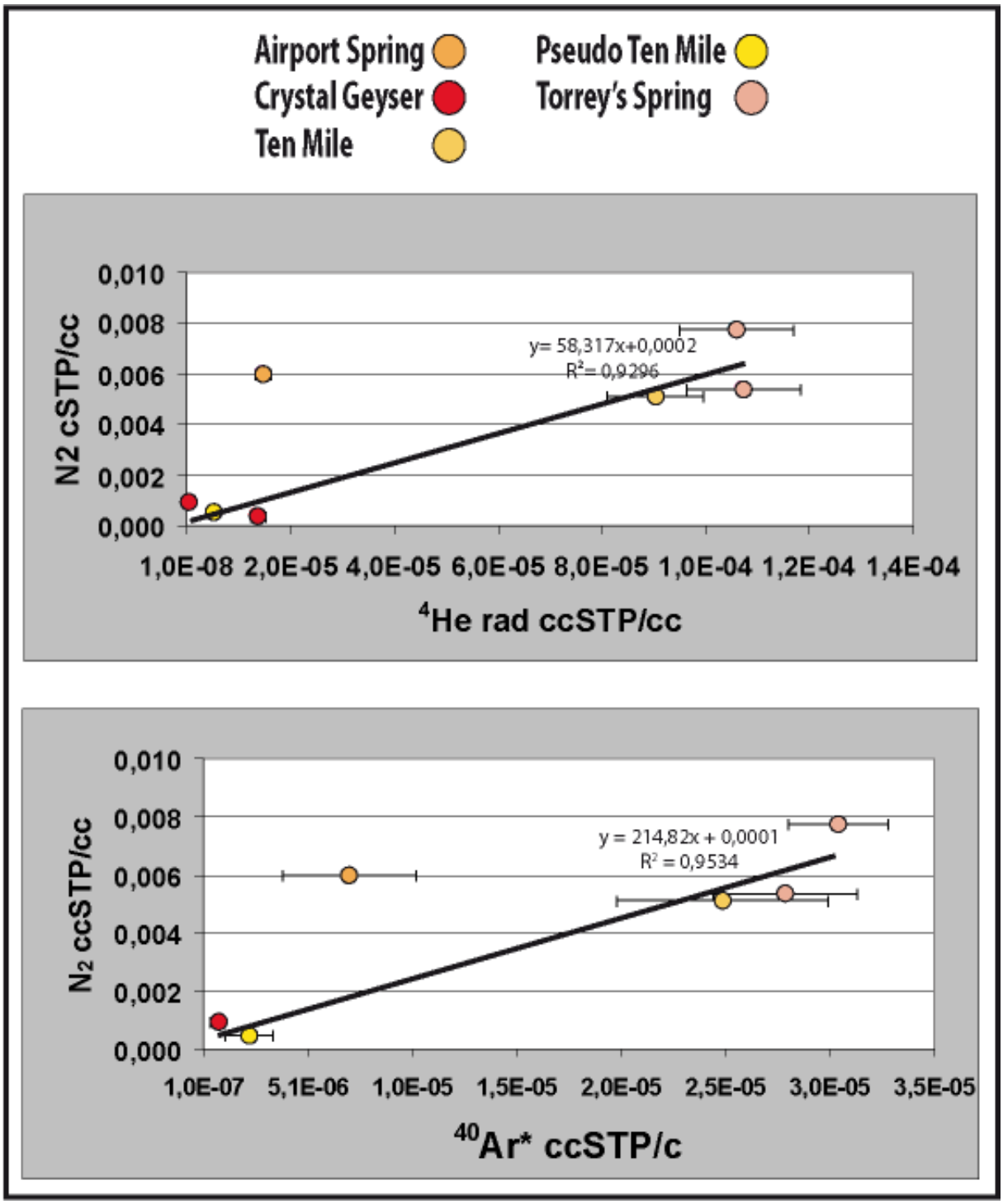


Figure 3.82: *N_2 versus ^4He et N_2 versus $^{40}Ar^*$ (en ccSTP/cc) pour les échantillons de Green River.*

Il est à noter que, de manière générale, les gisements riches en hélium sont associés avec une forte concentration en N_2, mais les gisements de gaz naturels riches en N_2 ne sont pas systématiquement riches en hélium (Picard et Holland, 1962; Jenden et al., 1988; Jenden et al., 1993; Ballentine et Sherwood Lollar, 2002c).

Même si seulement 3 évents sont présents à Soda Spring, une corrélation entre N_2 et ^3He est notable (diagramme non représenté). Compte tenu du faible nombre d'évents, nous ne pouvons pas confirmer de manière étayée une origine mantellique pour l'azote associé à ces évents, mais seulement le suggérer. La mesure des rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}N$), que nous n'avons pu effectuer, s'avérerait très précieuse pour investiguer plus largement l'origine de l'azote dans le gaz de ces évents.

7) Origine du CO_2 dans les travertins

A. Le site de Green River

D'après les isotopes du carbone, tous les travertins échantillonnés à Green River sont thermogènes, c'est-à-dire dérivés de CO_2 profond (crustal et/ou mantellique) ***(Figures 3.55 et 3.56).***
A Green River, ceci confirme que les travertins fossiles sont bien des témoignages de paléo-fuites et que les travertins récents sont bien associés à la fuite de CO_2 profond actuel. Nous expliciterons les différences de compositions isotopiques entre ces deux types de travertins ci-après (***V)8)***).

B. Le site de Springerville-St Johns

A Springerville-St Johns, le travertin formant les buttes est clairement thermogène, et témoigne donc que des fuites majeures de CO_2 profond se sont déroulées dans le passé, de part l'importante épaisseur des dépôts ***(Figure 3.63)***.
La datation fournie par Allis et al. (2004), nous indique de manière étonnante que ces travertins sont post-volcanismes, même si cette dernière n'est qu'indicative, compte tenu du problème d'altération des dépôts analysés déjà évoqué.

L'hypothèse de la mise en place de ces dépôts dans la phase d'hydrothermalisme post-volcanisme proposée par Condit et al., (1993) est fort séduisante. En effet, les travertins étant localisés dans une dépression structurale (limitée au nord-est par la faille de Coyote Wash), la circulation d'eaux souterraines provenant du champ volcanique central aurait permis l'émergence de sources le long de la faille et à la périphérie de la dépression structurale, et la formation des travertins. Ces dépôts seraient donc liés à la phase de volcanisme plio-pléistocène, sans en être forcément totalement contemporains.
La présence de dawsonite ($NaAlCO_3(OH)_2$) dans les roches du réservoir, qui est un minéral hydrothermal associé avec les roches basaltiques intrusives, confirme qu'un épisode passé de carbonatation, associé à de l'hydrothermalisme, s'est déroulé.

Ceci est également cohérent avec les résultats obtenus par Gilfillan et al. (2008a) sur les gaz des puits producteurs de CO_2, qui a mis en évidence un phénomène de

dissolution de CO_2 dans les eaux souterraines par la diminution du rapport $CO_2/^3He$ et la diminution de la concentration en CO_2 dans certains puits, au profit de N_2. Ce phénomène de perte de CO_2 est plus marqué sur le puits 22-1, dans les carottes duquel ont précisément été trouvées les occurrences de dawsonite.

Tous les autres travertins actifs échantillonnés sur le site de Springerville-St Johns, excepté un échantillon prélevé au niveau de La Little Colorado River, présentent des $\delta^{13}C(CaCO_3)$ qui ont tendance à devenir plus légers (plus négatifs) par rapport à la valeur mesurée sur le travertin fossile ***(Figure 3.63)***. D'après la classification de Pentecost ***(Table 3.2)***, ces travertins ne peuvent être clairement définis comme étant thermogènes ou météogènes.
Un enrichissement en CO_2 biogénique au cours du temps est toutefois clairement notable sur les travertins actuels de la région.
Ceci confirme l'absence de fuites actuelles, et est compatible avec les mesures de flux effectuées par Allis et al. (2005), qui n'observe pas de fuites de CO_2 profond, mais seulement la présence de CO_2 associés à l'activité racinaire dans les zones fortement végétalisées. Ces observations s'opposent toutefois aux fortes concentrations en HCO_3^- relevées dans les eaux, mesurées au niveau des puits hydrologiques de la région, qui indiquent la dissolution de CO_2 (Moore et al., 2004) dans les eaux souterraines. Ainsi, l'ensemble des données géochimiques disponibles suggère qu'il n'y a pas de fuites actuelles en surface, mais que les eaux demeurent influencées par le flux de CO_2 profond.

La bonne cohérence entre des données géologiques et géochimiques variées souligne qu'il est bien possible de contraindre une histoire de la genèse, de l'accumulation et de la fuite du CO_2 au cours de l'histoire géologique à l'aide de cette combinaison d'outils.

C. Relation $\delta^{13}C(CO_2)g$ et $\delta^{13}C(CaCO_3)$

i. Test de la Relation de Panichi et Tongiorgi (1976)

Pour les travertins actifs de Green River, le $\delta^{13}C(CO_2)g$ recalculé selon la relation de Panichi et Tongiorgi (1976) (Equation ***(45)***) varie de -2.9 à -3.5 ‰. La composition isotopique du CO_2 mesurée dans le gaz n'est pas comprise dans cette gamme, variant entre -5.7 et -7.2 ‰.

Cette relation ne peut donc être utilisée pour obtenir une composition fiable du gaz associé et devra donc être employée avec beaucoup de précautions pour déterminer la composition isotopique de paléo-gaz associé à des paléo-travertins. Ceci est sans doute lié aux processus de fractionnements associés à la précipitation.
Toutefois, les compositions isotopiques du gaz et des travertins déterminées indiquent toutes une même origine profonde pour le CO_2, et ce malgré les processus de fractionnement impliqués.

La composition isotopique du paléo-CO_2 recalculée à l'aide des compositions isotopiques en $\delta^{13}C(CaCO_3)$ des travertins fossiles de Green River est comprise entre –4,4 et -3.8 ‰. Ceci laisserait à penser que la source du CO_2 n'a guère variée au cours du temps depuis le début des fuites, comme le suggère Shipton et al. (2004 et 2005).

De même, le $\delta^{13}C(CO_2)g$ du gaz du gisement de Springerville-St Johns ($\delta^{13}C(CO_2)g$ =-1,80 (±0,15) ‰), que l'on suppose être un gaz "ancien" ayant séjourné dans le réservoir, peut être comparé avec le $\delta^{13}C(CO_2)g$ calculé à partir de la composition isotopique du travertin fossile thermogène. Dans ce cas, le $\delta^{13}C(CO_2)g$ recalculé est de -5.7 ‰, pour une valeur mesurée sur le travertin de 4,0 ‰.

Bien que l'on observe une variabilité entre le $\delta^{13}C(CO_2)$ gaz mesuré et le $\delta^{13}C(CO_2)g$ recalculé, tous deux indiquent une origine du CO_2 similaire (dans ce cas, du CO_2 profond). Ceci confirme le rôle d'outil de diagnostic de paléo-fuites joué par les travertins fossiles.

8) Les processus de fractionnement des $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ des travertins

A. Relation $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$

Sur les travertins actifs de Green River, une corrélation entre les isotopes du C et de O indique un fractionnement des compositions isotopiques des travertins par un processus classique de dégazage et d'évaporation ***(Figure 3.83)***.

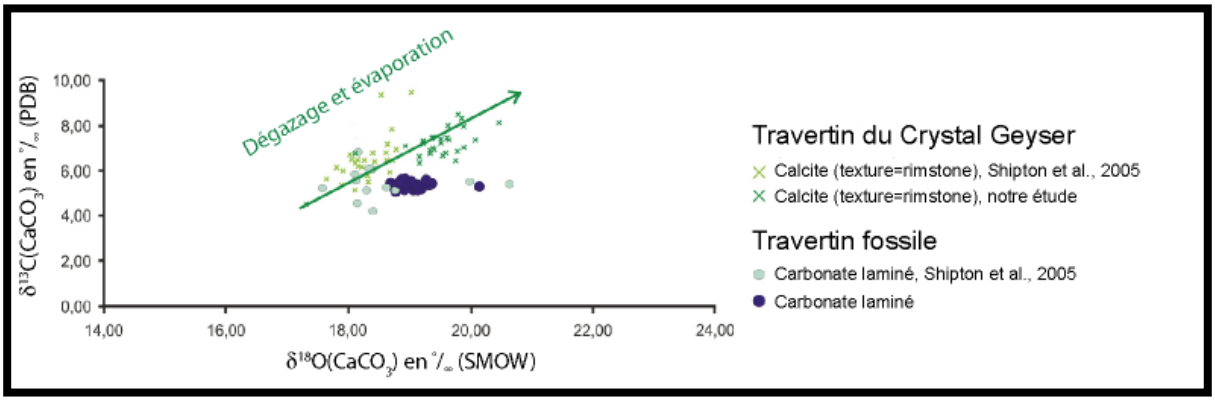


Figure 3.83: *Relation $\delta^{13}C(CaCO_3)$ et $\delta^{18}O(CaCO_3)$ dans les travertins actifs et fossiles de Green River.*

Une telle corrélation n'a pu être mise en évidence sur les travertins actifs de Springerville-St Johns, en raison du faible nombre de données.

Sur le travertin fossile de Green River, cette corrélation n'est également pas observable ***(Figure 3.83)***. Tout comme pour le travertin de Montmiral un effet d'homogénéisation des compositions isotopiques en C et O est relevé.
De part la nature recristallisée des cristaux de calcite formant les lamines, un effet diagénétique peut expliquer l'homogénéisation de la composition chimique et isotopique du fluide à partir duquel les lamines de travertins ont précipitées.

B. Signification des compositions isotopiques du travertin fossile de Green River

Lorsque l'on considère la correspondance entre la couleur des lamines et leur composition isotopique, les lamines claires correspondent globalement aux valeurs les plus faibles de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$, et inversement, les lamines foncées correspondent aux valeurs les plus fortes de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$, même si une telle observation est sans doute obscurcie par les tendances globales observées à plus grande échelle ***(Figures 3.53 et 3.56).***

Les lamines claires pourraient potentiellement correspondre à des lamines estivales, qui induit un $\delta^{13}C$ faible (Matsuoka et al., 2001), alors que les lamines foncées pourraient correspondre à des lamines hivernales, à faible productivité biologique, ce qui induit un $\delta^{13}C$ fort ***(Figures 3.53 et 3.56).*** Les variabilités observées pourraient correspondre également à des événements d'échelle annuelle.

La lamine 20 présente un écart positif particulièrement élevé en $\delta^{18}O$, ainsi qu'un léger écart négatif en $\delta^{13}C$. Cette lamine correspond une zone luminescente observée en *cathodo-luminescence*[*] ***(Figure 3.84)***.

[*] La cathodo-luminescence est la lumière qu'émet un cristal soumis au bombardement d'un faisceau d'électrons. Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie importante (quelques keV à une vingtaine de keV) bombarde la surface de certains matériaux, une radiation lumineuse est émise dans le visible et le proche visible. Elle résulte de l'excitation des éléments traces présents dans le cristal, si leur quantité est suffisante pour être détectable. Elle permet de distinguer des minéraux dont les propriétés optiques sont très proches mais dont les couleurs de cathodo-luminescence sont très différentes dans les carbonates. L'émission d'une luminescence par des carbonates est fonction des conditions environnementales de par des changements d'environnements (Sommer, 1972).

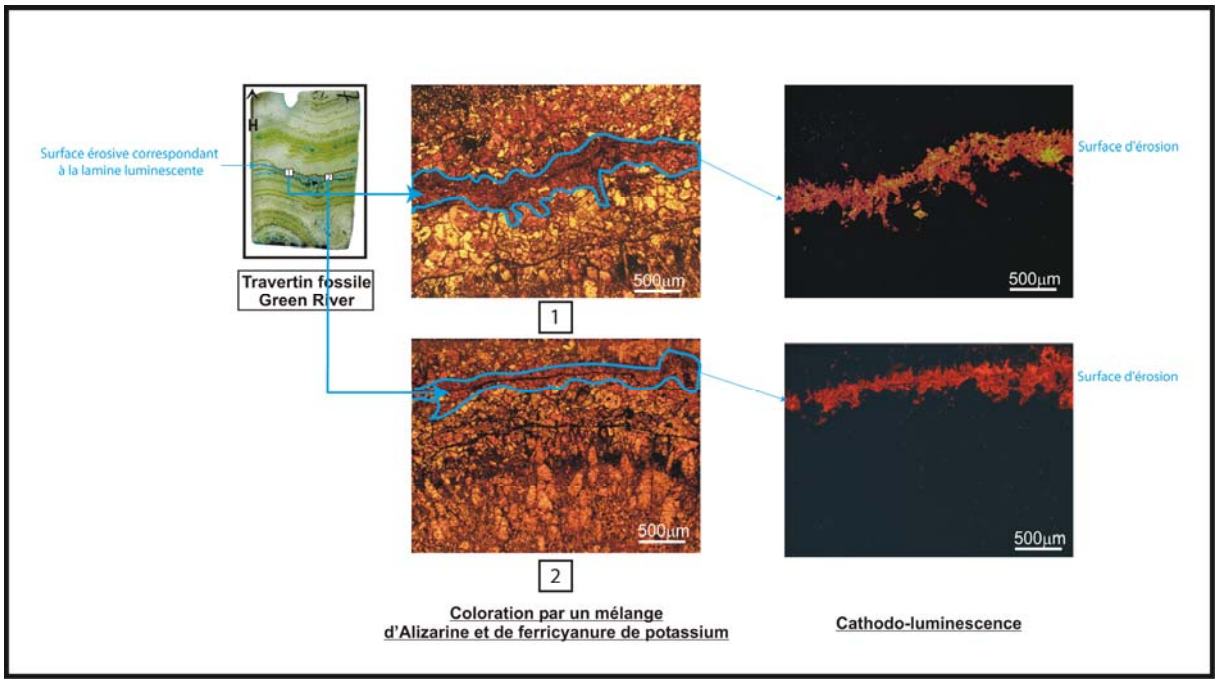


Figure 3.84: *Observation d'une lamine luminescente sur le travertin fossile de Green River, qui apparaît rose en coloration par un mélange d'Alizarine et de fericyanure de potassium, ce qui indique la présence de calcite.*
Cette lamine correspond à une surface d'érosion (explications dans le texte).

Deux atomes semblent jouer un rôle prépondérant quant à l'intensité de la luminescence. Une concentration minimum de 25 ppm de Mn est nécessaire pour activer la luminescence, le Mn a donc un rôle d'activateur. Le fer est au contraire un inhibiteur important. Une faible variation du rapport Fe/Mn pourra donc induire une différence de cathodo-luminescence. De nombreux paramètres influencent également le coefficient de distribution de ces deux éléments (pression, température, pH, Eh).

La zone détectée en cathodo-luminescence a donc un rapport Mn^{2+}/Fe fort. Compte tenu de la présence d'oxydes de fer dans les lamines observées, cette observation peut sembler étonnante, car on aurait pu penser que la présence de fer aurait joué un rôle d'inhibiteur.

Cette zone luminescente ne peut être interprétée que si l'on considère une précipitation indépendante des oxydes de fer et de la calcite dans la colonne d'eau. Dans ce cas, la luminescence pourrait s'expliquer, et ce bien que fer soit disponible dans l'environnement de précipitation. Les expériences menées par Kitano (1963) montrent que le carbonate de calcium précipite à l'interface eau/atmosphère et que les oxydes de fer (Fe_2O_3, nH2O) précipiteraient séparément dans la colonne d'eau, ce qui valide cette hypothèse.
L'observation d'une telle couleur de luminescente (orange/jaune) est généralement attribuée dans ces contextes à une phase d'émersion et d'altération météoritique (Wattine, 2004).
Un tel événement conduit à un changement de conditions redox du milieu.

De plus, le recoupement de la surface de croissance du travertin par cette surface érosive, révelée par la cathodo-luminescence ***(Figure 3.84)***, renforce cette hypothèse. A un grossissement plus fort (objectif 10), des zonations peuvent être mises en évidence sur les minéraux luminescents ***(Figure 3.85)***. Ces dernières correspondent probablement aux bandes de croissance du minéral, ce qui indique qu'il n'y a pas eu ré-homogénéisation du fluide dans lequel le minéral a précipité.

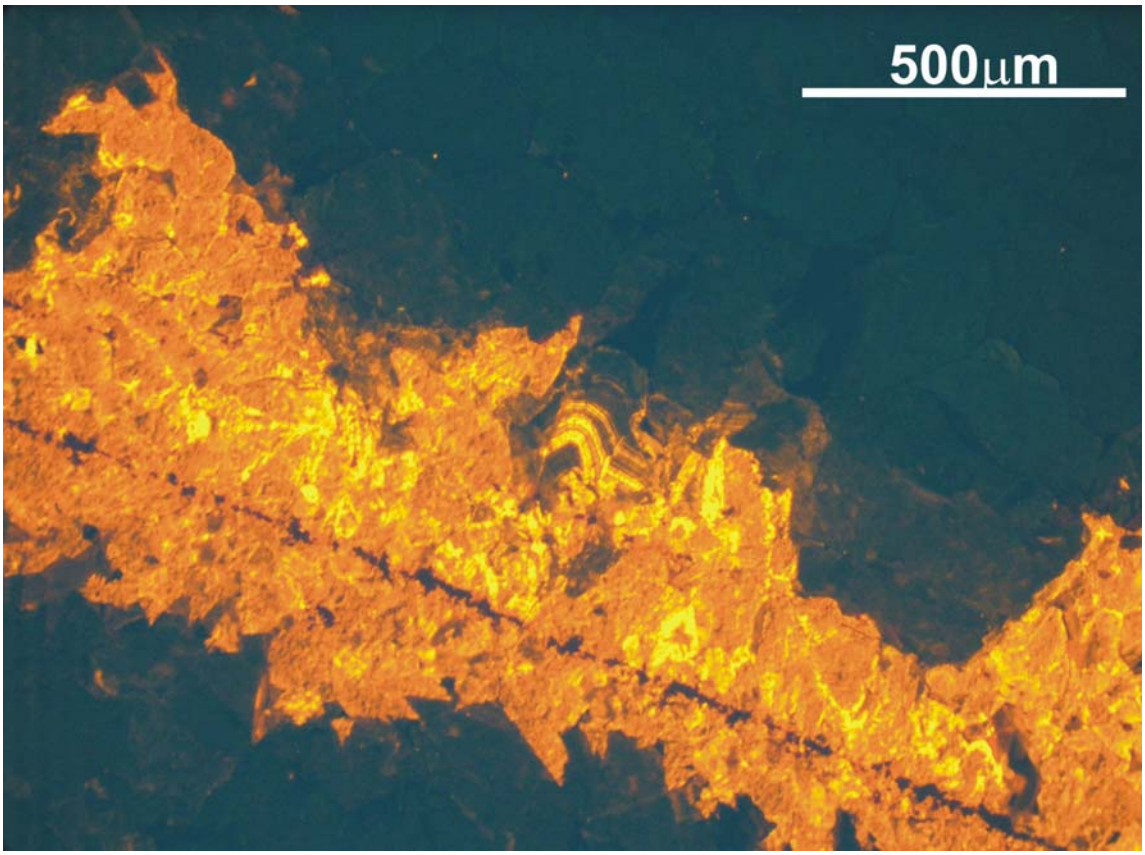


Figure 3.85: *Grossissement (objectif 10) de la zone luminescente observée sur le travertin fossile de Green River.*
Les cristaux de calcite sont zonés, attestant d'une absence d'homogénéisation de la composition du fluide à partir duquel les cristaux précipitent.

L'événement majeur enregistré par l'écart isotopique observé au niveau de la lamine 20 serait ainsi attribuable à un épisode d'altération météorique, associé à une brutale diminution de la température ($\delta^{18}O$ augmente brutalement).
L'enregistrement à la surface des fuites de CO_2 profond pourrait donc être discontinu dans le temps, et la précipitation de travertins pourrait être entrecoupée d'épisodes d'émersion et d'érosion. Il est également délicat de distinguer s'il y a eu arrêt du système de fuites de CO_2, ou si le système fuit toujours, mais que le travertin ne s'est pas déposé, suite à l'émersion.

Dans les deux cas, les travertins ne pourraient pas enregistrer la totalité des phénomènes de fuites.

C. Relation entre le $^{40}Ar/^{36}Ar$ du gaz et l'âge des travertins

Dockrill (2006) et Shipton et al. (2008) ont daté précisèment l'âge des travertins de la zone de Green River (datation U/Th), et ont de ce fait pu dater les fuites de CO_2 qui se sont déroulées le long de la faille de Little Grand Wash et de Salt Wash ***(Figure 3.86 A et B)***.
Les points de fuites semblent se « déplacer » le long des failles. Shipton et al. (2008) explique ceci par des épisodes successifs de scellement des failles par les carbonates et de réouverture des failles au niveau de zones non scellées. Les travertins auraient donc une influence sur la perméabilité des failles.
Les âges obtenus suggèrent l'existence de période d'inactivité du système de fuites, et le caractère intermittent des flux de CO_2 vers la surface. La surface d'émersion observée sur le travertin fossile de Green River, révélée par la cathodo-luminescence, est donc cohérente avec ces données.

Nous avons reporté les rapports isotopiques $^{40}Ar/^{36}Ar$ des gaz sur la cartographie des travertins réalisée par Shipton et al. (2008), afin de voir si les valeurs mesurées sur les gaz corrèlent avec les âges de fuites obtenues ***(Figure 3.86 A et B)***.

Bien que nos données d'argon diffèrent de celles obtenues par Gilfillan (2006) et Wilkinson et al. (2008), il semble que le gaz qui a le rapport isotopique le plus radiogénique (gaz de la source de Torrey), soit associé aux âges les plus anciens des travertins. En d'autres termes, la source de Torrey est localisée à proximité des dépôts de travertins les plus anciens rencontrés sur le graben ***(Figure 3.86B)***.

Le gaz de cette source correspondrait soit au gaz ayant le temps de résidence dans la croûte le plus long, soit au gaz « initial » fuyant lors des premiers épisodes de fuites du système. La diminution du rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ enregistrée sur les autres gaz pourrait être attribuée à des épisodes de « dilution » du gaz dans les eaux souterraines, et également aux effets de double distillation déjà mentionnés, qui concourent à diminuer de manière relative la concentration en ^{36}Ar dans le gaz. Une interprétation directe en termes de temps de résidence relatifs des gaz des évents ne peut donc être proposée.

Quoi qu'il en soit, il semble que le gaz de la source de Torrey soit le moins affecté par les processus de sub-surface, et serait associé aux premiers épisodes de fuites générées par le jeu de la faille de Salt Wash.
Si on associe la composition en $^{40}Ar/^{36}Ar$ du gaz à l'âge des travertins se trouvant à proximité de chaque source, il est possible de tracer un diagramme de l'âge des travertins (ka) en fonction du rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ mesuré dans les gaz ***(Figure 3.87)***.

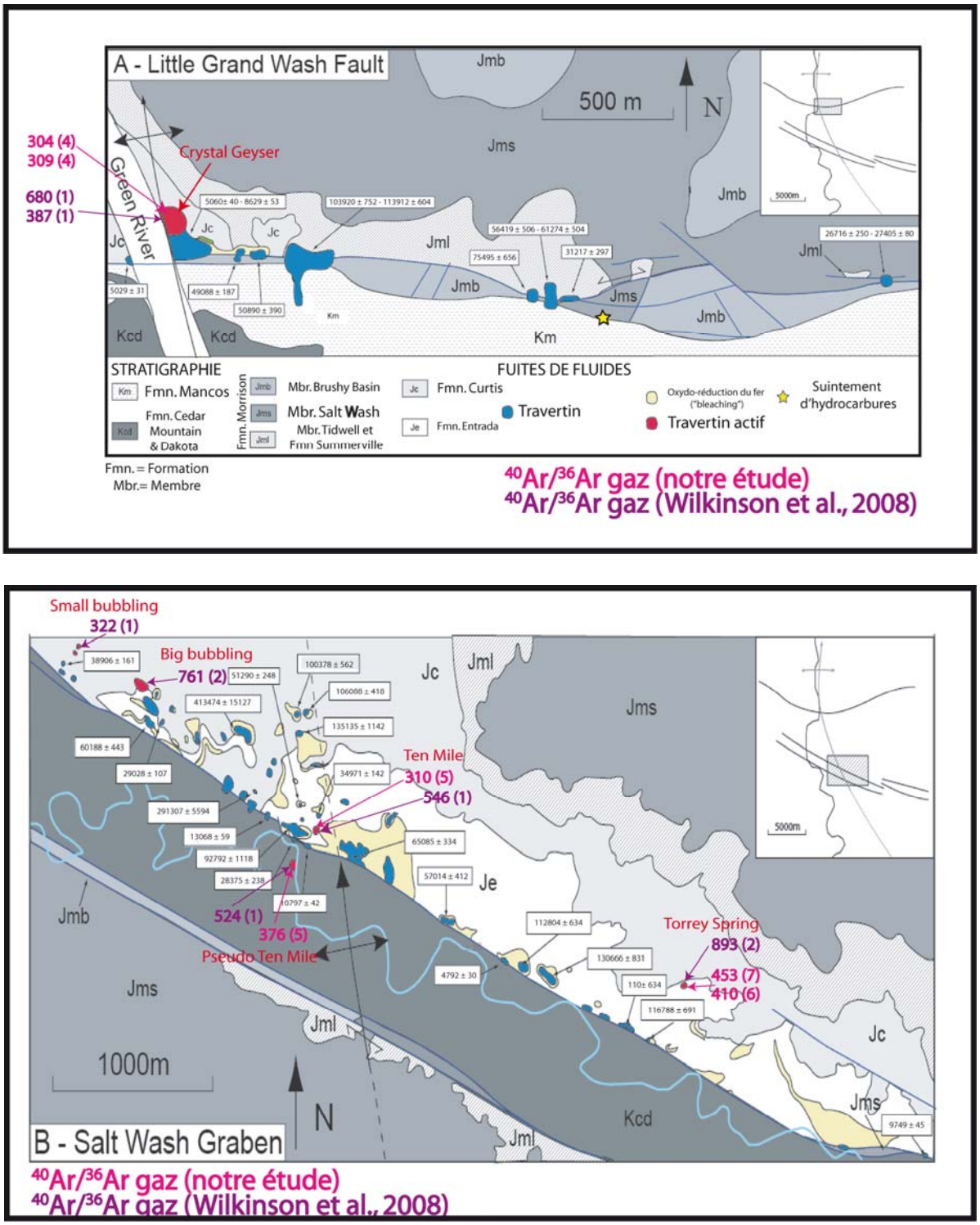


Figure 3.86 A et B: *Cartographie des travertins de la région de Green River. Les âges U/Th obtenus par Dockrill (2006) et Shipton et al. (2008) sont reportés. Les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ des gaz des sources (points rouges sur la carte) mesurés au cours de notre étude, ainsi que ceux mesurés par Wilkinson et al. (2008) sont également indiqués.*

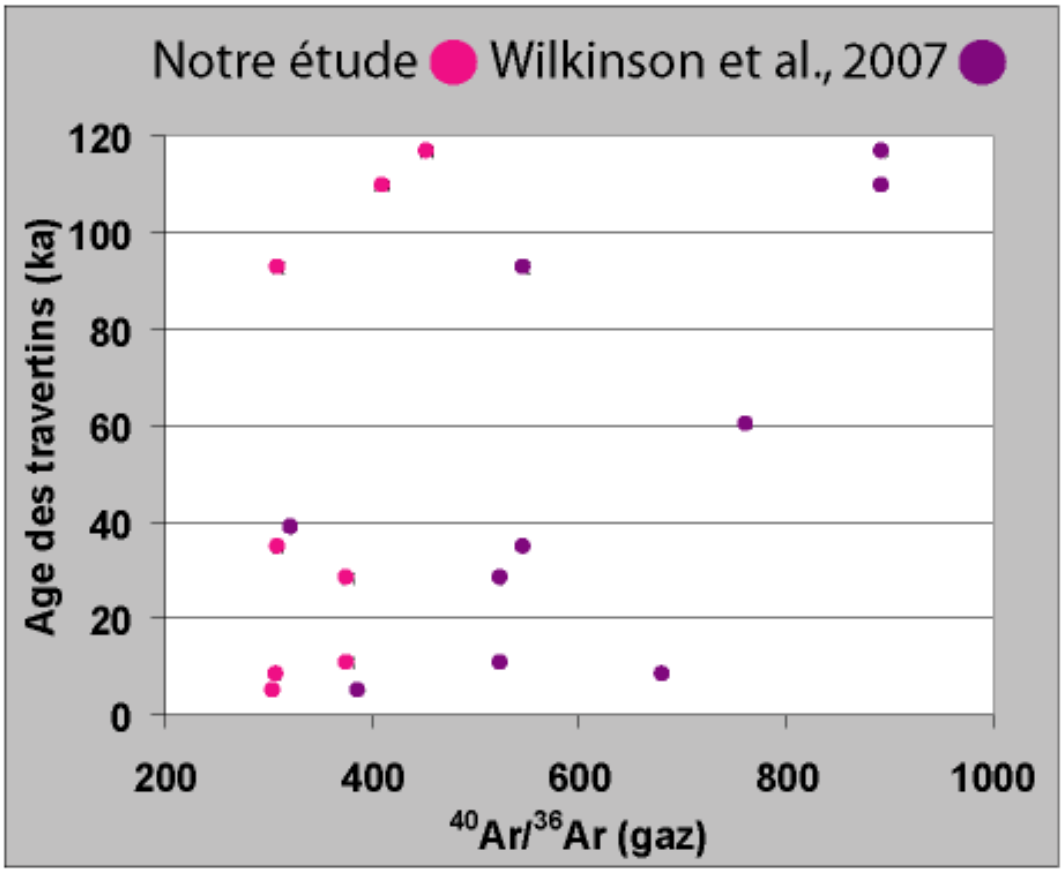


Figure 3.87: *Age des travertins (ka) en fonction du rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ mesuré dans les gaz.*

La corrélation entre l'âge des travertins et le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ du gaz semble loin d'être évidente ***(Figure 3.87)***, et ce quel que soit le jeu de données considéré. Cependant, certains des rapports isotopiques les moins radiogéniques sont bien associés aux travertins les plus récents.

Ceci tient sans doute à la complexité des processus mis en jeu, à savoir :

- les épisodes de jeux et de re-jeux de la faille, qui est en fait une vaste zone de fractures anastomosées
- l'érosion des travertins, qui peut brouiller le signal des « paléofuites » et/ou la continuité du flux de CO_2 émis
- les processus de fractionnements (comme le fractionnement lié à la masse) et/ou d'interactions complexes (comme les interactions gaz/eau/huile évoquées précédemment) pouvant affecter la signature isotopique et élémentaire du gaz, ces différents processus pouvant en outre se superposer.

La « migration » du jeu de la faille au cours du temps et la migration des fluides chargés en CO_2 sont donc des phénomènes particulièrement complexes, qui ne peuvent pas être totalement contraints par les données gaz rares et les datations des

travertins. Toutefois, la confrontation des données géochimiques, structurales et sédimentologiques apporte une image dynamique du système.

9) Synthèse: origine et devenir du CO_2 dans le Plateau du Colorado

Tout comme nous l'avions déjà constaté pour les gaz de Montmiral et de Sainte Marguerite, des processus différents affectent les gaz des gisements et des évents échantillonnés aux États-Unis.

A. Origine du CO_2

L'origine du CO_2 est principalement crustale dans les sources de Green River et de Soda Spring. Comme l'avait déjà souligné Wilkinson et al., (2008), ceci contraste par ailleurs avec les grands gisements de CO_2 du Plateau du Colorado, dont le CO_2 est principalement d'origine mantellique, comme c'est également le cas pour le gisement de Springerville-St Johns.

Pour les évents de Soda Spring, l'addition de CO_2 crustal, probablement formé par décomposition thermique des carbonates de la colonne sédimentaire dans un contexte d'hydrothermalisme, est combinée à un apport global de fluides crustaux dans les gaz échantillonnés. Seul un gaz échantillonné préserve un rapport $CO_2/^3He$ de type MORB.

Dans le cas des évents de Green River, l'addition de CO_2 crustal est liée à l'addition de composés volatils d'origine mantellique (^3He), ce qui est à première vue paradoxal.

Les processus de genèse de CO_2 crustal et d'injection de fluides mantelliques seraient donc probablement couplés, ce qui a permis de supposer l'influence d'intrusions magmatiques sur la genèse de CO_2 crustal par décomposition thermique de carbonates par métamorphisme de contact.

B. Origine de l'hélium

Tout comme Ferrand (2007) l'avait déjà constaté sur les volcans de boue, les rapports isotopiques de l'hélium peuvent être très variables d'un évent à l'autre. Ils diffèrent également d'un site d'échantillonnage à l'autre en fonction du contexte géologique.

Ils sont en effet très mantelliques dans le cas du site géothermal de Soda Spring, alors que les sites se trouvant dans des contextes de bassins sédimentaires présentent des rapports isotopiques plus faibles (Green River et Springerville-St Johns).

C. Les isotopes radiogéniques et nucléogéniques

La présence d'isotopes radiogéniques et nucléogéniques dans le gaz de Springerville –St Johns confirme la possibilité de produire et/ou de transporter ces isotopes dans ou vers le réservoir dans lequel le gaz est stocké.

L'absence ou la très faible présence des ces isotopes dans le gaz de la région de Soda Spring implique un temps de résidence très faible du gaz dans la croûte.
En outre, la faille de Paris semble jouer un rôle en termes d'apports de ces isotopes dans le gaz fuyant vers la surface, car seul l'échantillon de Hooper Spring, situé à proximité de celle-ci, présente un enrichissement en ^{4}He radiogénique.

Bien que les rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ demeurent relativement faibles dans le gaz des évents de Green River, au regard de ceux mesurés dans les gisements, des contributions en ^{4}He radiogénique et $^{40}Ar^{*}$ sont notables. Cette addition semble caractéristique des processus se déroulant dans les bassins sédimentaires, que l'analogue naturel de CO_2 soit bien confiné ou non.

D. Les processus de fractionnement des rapports isotopiques

Les processus de fractionnement de masse constatés sur les deux sites présentant des manifestations de fuites (Soda Spring, Green River) attesteraient comme à Sainte Marguerite de la rapide migration du gaz vers la surface.

E. Les processus de fractionnement des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques

Pour le site de Springerville-St Johns, les différents rapports élémentaires sont compatibles avec des processus de solubilisation dans l'eau.

Dans le cas du site de Green River, des interactions gaz/eau/huile, selon un processus de double distillation, peuvent expliquer les rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ élevés rencontrés dans ces gaz. La présence de fluides hydrocarbures dans les bassins peut donc aboutir à fractionner les signatures des gaz rares.

A Soda Spring, les gaz des évents correspondent à des mélanges entre l'air et l'ASW, ou correspondent à des gaz fractionnés par des processus diffusifs, aboutissant à un enrichissement en isotopes légers.

F. Apport de la géochimie des travertins

La disponibilité des données de datations dans la littérature permet de reconstituer plus aisément l'histoire des fuites de CO_2 au cours du temps, l'origine du CO_2 étant en outre bien contrainte par la géochimie des travertins.

Sur le site de Springerville-St Johns, nous avons ainsi pu mettre en évidence que du CO_2 profond, sans doute issu du réservoir, a fui par le passé (plio-pléistocène), mais qu'à l'actuel les fuites sont sans nul doute plus restreintes.
La géochimie des travertins constitue donc un outil de poids pour confirmer la bonne intégrité des sites, couplée à d'autres techniques de sub-surface, comme les mesures des flux de CO_2 en surface. Elle a également confirmé les observations de terrain, qui montrent que la taille des dépôts actuels est considérablement réduite par rapport aux dépôts fossiles.

En outre, des informations dynamiques sur le système de fuites peuvent être apportées par l'étude des travertins au sens large (pétrographie et pétrologie, isotopie, datation). Sur le site de Green River, celle-ci a en effet révélé que les fuites étaient probablement discontinues dans le temps, et entrecoupées de phénomènes d'érosion et d'émersion des dépôts de travertins nouvellement formés.

G. Autres informations

Les gaz rares sont également des outils puissants pour renseigner sur l'origine de gaz non-hydrocarbures comme l'azote. La présence de fortes concentrations d'hélium associées à de fortes concentrations en azote semble donc être bien une systématique. Ceci va dans le sens des études publiées (Ballentine et Sherwood Lollar, 2002c; Gilfillan et al., 2008a).

H. Conclusions

Les résultats obtenus peuvent être synthétisés par un schéma illustrant les informations obtenues sur le système CO_2 par l'utilisation couplée de la géochimie des gaz et des travertins, esquissant une histoire géologique et géochimique du CO_2 au cours du temps pour chacun des sites étudiés ***(Figures 3.88, 3.89 et 3.90).***

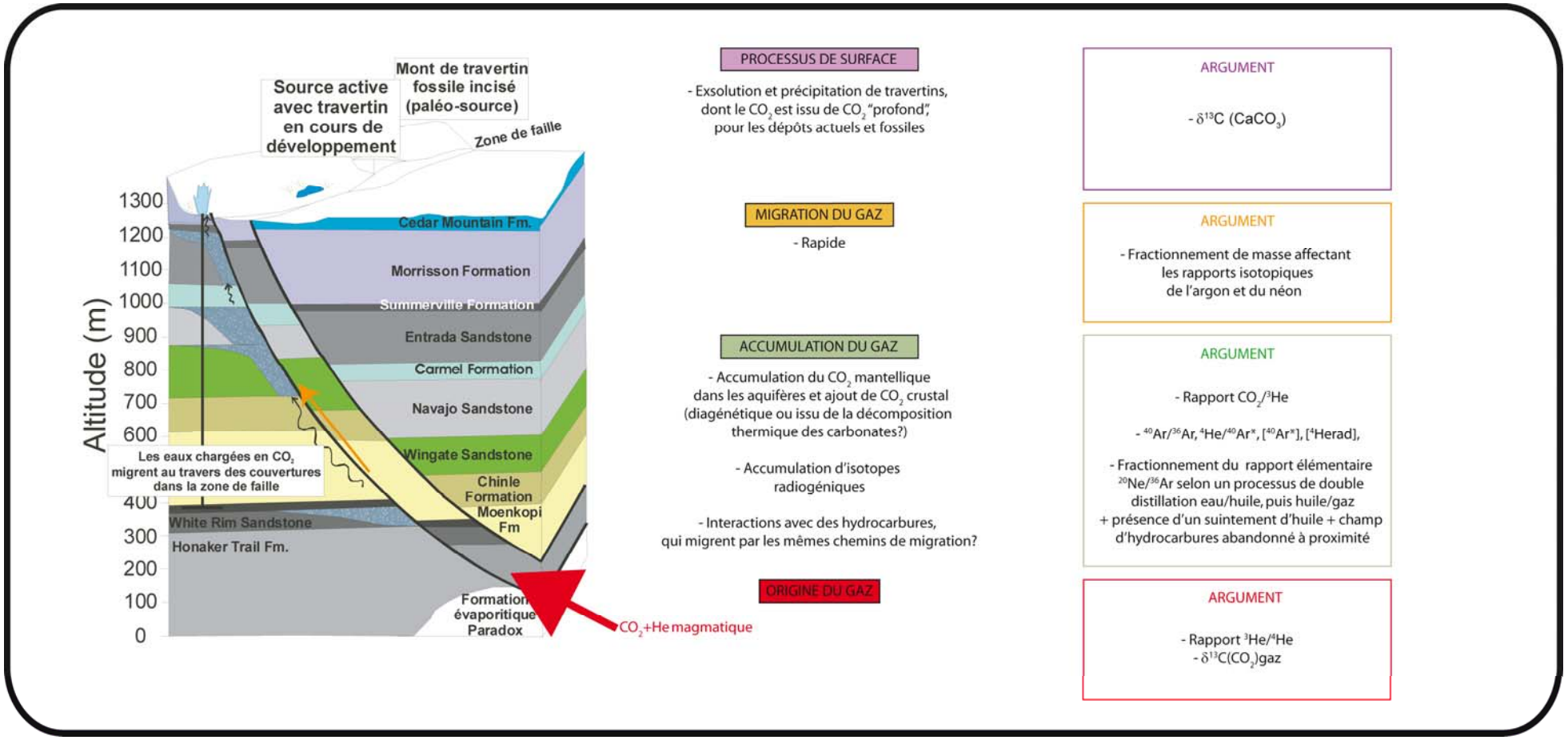


Figure 3.88: *Histoire géologique et géochimique des sources carbo-gazeuses et des geysers de Green River.*

Sur les sources de Green River, les résultats obtenus confirment ceux déjà publiés dans la littérature en termes d'origine du gaz. Toutefois, la relation entre le rapport $CO_2/^3He$ et $^4He/^3He$ pourrait suggérer que le CO_2 crustal pourrait être dérivé de la décomposition thermique de carbonates et non de réactions diagénétiques.En outre, l'interprétation des fractionnements des rapports élémentaires des gaz rares de type atmosphérique en termes d'interactions eau/gaz/huile n'a jamais été proposée dans la littérature et semble compatible avec les observations géologiques. La géochimie des travertins a confirmé que le système de fuites de CO_2 profond est actif depuis au moins 120 000 ans. Le couplage de la géochimie des gaz et des travertins apparaît également comme une voie prometteuse pour décoder la dynamique du système de fuites.

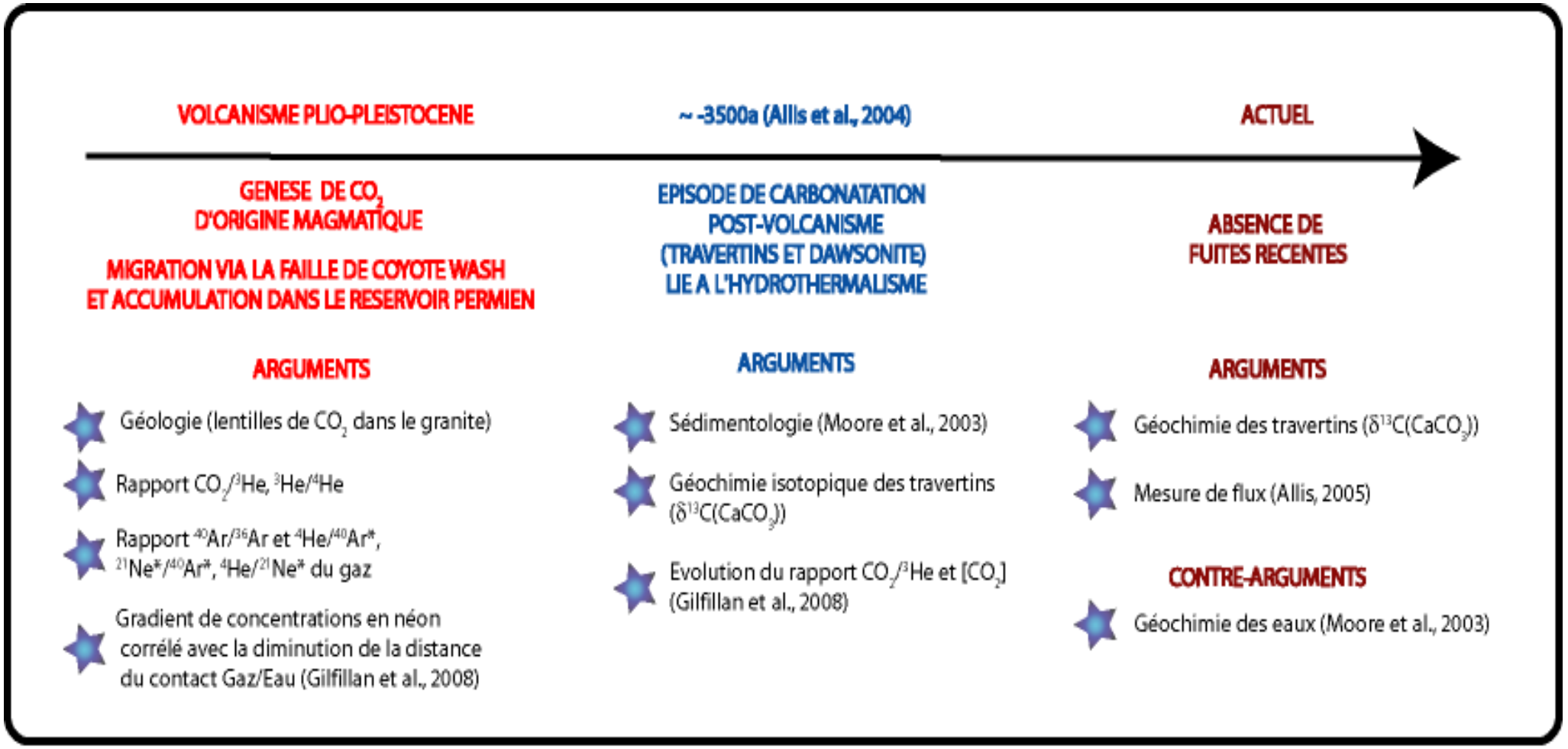


Figure 3.90: *Histoire géologique et géochimique du gisement de CO_2 de Springerville-St Johns.*

Sur le gisement de Springerville-St Johns, la géochimie des gaz rares a confirmé l'origine principalement magmatique du CO_2 du gisement. La géochimie des travertins montre des résultats particulièrement cohérents avec les observations géologiques et géochimiques déjà publiées et permet d'amorcer une ébauche de l'histoire du système CO_2 au cours du temps.

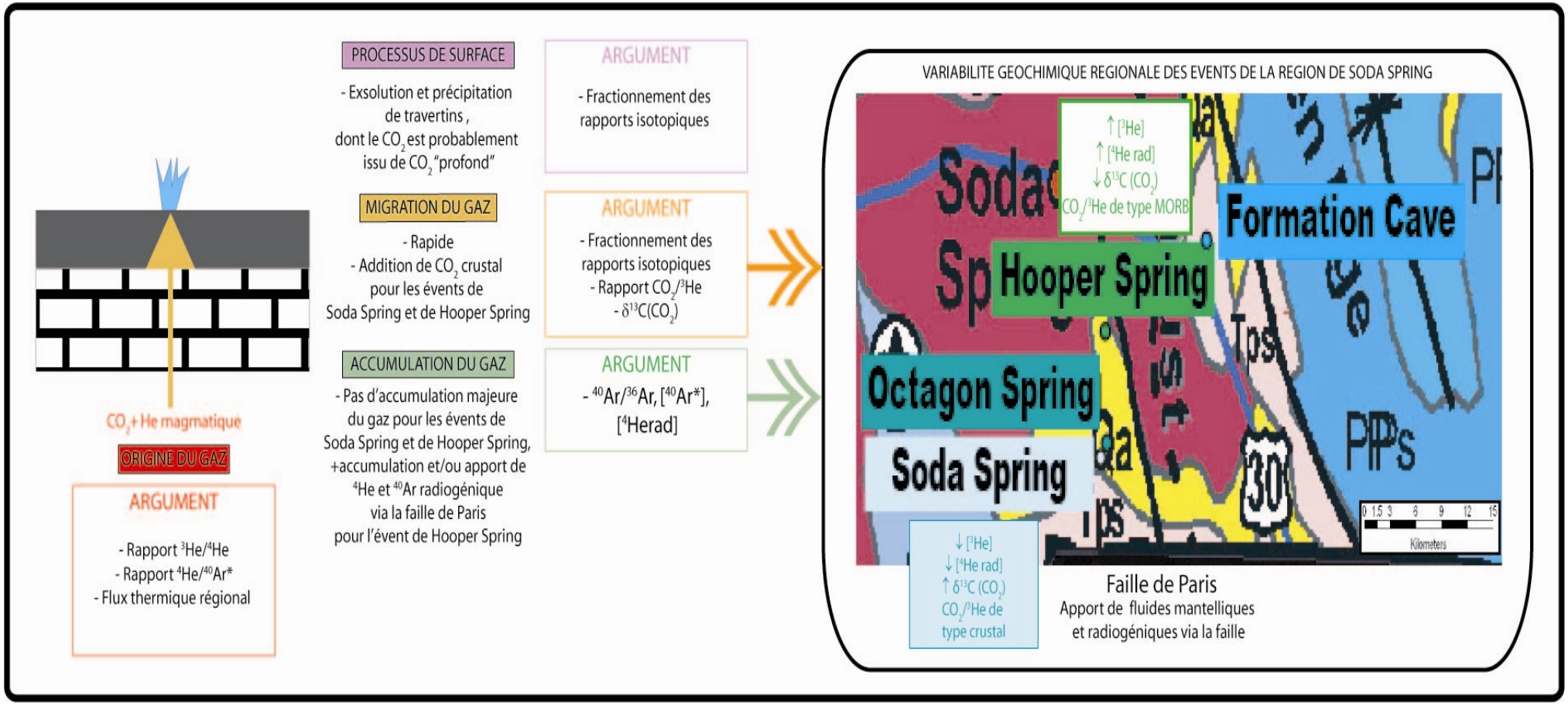


Figure 3.90: *Histoire géologique et géochimique des sources carbo-gazeuses et des geysers de Soda Spring.*

Sur les sources de Soda Spring, la source du CO_2 a pu être caractérisée et diffère selon les évents considérés. Bien que les contributions en hélium soient majoritairement mantellique, le CO_2 est en revanche majoritairement crustal pour les évents de Soda Spring et d'Octagon Spring. Pour ces deux évents, les concentrations en hélium sont inférieures à l'air et l'addition d'isotopes radiogéniques est absente, ce qui pourrait attester d'un temps de résidence relativement court dans la croûte. La présence de ^4He radiogénique dans le gaz de Hooper Spring témoigne au contraire d'une accumulation du gaz dans la croûte pendant un certain temps de résidence et/ou du transport de ces isotopes via la faille de Paris. Le gaz de cet évent préserve également un rapport $CO_2/^3He$ de type MORB. De plus, le fractionnement des rapports isotopiques atteste de la rapide migration du gaz vers la surface.

VI) Conclusions

L'étude de deux provinces à CO_2 a dès à présent apporté des informations sur la validité de notre méthode en tant qu'outil de détermination du comportement du CO_2 dans les sites naturels. En effet, une généralisation des processus observés peut être esquissée.

Tout d'abord, les contributions en CO_2 magmatique apparaissent comme étant omniprésentes. Ceci peut donc être une condition *sine qua non* à la présence d'accumulations naturelles de CO_2, qu'elles fuient ou soient au contraire bien confinées.
Les contributions en CO_2 magmatique sont plus importantes dans les gisements (Springerville St Johns, Montmiral) et sont diluées par une composante crustale dans les sites mal confinés (Green River, Soda Spring et Sainte Marguerite).
Ces constatations contrastent particulièrement avec les rapports isotopiques de l'hélium, qui sont généralement plus élevés pour les sites présentant les plus fortes additions de CO_2 crustal (Soda Spring et Sainte Marguerite).
La préservation d'un rapport $CO_2/^3He$ de type mantellique pourra donc être un indice pour vérifier l'absence de migration du gaz vers la surface, bien que des exceptions existent, comme nous l'avons constaté sur le gaz de la source carbo-gazeuse de Hooper Spring.

Les gaz s'accumulant dans des réservoirs (Springerville-St Johns, Montmiral) présentent une accumulation notable d'isotopes radiogéniques et parfois nucléogéniques, témoignant d'un certain temps de résidence du gaz dans la croûte.
Au contraire, les gaz migrant vers la surface sont associés à des contributions en isotopes radiogéniques faibles, voire absentes (Soda Spring et Sainte Marguerite). L'absence d'accumulation majeure du gaz dans un réservoir et sa rapide migration vers la surface explique sans doute ces caractéristiques.
Le gaz de Green River présente des caractéristiques intermédiaires, ayant des rapports R/Ra plus proches des valeurs crustales. Il est d'ailleurs à noter que les rapports R/Ra les plus « crustaux » rencontrés sur ces évents sont associés aux rapports $^{40}Ar/^{36}Ar$ les plus radiogéniques.
Ainsi la quantification des différentes composantes en isotopes radiogéniques et nucléogéniques pourra nous donner des informations sur l'accumulation du gaz dans un réservoir et son temps de résidence, et/ou sur les vitesses de migration, en cas de mauvais confinement d'un site.

Les processus de fractionnement de masse constatés sur les rapports isotopiques de l'argon et du néon étant généralisables aux gaz des sites fuyards (Sainte Marguerite, Soda Spring et Green River), ils sont donc des paramètres géochimiques clés pour détecter les fuites.

Les processus affectant les rapports élémentaires des gaz rares de type atmosphérique semblent plus variés.

Dans les sites géothermaux (Sainte Marguerite, Soda Spring), les processus de mélange entre l'eau et l'ASW, ainsi que des processus diffusifs fonction de la masse des isotopes, semblent dominer.
Dans les bassins sédimentaires (Green River, Montmiral), les processus d'interactions avec les hydrocarbures peuvent jouer un rôle et se superposer aux processus classiques de solubilisation.

En outre, la géochimie des travertins s'est avéré être un outil puissant d'identification des paléo-fuites de CO_2 et a permis la reconstruction de l'histoire du système CO_2 au cours du temps, et ce d'autant plus lorsque des données de datations sont disponibles.

Ainsi, cette étude a montré que des processus très distincts se déroulent dans les gisements bien confinés et dans les sites présentant des manifestations de fuites, et a illustré l'influence du contexte géologique du site naturel, les processus se déroulant dans les bassins sédimentaires étant différents de ceux se déroulant dans les sites géothermaux et volcano-sédimentaire. Une systématique double existerait donc à la fois en termes de bon confinement ou d'absence de bon confinement des sites et en termes de contexte géologique (bassin sédimentaire versus évent géothermaux).

Nous disposons donc d'outils performants de traçage du CO_2 dans les sites naturels, dans le cadre du monitoring des futurs sites de stockage.

CHAPITRE IV

LES ANALOGUES INDUSTRIELS

I) Contexte de l'étude

L'évaluation de la faisabilité du stockage géologique du CO_2 à grande échelle passe par la mise en œuvre de sites pilotes industriels où du CO_2 est capté et stocké par l'homme. Ils représentent des opportunités uniques de tester notre méthode de traçage géochimique.
En France, le site pilote de Lacq, qui vise à tester la chaîne complète du processus de captage et stockage du CO_2, depuis l'installation émettrice de CO_2 (une chaudière), jusqu'au stockage souterrain, va démarrer à la fin 2008.
Le pilote bénéficiera du gazoduc existant, qui transporte le gaz naturel exploité depuis trente ans du champ de Rousse vers l'usine de Lacq. Il produira environ 40 tonnes par heure de vapeur utilisée par les industries du site, et émettra jusqu'à 150 000 tonnes de CO_2 sur deux ans qui seront captées et stockées.

Au début de la thèse, le site de Lacq était en préparation et aucun autre site pilote n'avait été clairement sélectionné en France. Il était donc à ce moment impossible de démarrer des échantillonnages réguliers d'un site pilote français.
Un véritable test de monitoring impliquant un échantillonnage très régulier, le choix d'un site situé dans l'hexagone s'imposait cependant comme une nécessité, pour son accès privilégié, et la facilité de transport des échantillons gazeux.

Nous avons donc proposé de développer notre méthode d'étude sur un site de stockage de gaz naturel existant, et de la transposer au cas des futurs réservoirs de stockage de CO_2.

II) Généralités: les stockages de gaz naturel

GDF SUEZ est le deuxième opérateur de stockage de gaz naturel en Europe, et l'un des tous premiers mondiaux. Les stockages souterrains de gaz naturel puis d'hydrocarbures liquides ou liquéfiés exploités par GDF SUEZ ont été créés pour ajuster en toutes circonstances l'offre à la demande en énergie fossile et mieux garantir la sécurité d'approvisionnement.

En effet, la consommation domestique (consommateurs du secteur résidentiel et secteur tertiaire) des ressources en gaz naturel connaît de grandes fluctuations saisonnières, voire même journalières et horaires, étant particulièrement sensible aux variations de températures.
Il est donc important de pouvoir stocker du gaz, afin d'être en mesure de répondre aux aléas de la demande et de faire face aux ruptures potentielles d'approvisionnement.

En France, le gaz naturel est donc emmagasiné dans les réservoirs pendant l'été pour être soutiré l'hiver, période durant laquelle la demande excède le niveau des approvisionnements, relativement constants tout au long de l'année.

De plus, la constitution de réserves de sécurité permet de faire face à la baisse éventuelle des importations en gaz naturel en raison par exemple de problèmes techniques ou politiques dans un pays fournisseur.

Le gaz naturel est généralement stocké dans des aquifères, où l'eau est impropre à la consommation (11 stockages en France) et en cavités salines (3 stockages en France) ***(Figure 4.1)***. Les profondeurs et les *volumes utiles*[*] des différents réservoirs des stockages de gaz naturel français sont présentés ***Table 4.1***.

[*] Volume utile: volume maximum de gaz susceptible d'être injecté, puis soutiré en une année

Figure 4.1: *Le système de transport, les stockages et les terminaux méthaniers en France (Source: Gaz de France, 2006).*
Les différents types de stockage de gaz naturels français sont localisés, ainsi que les différents réseaux de canalisation.

Réservoirs	Année mise en service	Profondeur en m.
Aquifères		
Beynes sup.	1956	400
Beynes profond	1975	740
Lussagnet	1957	600
Saint-Illiers	1965	470
Chémery	1968	1085
Velaine	1970	470
Gournay	1976	720
Saint-Clair sur Epte	1981	740
Izaute	1981	510
Soings en Sologne	1981	1140
Germigny	1982	850
Céré la Ronde	1993	910
Volume utile en milliards m³ Total aquifères		11
Cavités salines		
Tersanne	1970	1400
Etrez	1979	1400
Manosque	1993	900
Volume utile en milliards m³ Total cavités		1

Table 4.1 : *Les différents réservoirs des stockages de gaz naturel français : année de mise en service, profondeur et volumes utiles.*
Source: ministère de l'industrie.

En France, le stock total de gaz naturel stocké est de 25,8 milliards de m^3 soit 292 térawattheure (TWh) et le Volume Utile en une année est de 11,7 milliards de m^3 soit 132 TWh, ce qui représente 26 % de la consommation annuelle française (Gaz France, 2006).

Dans le cadre d'une analogie avec les futurs sites de stockage du CO_2, la technique du **stockage en nappe aquifère** a semblé la plus pertinente. De plus, un site de stockage en nappe aquifère était disponible au démarrage de ce travail, dans le cadre d'un projet de collaboration avec GDF SUEZ.

En effet, le stockage en nappe aquifère consiste à reconstituer l'équivalent géologique d'un gisement naturel en injectant le gaz dans une couche souterraine de roche poreuse et perméable contenant à l'origine de l'eau, impropre à la consommation, recouverte d'une couche imperméable formant une couverture étanche, le tout dans une structure géologique « piège », généralement un anticlinal.
Le gaz est injecté sous pression dans la roche réservoir et prend progressivement la place de l'eau sans modifier l'architecture souterraine ***(Figure 4.2)***.

Les **puits d'exploitation** correspondent aux puits par lesquels transite le gaz à l'injection et/ou au soutirage. Ils couvrent l'ensemble de la zone à gaz ***(Figure 4.2 et Figure 4.5)*** et permettent l'exploitation du gaz du stockage.

Les **puits de contrôle** sont des puits d'observation ***(Figure 4.2)***.
Les puits de contrôle de l'interface gaz-eau assurent le contrôle et la maîtrise de l'extension de la bulle de gaz. Ces puits de contrôle sont situés dans la bulle de gaz, près de sa limite.
Les puits de contrôle périphériques sont situés à l'extérieur de la bulle de gaz. Ils permettent de faire des mesures de pression de l'aquifère ou des prélèvements d'échantillons d'eau. Certains, situés dans des directions critiques de développement de la bulle, servent d'indicateur, leur atteinte par le gaz conduisant à décider le ralentissement ou à l'arrêt de l'injection.
Les puits de contrôle des niveaux supérieurs ***(Figure 4.2)*** permettent de détecter une éventuelle venue de gaz. Le contrôle est effectué par un suivi hebdomadaire de la pression, l'alimentation du niveau considéré par le gaz entraînant immédiatement une augmentation de pression.
Les puits de contrôle les plus proches de la zone en gaz sont donc alternativement en eau et en gaz, tandis que les puits de contrôle les plus éloignés sont constamment en eau.

L'intérêt de ce type de site se présente donc sous un jour nouveau dans le cadre de l'étude du stockage du CO_2. En effet, les équipements et installations industrielles sont déjà en place, ce qui offre des potentialités de tests d'injection. De plus, la structure géologique a été le siège d'un stockage d'hydrocarbures gazeux (contenant du CO_2) pendant des décennies, même si ce dernier est présent en petites quantités. Ils permettent ainsi de « répliquer » les gisements naturels, ce qui est également l'objectif des futurs stockages de CO_2.

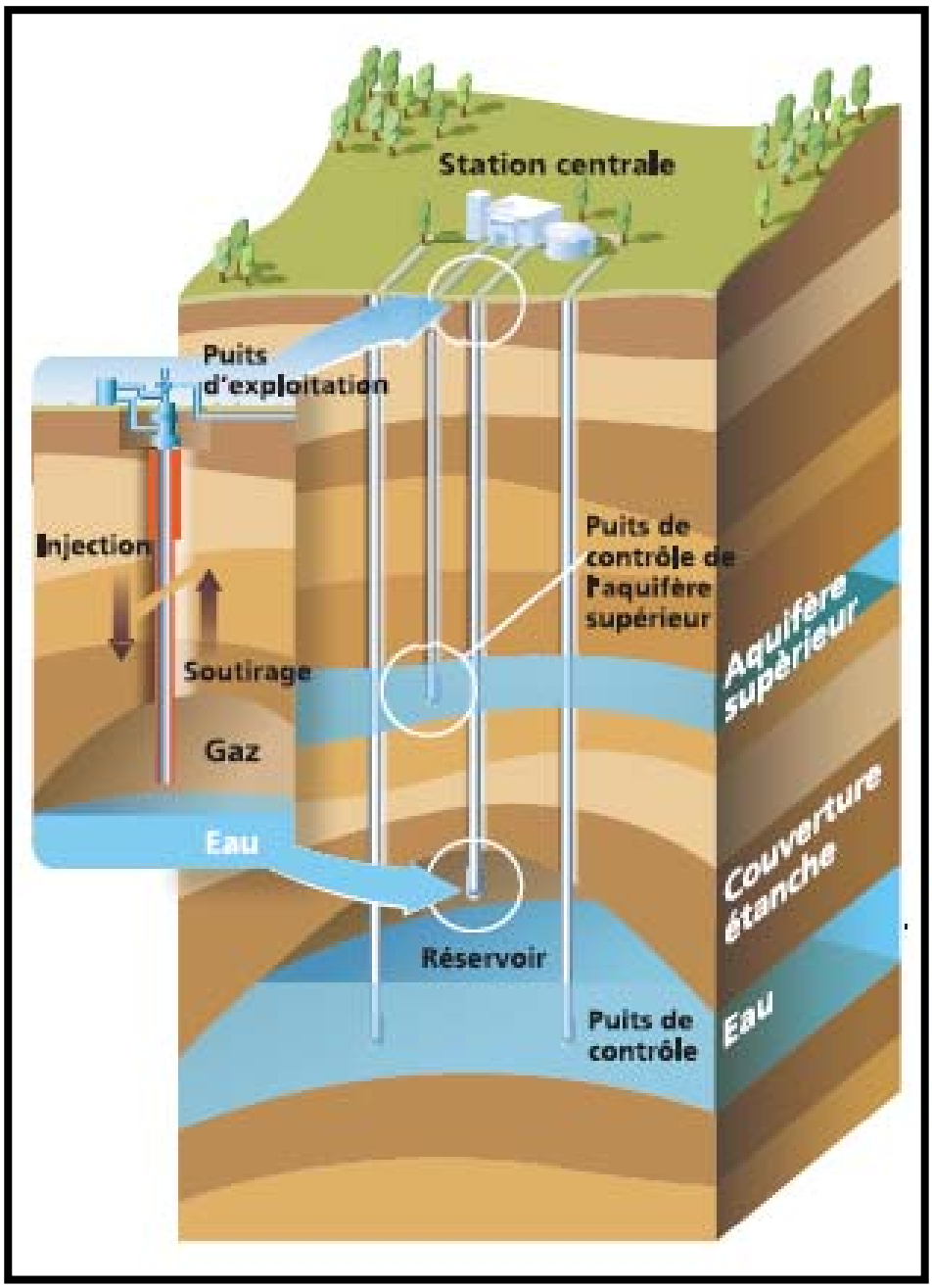


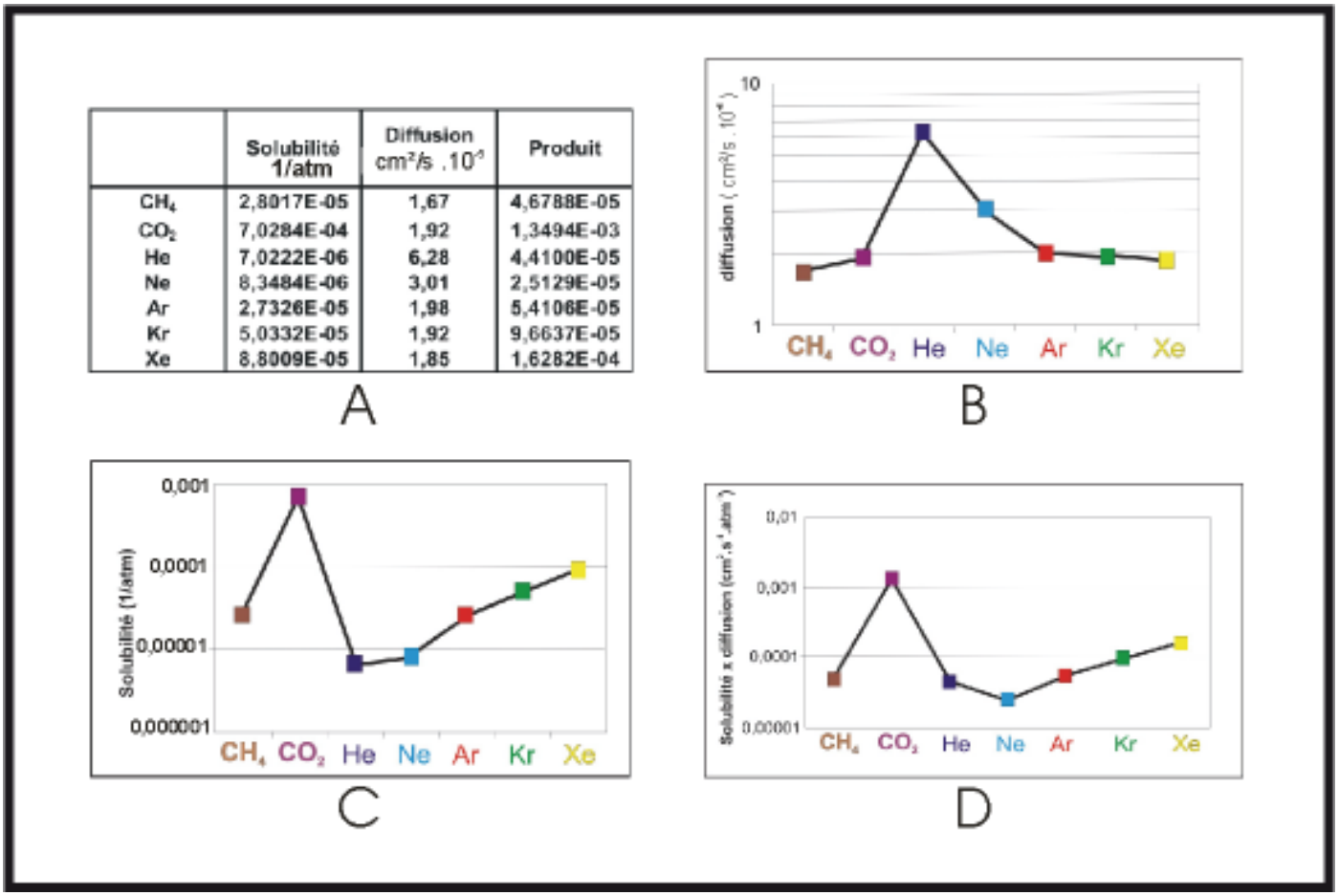
Figure 4.2*: Coupe d'un stockage en nappe aquifère.*
Source: Gaz de France.

III) Monitoring géochimique d'un site de stockage de gaz naturel

1) Description

L'objectif de notre étude est de mettre au point et de tester un outil de suivi géochimique du CO_2 stocké, à l'aide des gaz rares et des isotopes du carbone.

Une méthode de suivi quantitatif d'un gaz injecté dans un réservoir naturel (méthane ou CO_2 par exemple), susceptible de réagir avec le milieu d'injection a été proposée sous forme de brevet (Prinzhofer et Rojey, 2001). La méthode consiste à injecter dans le réservoir un mélange de gaz potentiellement réactif (CH_4 ou CO_2) avec une proportion d'un gaz traceur dont l'inertie chimique est totale (gaz rares). Ce brevet repose directement sur les propriétés physiques des gaz rares.
En effet, les gaz rares ont des propriétés physiques (solubilité dans l'eau, coefficient de diffusion) proches du gaz injecté. Les valeurs de coefficients de solubilité dans l'eau douce à 20°C et à 1 atmosphère sont représentées ***Figure 4.3***. Les coefficients de diffusion dans l'eau douce à 20°C et le produit des coefficients de solubilité et de diffusion sont également présentés.
Il est à noter que le transport du gaz par diffusion dans l'eau est considéré comme négligeable à l'échelle des prélèvements (mois ou année).



	Solubilité 1/atm	Diffusion cm^2/s .10^{-5}	Produit
CH_4	2,8017E-05	1,67	4,6788E-05
CO_2	7,0284E-04	1,92	1,3494E-03
He	7,0222E-06	6,28	4,4100E-05
Ne	8,3484E-06	3,01	2,5129E-05
Ar	2,7326E-05	1,98	5,4106E-05
Kr	5,0332E-05	1,92	9,6637E-05
Xe	8,8009E-05	1,85	1,6282E-04

Figure 4.3: - *A - Tableau des valeurs de solubilité (en atm^{-1}) et de diffusion ($10^{-5}.cm^2s^{-1}$) dans l'eau douce à 20°C et à 1 atmosphère pour le CO_2, le CH_4, et les gaz rares.*
B - Valeurs des coefficients de diffusion ($10^{-5}.cm^2s^{-15}$) dans l'eau douce à 20°C pour le CO_2, le CH_4, et les gaz rares
C - Valeurs de solubilité (inverses de la constante de Henry, en atm^{-1}) dans une eau douce à 20°C pour le CO_2, le CH_4, et les gaz rares
D - Produit de la solubilité par le coefficient de diffusion pour le CO_2, le CH_4, et les gaz rares (Modifié, d'après Prinzhofer et Rojey, 2001; Krooss, 1992).

2) Application au suivi du CO_2 dans un réservoir naturel

Dans les sites de stockage, le CO_2 est injecté sous forme supercritique (pour occuper le moins de place possible) dans les formations géologiques.
Lorsque le CO_2 passe à l'état gazeux, lors, par exemple, de sa migration vers la surface, les gaz rares deviennent des traceurs uniques, traquant le comportement du CO_2, mais également de toutes les espèces gazeuses. Il est également à noter que les gaz rares peuvent se partager entre de l'eau et du CO_2 supercritique. Du fait de leur inertie chimique, le traçage par les gaz rares est indépendant de la phase gazeuse majoritaire à tracer.

Dans le cas des stockages de gaz naturel, le gaz majoritairement stocké est le CH_4, les quantités de CO_2 étant beaucoup plus faibles. Ceci étant, nous allons tout de même essayer de tester la méthodologie proposée sur le CO_2, mais aussi sur la phase hydrocarbures. Nous pourrons ainsi tenter d'évaluer si cette limitation apporte ou non des contraintes fortes sur la méthodologie testée. Il est à noter que l'expérience proposée est un traçage naturel, sans injection de gaz rares avec le gaz naturel.

Différents processus affectant le CO_2 peuvent être attendus :

- Solubilisation dans l'eau et exsolution

- Solubilisation et diffusion dans l'eau

- Précipitation et dissolution de carbonates

- Production de CH_4 ou CO_2 par processus biologiques

L'utilisation combinée des compositions chimiques et isotopiques des gaz rares et des isotopes du carbone devrait permettre d'identifier et de déconvoluer ces différents processus.
Par exemple, la précipitation de carbonate pourrait se traduire par une diminution de la quantité de CO_2 dans le gaz, et, corrélativement, une augmentation des concentrations en gaz rares, qui garderaient toutefois une constance dans leur rapport élémentaire. Le $\delta^{13}C$ du CO_2 se trouvera également fractionné par les processus de précipitation.
De même, les constantes de solubilité des gaz rares dans l'eau étant bien connues, il est possible d'identifier les interactions gaz-eau dans le réservoir, en considérant par exemple qu'initialement l'eau de la nappe possède des concentrations de gaz rares issues d'un équilibre avec l'air.
Ainsi, cette méthodologie devrait aboutir à l'identification des mélanges et/ou processus physiques ayant lieu au sein des réservoirs et permettre de caractériser l'hydrodynamisme.

3) Choix du site de stockage naturel

Le projet de monitoring a été construit avec la collaboration de GDF SUEZ autour de plusieurs critères clés de sélection du site.
Dans un premier temps, il est apparu nécessaire que les compositions chimiques des gaz du réservoir n'aient pas varié notablement au cours de ces dernières années. D'autres réservoirs sont en effet souvent remplis par des gaz de nature très différente.
Différents puits ont été choisis par la station, en relation avec la position de la bulle de gaz, et de la disponibilité des puits en fonction des opérations éventuelles effectuées par GDF SUEZ (complétion des puits et risques d'immobilisation pour maintenance). Le choix des puits échantillonnés est donc conditionné par des critères d'exploitation.
Le projet étant soumis à des critères de confidentialité, nous ne pouvons donner plus de précisions quant au nom et aux caractéristiques géologiques du site choisi. Il s'agit toutefois d'un site situé dans l'ouest du bassin de Paris, et le réservoir échantillonné est constitué par des sables et grès plus ou moins argileux. La structure géologique est un anticlinal fermé, évitant l'échappement latéral du gaz.

4) Echantillonnage

Dans le cadre de cette thèse, la méthode de traçage proposée a été utilisée pour surveiller l'évolution du gisement de gaz en cours d'exploitation, dans le but de détecter des variations de compositions du gaz dans la structure.

La possibilité d'accéder à un site de stockage de gaz naturel situé dans l'ouest du Bassin de Paris, opéré par GDF SUEZ, est une occasion unique de tester cette méthode. La fréquence de prélèvement est mensuelle et est fonction de la disponibilité d'accès aux puits, elle-même fonction des contraintes de maintenance et d'exploitation.

L'exploitation annuelle du stockage en nappe aquifère comporte systématiquement deux phases, le fonctionnement du stockage est donc cyclique.
La phase d'injection correspond au moment de l'année au cours duquel le gaz naturel est injecté sous pression dans le réservoir en refoulant l'eau de formation.
La phase de soutirage correspond à la période de production du gaz en tête de puits, l'eau venant réoccuper les pores d'où elle avait été chassée pendant la phase d'injection.

La perméabilité des roches conditionne la productivité du gaz à l'injection et au soutirage. La porosité est également un facteur limitant des volumes de gaz injectables.
Le bon fonctionnement d'un stockage nécessite en outre le maintien d'une importante quantité de gaz naturel, dite gaz coussin, qui reste à demeure dans le

stockage. La pression et l'épaisseur de la couche de gaz doivent en effet demeurer suffisantes pour assurer les soutirages, éviter l'ennoyage des puits d'exploitation et permettre le redémarrage rapide de la phase d'injection (Rojey et Durand, 1994). Le gaz coussin constitue une quantité de l'ordre de la moitié du gaz stocké. En d'autres termes, le volume utile de gaz soutirable correspond à la moitié du volume disponible total du stockage.

La **période d'injection** s'étend généralement de mi-mars à mi-octobre, lorsque les besoins en gaz sont minimes.

La **période de soutirage** correspond généralement à l'automne et à l'hiver, qui sont des périodes de fortes consommations énergétiques. Cependant, ces deux opérations sont ajustées tout au long de l'année en fonction des besoins épisodiques. Un cycle de production sera donc défini par la période d'injection/soutirage correspondante.

Afin de vérifier si les processus mis en évidence se répètent d'un cycle à l'autre, nous avons échantillonné des gaz au cours de 2 cycles d'injection (de juillet à octobre 2006 et d'avril à septembre 2007), auxquels correspondent deux périodes de soutirage (de janvier à mars 2007 et de décembre 2007 à février 2008). Les mois non échantillonnés correspondent à des mois d'arrêt du stockage, c'est-à-dire à une absence d'injection ou de soutirage. En effet, la météo, clémente, ne justifiait pas le soutirage.

L'échantillonnage du gaz injecté est effectué en tête de puits **à la station** via un point de collecte des gaz transportés, ou bien au niveau des **puits d'exploitation** ***(Figure 4.4)***. En effet, le gaz injecté transite par les puits d'exploitation au cours de l'injection afin de remplir la structure.

Lors du soutirage, le gaz est prélevé sur les puits d'exploitation ***(Figure 4.2 et Figure 4.4)***. Un suivi du point de collecte des gaz injectés a également été réalisé pour comparaison durant le cycle de soutirage. La variation des volumes injectés et soutirés au cours du temps a été fournie par l'exploitant.

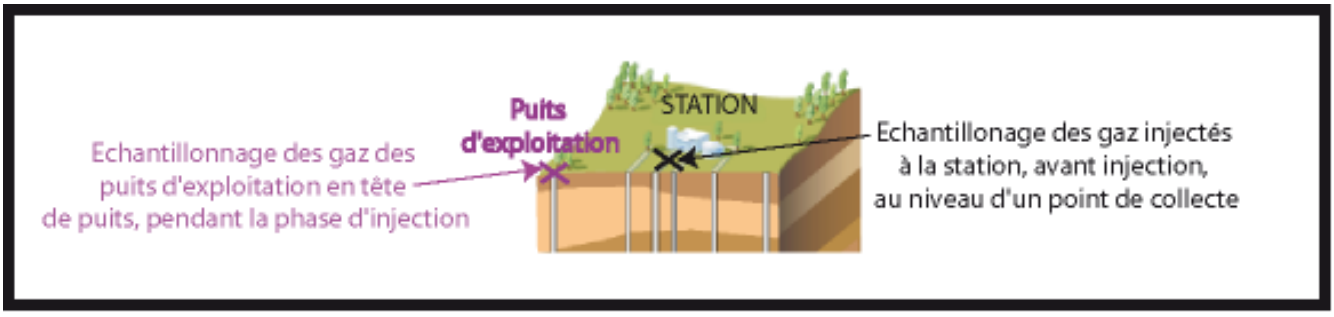


Figure 4.4: *Echantillonnage des gaz pendant la période d'injection, à la station et/ou sur les puits d'exploitation.*

5) Typologie des échantillons prélevés

La carte des puits du stockage de gaz naturel échantillonné est présentée ***Figure 4.5***. Pour des raisons de confidentialité, les noms des puits ont été modifiés.

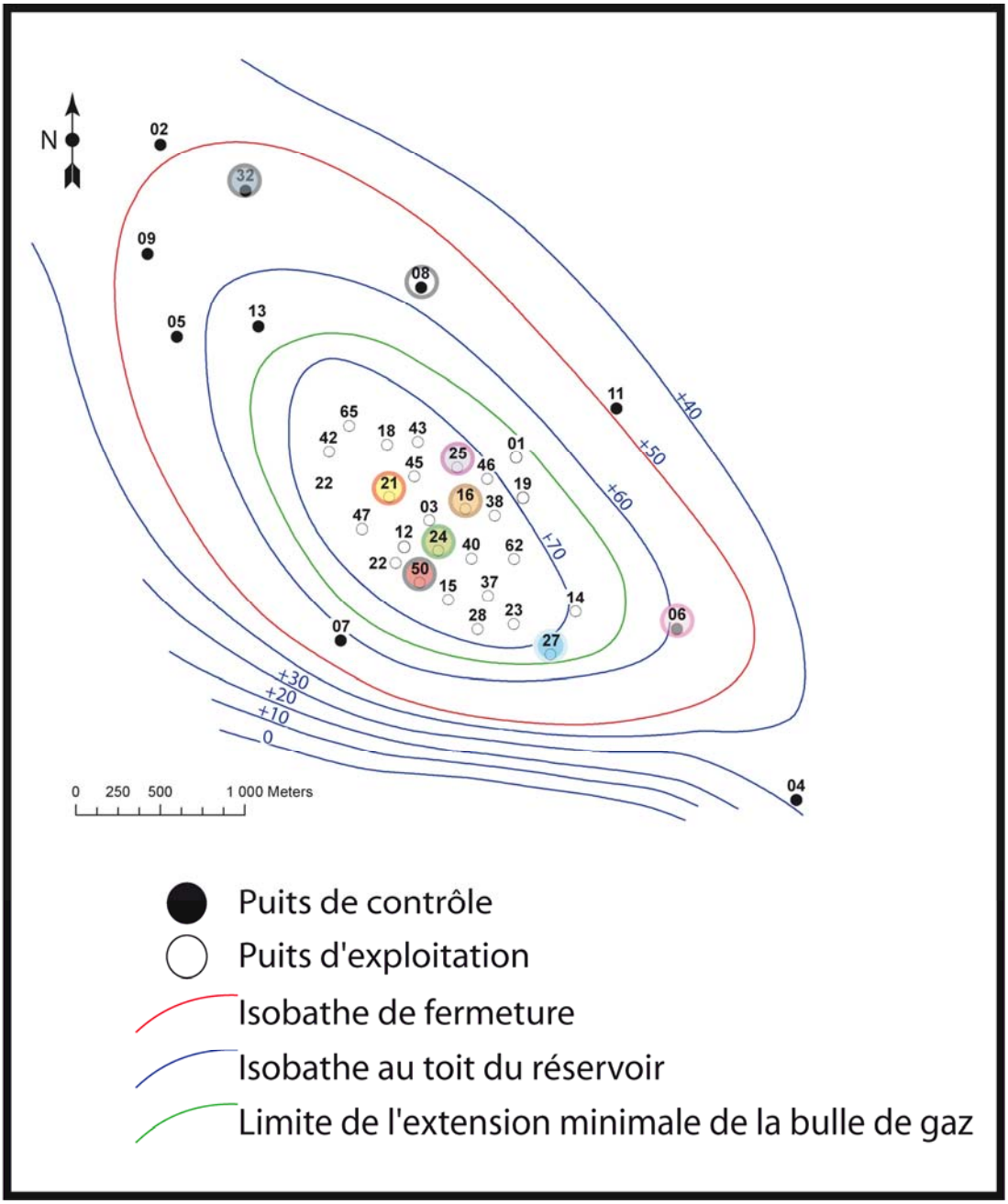


Figure 4.5: *Carte du stockage de gaz naturel échantillonné: puits et structure. La nature des puits (puits d'exploitation/puits de contrôle) est indiquée sur la Figure. Les différentes isobathes (isobathes de fermeture de la structure, isobathes au toit du réservoir, limite de l'extension minimale de la bulle de gaz) sont également représentées, et ont été modifiés pour respecter les critères de confidentialité. La fermeture correspond à la distance verticale entre le toit du réservoir au sommet de la structure anticlinale et le premier point de débordement possible du gaz (Point d'ensellement critique, ou spill-point).*

A. La zone à gaz: les puits d'exploitation

La plupart des échantillons gazeux ont été prélevés sur les puits d'exploitation situés au centre de la zone à gaz (W50, W16, W24, W25, W21). Certains ont été prélevés à proximité du contact gaz/eau (W27) au niveau de la limite de l'extension minimale de la bulle de gaz ***(Figure 4.5)***. Le principe du monitoring effectué sur le site de stockage est schématisé ***Figure 4.6***.

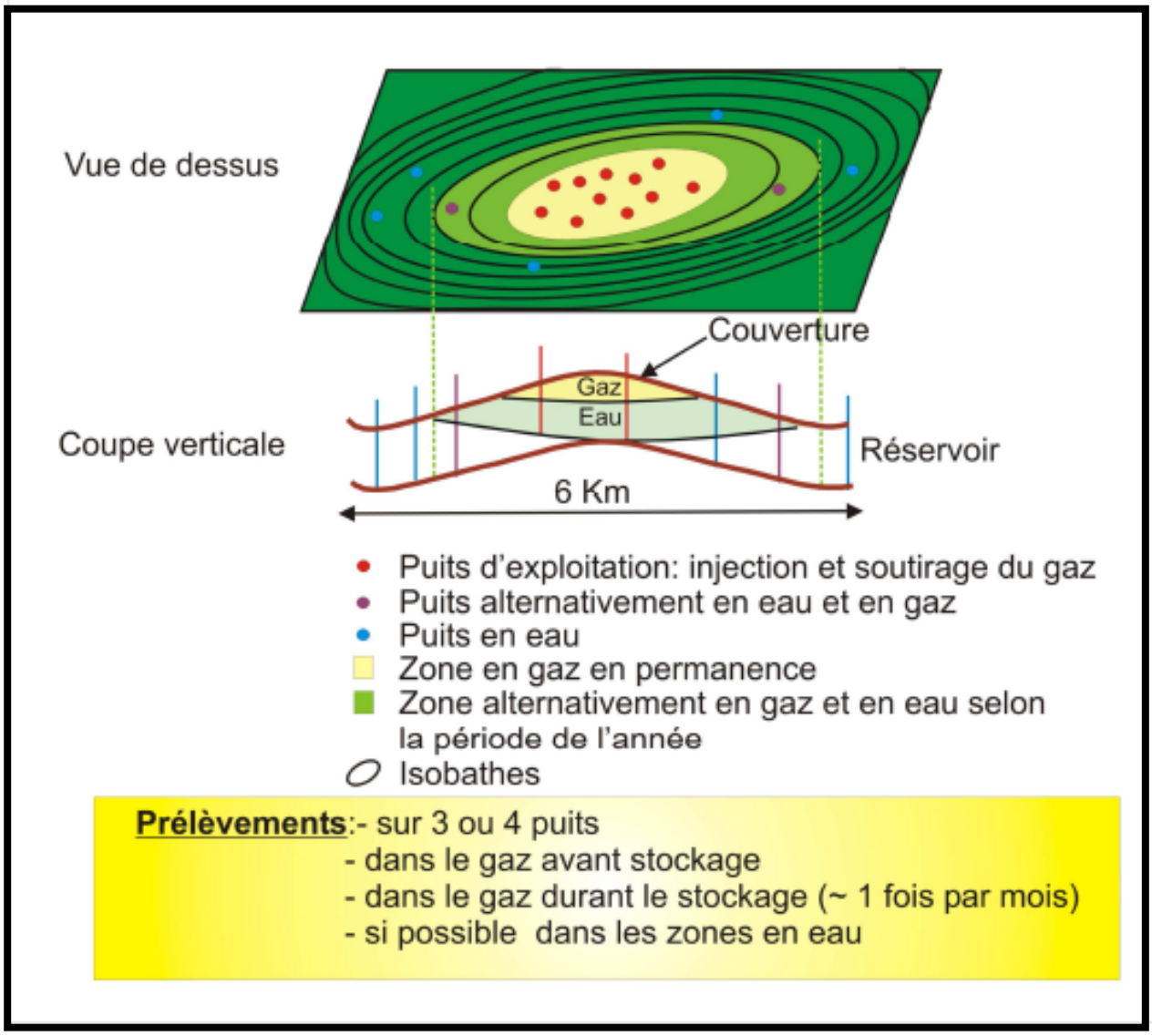


Figure 4.6 : *Principe du monitoring géochimique effectué sur le site de stockage de gaz naturel.*

B. Les puits de contrôle

D'autres puits sont alternativement en eau et en gaz, comme le puits W06, qui est un puits de contrôle ***(Figures 4.2, 4.5, 4.6)***. Au cours de la phase d'injection, sur ce puits, nous avons échantillonné le gaz issu du séparateur et l'eau correspondante. Au cours du soutirage, nous avons échantillonné la phase gaz en tête de puits.
En revanche, certains puits de contrôle échantillonnés sont constamment «en eau» comme les puits W32 et W08. Dans ce cas, le fluide prélevé est l'eau ***(Figures 4.5 et 4.6).***

C. Prélèvement en tête de puits et prélèvement in-situ

De manière générale, les gaz sont prélevés en tête de puits, selon la méthode décrite en annexe (METHODES ANALYTIQUES).
Nous avons pu toutefois assister à un prélèvement de gaz de fond effectué par GDF SUEZ. Ce type de prélèvement nécessite de lourdes infrastructures et s'avère très coûteux. Le gaz prélevé *in situ* au niveau du réservoir sur le puits W16 a pu être ensuite collecté dans nos tubes au laboratoire.
Pour ce même puits, un échantillon prélevé en tête de puits a également été collecté pour comparaison.
Un calendrier des prélèvements et de leur typologie est présenté ***Table 4.2***. Au total, 42 échantillons de gaz, 3 échantillons d'eau ont été prélevés au cours de ces 3 années de monitoring.

6) Géochimie du gaz

La composition moléculaire du gaz (CH_4 à C_4H_{10}, N_2, CO_2, He...) des gaz collectés a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse au laboratoire de géochimie de l'IFP. Certains chromatogrammes ont en outre été fournis par l'exploitant, notamment les chromatographes des gaz injectés.

Des analyses des compositions élémentaires (^{4}He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{36}Ar, ^{84}Kr) et isotopiques ($^{3}He/^{4}He$, $^{40}Ar/^{36}Ar$, $^{38}Ar/^{36}Ar$) des gaz rares ont également été réalisées sur le VG5400 de l'IFP. De même, la composition isotopique des espèces carbonées (CH_4 à C_4H_{10}, CO_2) a été déterminée sur le GC-C-IRMS Mat 253 de l'IFP.

Calendrier des prélèvements

Date	Nom du puits										Type de puits prélevés				Période de prélèvement		
	Puis d'injection	W06	W08	W16	W21	W24	W25	W27	W32	W50	Injection	Exploitation	Contrôle	Remarque	Injection	Soutirage	Arrêt
27/07/2006	#										#				#		
29/08/2006	#										#				#		
06/10/2006						#						#					#
10/01/2007	#				#						#	#				#	
02/02/2007	#				#	#	#				#	#				#	
07/03/2007	#				#	#	#				#	#				#	
27/03/2007	#				#	#	#				#	#				#	
13/04/2007	#									#	#	#			#		
24/04/2007				##						#		#		échantillons de fond+tête de puits (W16)	#		
09/08/2007	#								#	#	#				#		
19/09/2007	#	#	#								#		#		#		
11/12/2007		#		#	#	#	#					#	#			#	
15/01/2008		#		#	#	#	#	#				#	#			#	
26/02/2008		#		#	#	#	#	#				#	#			#	

Table 4.2: *Calendrier des prélèvements de gaz et d'eaux effectués au cours des trois années de test de notre méthodologie de monitoring. Les dates d'échantillonnage, les types de puits échantillonnés et les périodes du cycle au cours desquelles ont été effectués les prélèvements sont précisés.*

IV) Résultats

Les résultats obtenus sont présentés ***Tables 4.3 (a et b), 4.4 (a et b) et 4.5 (a et b)***.

La ***Table 4.3 (a et b)*** présente les compositions chimiques des gaz prélevés pendant l'injection et le soutirage au cours des deux cycles de production.

La ***Table 4.4 (a et b)*** présente les compositions isotopiques des espèces carbonées (CH_4 à C_4H_{10}, CO_2) des gaz échantillonnés. De même, la ***Table 4.5 (a et b)*** représente les concentrations (^{4}He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{84}Kr) et les rapports isotopiques (R/Ra, $^{40}Ar/^{36}Ar$) des gaz rares pour ces gaz.

CYCLE 1

Date	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	Période	de	prélèvement
Puis d'injection											Injection	Soutirage	Arrêt
27/07/2006	_	_	_	1,5	1,4	90,3	4,7	1,8	0,2	0,1	#		
29/08/2006	_	0,01	0,1	1,9	0,5	92,3	3,9	1,0	0,3	0,1	#		
10/01/2007	_	0,01	0,1	2,0	1,0	95,5	0,9	0,3	0,1	0,1		#	
02/02/2007	_	0,03	_	2,0	0,6	96,1	0,9	0,3	0,1	0,1		#	
07/03/2007	_	_	_	2,0	1,0	90,0	4,8	1,4	0,7	0,1		#	
27/03/2007	_	0,02	_	2,1	1,0	95,1	1,1	0,3	0,2	0,1		#	
W21													
10/01/2007	_	_	_	1,6	1,0	92,0	4,4	0,7	0,3	0,1		#	
02/02/2007	_	_	_	1,9	1,0	94,5	1,7	0,5	0,3	0,1		#	
07/03/2007	_	_	2,7	13,5	0,7	76,1	4,6	2,0	0,3	0,1		#	
27/03/2007	_	0,02	_	2,0	0,9	90,4	5,0	1,3	0,3	0,1		#	
W24													
06/10/2006	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_			#
02/02/2007	_	0,01	_	1,7	1,0	91,7	4,5	0,7	0,2	0,1		#	
07/03/2007	_	_	0,4	4,2	0,8	88,5	4,7	1,1	0,3	0,1		#	
27/03/2007	_	0,02	_	1,7	1,0	91,1	4,8	0,9	0,3	0,1		#	
W25													
02/02/2007	_	0,01	_	1,9	1,0	91,3	4,6	0,8	0,3	0,1		#	
07/03/2007	_	_	_	2,0	1,0	91,1	4,7	0,9	0,3	0,1		#	
27/03/2007	_	0,02	_	2,1	0,9	90,4	4,8	1,3	0,3	0,1		#	

CYCLE 2

Date	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	Période	de	prélèvement
Puis d'injection											Injection	Soutirage	Arrêt
13/04/2007	_	0,02	_	1,7	0,5	96,5	0,8	0,2	0,1	0,1	#		
09/08/2007	_	0,02	_	1,6	0,5	93,1	3,9	0,6	0,2	0,1	#		
19/09/2007	_	_	18,0	70,4	0,3	9,8	0,9	0,5	0,1	0,1			
W50													
13/04/2007	_	0,01	_	1,8	1,1	91,3	4,7	0,8	0,3	0,1	#		
24/04/2007	_	0,02	_	2,1	1,1	95,3	0,9	0,3	0,1	0,1	#		
W16													
24/04/2007 échantillon de fond	_	0,02	_	1,7	0,5	96,3	0,9	0,3	0,1	0,1	#		
24/04/2007	_	0,02	_	1,7	1,1	95,2	1,3	0,4	0,2	0,1	#		
11/12/2007	_	0,02	_	1,8	0,7	92,5	4,1	0,6	0,2	0,1		#	
15/01/2008	_	0,02	_	2,1	0,7	92,6	3,9	0,6	0,1	0,03		#	
26/02/2008	_	_	_	1,9	0,9	92,0	4,4	0,7	_	_		#	
W06													
19/09/2007	_	0,02	_	2,3	0,3	90,6	5,1	1,2	0,3	0,2	#		
11/12/2007	_	0,02	_	2,1	0,2	91,2	5,0	1,0	0,2	0,1		#	
15/01/2008	_	0,02	_	2,1	0,2	91,2	5,1	1,0	0,2	0,1		#	
26/02/2008	_	0,02	_	2,1	0,3	91,3	5,1	1,2	_	_		#	
W21												#	
11/12/2007	_	0,02	_	2,3	0,8	91,2	4,5	0,9	0,2	0,1		#	
15/01/2008	_	_	_	1,8	0,7	92,2	4,2	0,8	0,2	0,1		#	
26/02/2008	_	0,02	_	1,8	0,8	92,0	4,5	0,9	_	_		#	

Date	H_2	He	O_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	Période	de	prélèvement
											Injection	Soutirage	Arrêt
W24													
11/12/2007	_	0,02	_	2,3	0,8	91,5	4,3	0,7	0,2	0,1		#	
15/01/2008	_	0,02	_	1,9	0,9	91,5	4,3	1,0	0,2	0,1		#	
26/02/2008	_	0,02	_	1,8	0,9	92,0	4,4	0,8	_	_		#	
W25													
11/12/2007	_	0,02	_	1,7	0,7	92,5	4,2	0,6	0,2	0,1		#	
15/01/2008	_	0,02	_	1,7	0,8	92,0	4,3	0,8	0,2	0,1		#	
26/02/2008	_	0,02	_	1,8	0,8	92,2	4,5	0,7	_	_		#	
W27													
15/01/2008	_	0,02	_	2,2	0,8	91,8	4,2	0,7	0,2	0,1		#	
26/02/2008	_	0,02	_	2,2	0,7	91,5	4,1	1,2	_	_		#	

Table 4.3 (a et b) : *Compositions chimiques des gaz prélevés pendant l'injection et le soutirage au cours des deux cycles de production (cycles 1 et 2).*

Remarque : L'échantillon du puits d'injection prélevé le 19/09/08 étant contaminé par de l'air, la composition chimique du gaz de ce dernier ne sera pas prise en compte dans nos différents diagrammes.

CYCLE 1

Date	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ	$\delta^{13}C(CH_4)$	σ	$\delta^{13}C(C_2H_6)$	σ	$\delta^{13}C(C_3H_8)$	σ	$\delta^{13}C(iC_4H_{10})$	σ	$\delta^{13}C(nC_4H_{10})$	σ	Période	de	prélèvement
Puis d'injection													Injection	Soutirage	Arrêt
27/07/2006	-16,72	0,15	-37,78	0,15	-25,97	0,15	-19,30	0,15	-25,97	0,15	-23,67	0,15	#		
29/08/2006	3,69	0,15	-44,54	0,15	-26,73	0,15	-19,46	0,15	-26,66	0,15	-22,27	0,15	#		
10/01/2007	-1,40	0,15	-42,45	0,15	-27,48	0,15	-21,41	0,15	-26,35	0,15	-23,80	0,15		#	
02/02/2007	-2,91	0,15	-41,36	0,15	-27,25	0,15	-22,13	0,15	-26,44	0,15	-24,09	0,15		#	
07/03/2007	-2,65	0,15	-42,21	0,15	-27,14	0,15	-22,44	0,15	-26,42	0,15	-23,99	0,15		#	
27/03/2007	-3,53	0,15	-41,84	0,15	-27,30	0,15	-22,84	0,15	-26,45	0,15	-24,27	0,15		#	
W21															
10/01/2007	-5,01	0,15	-27,53	0,15	-22,94	0,15	-19,49	0,15	-25,92	0,15	-25,99	0,15		#	
02/02/2007	-1,92	0,15	-42,41	0,15	-27,13	0,15	-22,67	0,15	-26,45	0,15	-24,48	0,15		#	
07/03/2007	-3,69	0,15	-42,20	0,15	-27,03	0,15	-22,80	0,15	-26,28	0,15	-24,16	0,15		#	
27/03/2007	-4,02	0,15	-41,68	0,15	-27,18	0,15	-23,31	0,15	-26,51	0,15	-24,60	0,15		#	
W24															
06/10/2006	-0,39	0,15	-42,48	0,15	-27,59	0,15	-21,90	0,15	-26,52	0,15	-23,88	0,15			#
02/02/2007	-1,57	0,15	-42,63	0,15	-27,26	0,15	-21,95	0,15	-26,44	0,15	-24,06	0,15		#	
07/03/2007	-2,35	0,15	-42,61	0,15	-27,25	0,15	-22,17	0,15	-26,41	0,15	-24,16	0,15		#	
27/03/2007	-2,85	0,15	-42,32	0,15	-27,26	0,15	-22,46	0,15	-26,51	0,15	-24,37	0,15		#	
W25															
02/02/2007	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_		#	
07/03/2007	-3,45	0,15	-42,32	0,15	-27,11	0,15	-22,19	0,15	-26,42	0,15	-23,73	0,15		#	
27/03/2007	-3,79	0,15	-41,99	0,15	-27,17	0,15	-22,86	0,15	-26,46	0,15	-24,20	0,15		#	

CYCLE 2

Date	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ	$\delta^{13}C(CH_4)$	σ	$\delta^{13}C(C_2H_6)$	σ	$\delta^{13}C(C_3H_8)$	σ	$\delta^{13}C(iC_4H_{10})$	σ	$\delta^{13}C(nC_4H_{10})$	σ	Période	de	prélèvement
Puis d'injection													Injection	Soutirage	Arrêt
13/04/2007	0,91	*0,15*	-43,99	*0,15*	-26,61	*0,15*	-19,24	*0,15*	-26,59	*0,15*	-22,73	*0,15*	#		
09/08/2007	2,92	*0,15*	-44,24	*0,15*	-26,73	*0,15*	-19,21	*0,15*	-26,66	*0,15*	-21,65	*0,15*	#		
19/09/2007	-3,85	*0,15*	-40,19	*0,15*	-26,08	*0,15*	-22,80	*0,15*	-25,90	*0,15*	-24,10	*0,15*	#		
W50															
13/04/2007	-1,48	*0,15*	-42,42	*0,15*	-27,15	*0,15*	-22,03	*0,15*	-26,33	*0,15*	-23,96	*0,15*	#		
24/04/2007	-1,27	*0,15*	-42,46	*0,15*	-27,24	*0,15*	-21,77	*0,15*	-26,47	*0,15*	-23,68	*0,15*	#		
W16															
24/04/2007 échantillon de fond	-2,67	*0,15*	-42,58	*0,15*	-27,57	*0,15*	-23,14	*0,15*	-26,52	*0,15*	-24,77	*0,15*	#		
24/04/2007	1,66	*0,15*	-44,14	*0,15*	-26,59	*0,15*	-19,23	*0,15*	-26,57	*0,15*	-23,14	*0,15*	#		
11/12/2007	0,41	*0,15*	-41,52	*0,15*	-26,24	*0,15*	-20,77	*0,15*	-26,33	*0,15*	-23,88	*0,15*		#	
15/01/2008	-2,32	*0,15*	-42,75	*0,15*	-26,98	*0,15*	-21,75	*0,15*	-26,30	*0,15*	-23,75	*0,15*		#	
26/02/2008	-1,32	*0,15*	-42,80	*0,15*	-27,22	*0,15*	-21,92	*0,15*	-26,75	*0,15*	-24,44	*0,15*		#	
W06															
19/09/2007	-12,11	*0,15*	-41,74	*0,15*	-27,40	*0,15*	-23,56	*0,15*	-26,42	*0,15*	-24,72	*0,15*	#		
11/12/2007	-12,25	*0,15*	-41,58	*0,15*	-27,39	*0,15*	-23,46	*0,15*	-26,41	*0,15*	-24,72	*0,15*		#	
15/01/2008	-9,16	*0,15*	-41,88	*0,15*	-27,47	*0,15*	-20,23	*0,15*	-25,17	*0,15*	-22,00	*0,15*		#	
26/02/2008	-9,41	*0,15*	-41,79	*0,15*	-27,10	*0,15*	-23,50	*0,15*	-26,75	*0,15*	-24,99	*0,15*		#	
W21														#	
11/12/2007	-1,46	*0,15*	-42,12	*0,15*	-26,78	*0,15*	-22,18	*0,15*	-26,51	*0,15*	-24,26	*0,15*		#	
15/01/2008	0,83	*0,15*	-43,37	*0,15*	-26,69	*0,15*	-21,71	*0,15*	-26,71	*0,15*	-23,89	*0,15*		#	
26/02/2008	-0,65	*0,15*	-43,13	*0,15*	-27,32	*0,15*	-22,34	*0,15*	-26,74	*0,15*	-24,57	*0,15*		#	

Date	$\delta^{13}C(CO_2)$	σ	$\delta^{13}C(CH_4)$	σ	$\delta^{13}C(C_2H_6)$	σ	$\delta^{13}C(C_3H_8)$	σ	$\delta^{13}C(iC_4H_{10})$	σ	$\delta^{13}C(nC_4H_{10})$	σ	Période	de	prélèvement
													Injection	Soutirage	Arrêt
W24															
11/12/2007	-1,56	*0,15*	-42,70	*0,15*	-27,03	*0,15*	-22,08	*0,15*	-26,60	*0,15*	-24,39	*0,15*		#	
15/01/2008	-2,25	*0,15*	-43,21	*0,15*	-27,26	*0,15*	-22,06	*0,15*	-26,60	*0,15*	-24,57	*0,15*		#	
26/02/2008	-0,41	*0,15*	-42,49	*0,15*	-27,17	*0,15*	-21,84	*0,15*	-26,64	*0,15*	-24,45	*0,15*		#	
W25															
11/12/2007	-2,15	*0,15*	-42,95	*0,15*	-26,77	*0,15*	-20,47	*0,15*	-26,40	*0,15*	-23,36	*0,15*		#	
15/01/2008	0,15	*0,15*	-43,29	*0,15*	-27,30	*0,15*	-21,44	*0,15*	-26,75	*0,15*	-24,08	*0,15*		#	
26/02/2008	-0,62	*0,15*	-42,27	*0,15*	-27,26	*0,15*	-21,47	*0,15*	-26,47	*0,15*	-23,63	*0,15*		#	
W27															
15/01/2008	-6,98	*0,15*	-42,96	*0,15*	-26,97	*0,15*	-21,51	*0,15*	-26,32	*0,15*	-24,46	*0,15*		#	
26/02/2008	-1,25	*0,15*	-42,94	*0,15*	-27,66	*0,15*	-21,79	*0,15*	-26,71	*0,15*	-24,13	*0,15*		#	

Table 4.4 (a et b) : *Compositions isotopiques des espèces carbonées (CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, iC_4H_{10}, nC_4H_{10}) des gaz prélevés pendant l'injection et le soutirage au cours des deux cycles de production (cycles 1 et 2).*
Remarque : les barres d'erreur, qui sont toutes identiques, ont été estimées à partir de la répétabilté des résultats obtenus sur les standards.

CYCLE 1

Date	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{40}Ar	σ	^{84}Kr	σ	R/Ra	σ	^{40}Ar/^{36}Ar	σ	Période	de	prélèvement
Puis d'injection													Injection	Soutirage	Arrêt
27/07/2006	*67,57*	*0,50*	7,10E-01	*9,28E-03*	83,56	*2,50*	5,14E-03	*2,43E-06*	0,112	*0,009*	494	*8*	#		
29/08/2006	*132,25*	*0,79*	2,23E-02	*9,93E-04*	79,89	*1,99*	5,35E-03	*2,45E-06*	0,082	*0,004*	478	*8*	#		
10/01/2007	*109,48*	*0,53*	4,39E-02	*2,70E-03*	33,89	*1,72*	3,37E-03	*2,84E-06*	0,117	*0,007*	529	*15*		#	
02/02/2007	*120,74*	*0,73*	2,89E-01	*1,37E-03*	73,42	*2,01*	7,77E-03	*3,80E-06*	0,099	*0,005*	366	*4*		#	
07/03/2007	*247,89*	*1,37*	1,63E-01	*2,61E-03*	49,59	*1,13*	5,98E-03	*4,25E-06*	0,113	*0,006*	441	*6*		#	
27/03/2007	*183,12*	*1,35*	5,07E-02	*2,61E-03*	23,03	*0,86*	2,22E-03	*1,22E-06*	0,102	*0,005*	460	*10*		#	
W21															
10/01/2007	125,12	*0,81*	5,27E-02	*1,70E-03*	71,40	*2,21*	4,50E-03	*2,59E-06*	0,090	*0,009*	491	*10*		#	
02/02/2007	168,43	*1,16*	2,60E-02	*4,48E-05*	_	_	_	_	0,101	*0,004*	_	_		#	
07/03/2007	_	_	_	_	63,51	*3,24*	4,58E-03	*6,62E-06*	_	_	475	*17*		#	
27/03/2007	137,73	*1,35*	4,94E-02	*9,71E-04*	78,58	*1,78*	4,98E-03	*2,34E-06*	0,133	*0,006*	505	*10*		#	
W24															
06/10/2006	*77,35*	*0,37*	_	_	_	_	_	_	0,158	*0,009*	_	_			#
02/02/2007	*121,73*	*0,74*	3,64E-02	*1,12E-03*	87,97	*1,74*	5,64E-03	*1,26E-06*	0,095	*0,005*	490	*6*		#	
07/03/2007	*234,05*	*1,31*	7,78E-02	*2,29E-03*	78,68	*2,32*	5,36E-03	*2,46E-06*	0,110	*0,006*	411	*4*		#	
27/03/2007	*129,43*	*0,76*	4,00E-02	*7,65E-04*	28,76	*0,83*	3,61E-03	*2,07E-06*	0,102	*0,004*	491	*23*		#	
W25															
02/02/2007	116,05	*0,72*	5,49E-02	*1,21E-03*	94,36	*2,03*	6,23E-03	*1,80E-06*	0,101	*0,005*	483	*5*		#	
07/03/2007	246,10	*1,39*	8,59E-02	*2,46E-03*	64,84	*1,51*	5,37E-03	*1,65E-06*	0,119	*0,005*	520	*6*		#	
27/03/2007	182,74	*1,36*	5,34E-02	*1,07E-03*	35,33	*0,74*	3,23E-03	*1,02E-06*	0,107	*0,005*	487	*12*		#	

CYCLE 2

Date	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{40}Ar	σ	^{84}Kr	σ	R/Ra	σ	^{40}Ar/^{36}Ar	σ	Période	de	prélèvement
Puis d'injection													Injection	Soutirage	Arrêt
13/04/2007	192,81	*1,40*	1,89E-02	*1,42E-03*	32,93	*0,80*	2,72E-03	*1,19E-06*	0,081	*0,005*	496	*9*	#		
09/08/2007	172,30	*1,20*	3,33E-02	*5,45E-05*	55,70	*1,66*	7,39E-03	*5,47E-06*	0,088	*0,004*	408	*29*	#		
19/09/2007	218,17	*0,88*	1,23E-01	*1,00E-04*	54,16	*2,30*	5,09E-03	*4,87E-06*	0,203	*0,011*	397	*27*	#		
W50															
13/04/2007	125,47	*0,39*	6,59E-02	*1,12E-03*	25,73	*0,56*	2,32E-03	*9,53E-07*	0,126	*0,006*	423	*14*	#		
24/04/2007	112,94	*0,32*	1,17E-01	*1,06E-03*	110,49	*2,41*	5,27E-03	*2,11E-06*	0,127	*0,009*	440	*8*	#		
W16															
24/04/2007 échantillon de fond	137,10	*0,97*	2,40E-01	*1,44E-03*	90,47	*5,99*	6,28E-03	*5,97E-06*	0,104	*0,005*	399	*4*	#		
24/04/2007	156,31	*1,11*	8,83E-02	*1,68E-03*	39,68	*1,14*	4,07E-03	*3,18E-06*	0,087	*0,005*	395	*3*	#		
11/12/2007	192,06	*3,61*	5,48E-02	*1,66E-03*	67,80	*1,49*	4,45E-03	*7,42E-07*	0,103	*0,008*	505	*5*		#	
15/01/2008	163,78	*2,94*	3,94E-02	*3,21E-03*	96,97	*1,39*	7,20E-03	*1,36E-06*	0,102	*0,005*	487	*9*		#	
26/02/2008	170,05	*3,81*	7,42E-02	*1,81E-03*	63,01	*1,95*	4,84E-03	*9,01E-07*	0,117	*0,006*	480	*15*		#	
W06															
19/09/2007	168,69	*0,66*	9,99E-02	*2,62E-03*	146,88	*2,64*	1,00E-02	*3,72E-06*	0,146	*0,008*	492	*5*	#		
11/12/2007	205,91	*3,02*	5,44E-01	*5,36E-02*	79,71	*1,40*	6,23E-03	*8,21E-07*	0,117	*0,007*	506	*8*		#	
15/01/2008	193,17	*4,00*	3,86E-01	*2,67E-03*	82,22	*1,11*	6,26E-03	*1,27E-06*	0,118	*0,006*	455	*13*		#	
26/02/2008	212,11	*6,36*	5,20E-02	*1,56E-03*	64,73	*1,33*	5,44E-03	*8,80E-07*	0,104	*0,017*	497	*9*		#	
W21														#	
11/12/2007	205,36	*2,72*	2,14E-01	*1,94E-03*	141,25	*1,87*	9,94E-03	*2,01E-06*	0,123	*0,022*	443	*4*		#	
15/01/2008	181,90	*4,40*	4,96E-02	*2,00E-03*	116,00	*1,55*	1,03E-02	*1,86E-06*	0,105	*0,007*	498	*5*		#	
26/02/2008	186,22	*2,20*	4,03E-02	*3,08E-03*	64,35	*1,58*	5,07E-03	*9,50E-07*	0,099	*0,005*	462	*9*		#	

Date	^{4}He	σ	^{20}Ne	σ	^{40}Ar	σ	^{84}Kr	σ	R/Ra	σ	$^{40}Ar/^{36}Ar$	σ	Période	de	prélèvement
													Injection	Soutirage	Arrêt
W24															
11/12/2007	207,63	*3,62*	3,02E-01	*2,33E-03*	110,98	*1,29*	1,04E-02	*2,61E-06*	0,121	*0,004*	454	*8*		#	
15/01/2008	165,66	*4,26*	6,30E-02	*2,13E-03*	93,98	*0,99*	1,05E-02	*2,23E-06*	0,110	*0,009*	515	*9*		#	
26/02/2008	165,64	*4,52*	8,89E-02	*2,10E-03*	63,61	*1,22*	4,78E-03	*1,08E-06*	0,106	*0,008*	481	*7*		#	
W25															
11/12/2007	223,94	*4,70*	7,54E-02	*1,14E-02*	92,53	*1,08*	9,91E-03	*2,16E-06*	0,089	*0,007*	522	*13*		#	
15/01/2008	150,11	*4,12*	5,17E-02	*1,86E-03*	90,72	*1,01*	9,92E-03	*1,90E-06*	0,106	*0,006*	496	*14*		#	
26/02/2008	178,02	*3,19*	4,49E-02	*2,28E-03*	62,49	*1,12*	4,77E-03	*7,66E-07*	0,100	*0,005*	472	*12*		#	
W27															
15/01/2008	177,44	*3,75*	1,05E-01	*2,10E-03*	88,99	*0,83*	8,25E-03	*1,20E-06*	0,099	*0,006*	514	*11*		#	
26/02/2008	172,37	*3,97*	7,18E-02	*4,07E-03*	45,96	*0,83*	3,72E-03	*5,82E-07*	0,116	*0,005*	482	*11*		#	

Table 4.5 (a et b) : *Concentrations (^{4}He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{84}Kr) et rapports isotopiques (R/Ra, $^{40}Ar/^{36}Ar$) des gaz rares des gaz prélevés pendant l'injection et le soutirage au cours des deux cycles de production (cycles 1 et 2).*

1) La composition chimique du gaz

A. Description

La composition chimique des gaz injectés et soutirés est donnée ***Figure 4.7***, pour le premier cycle d'injection/soutirage, et ***Figure 4.8*** pour le deuxième cycle.

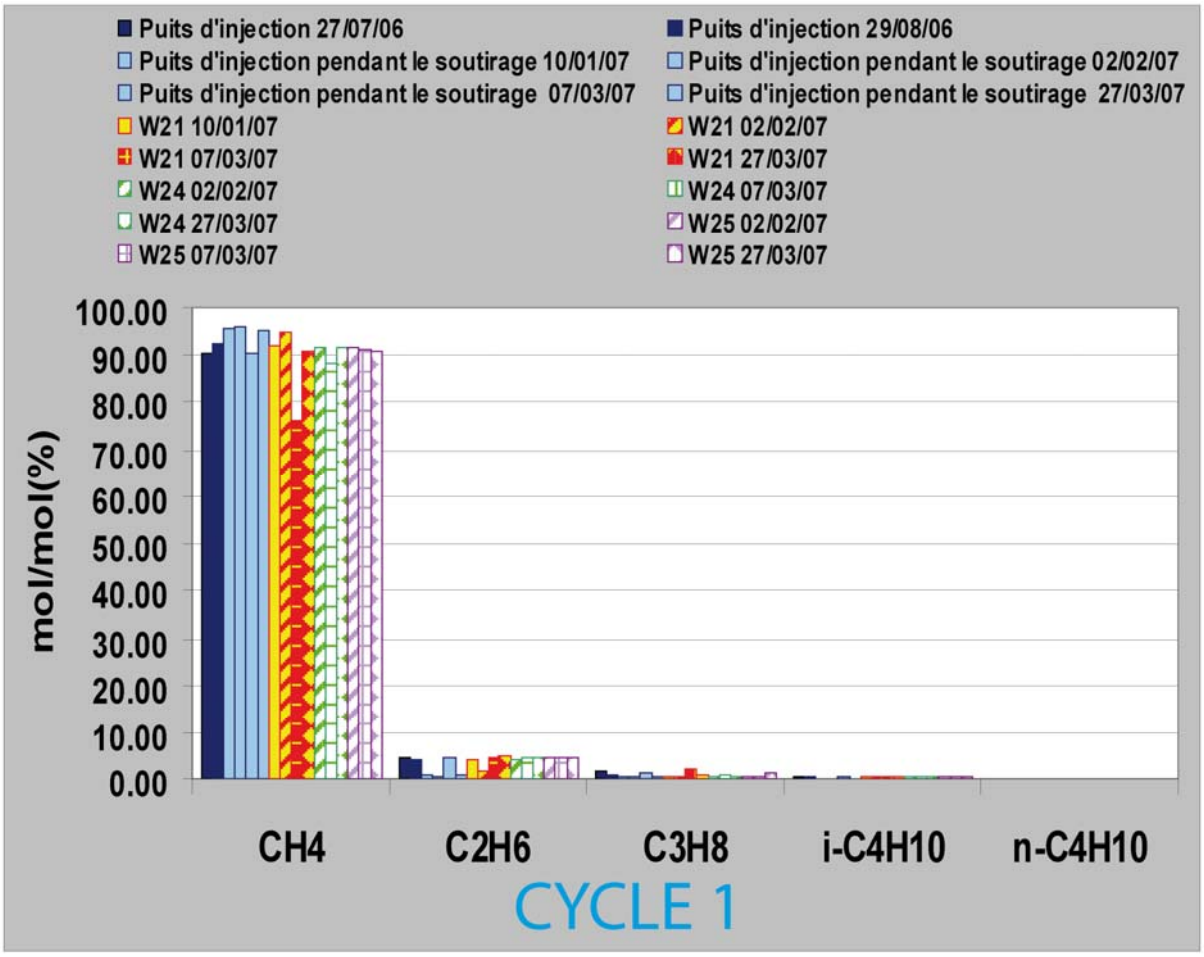


Figure 4.7: *Compositions chimiques des gaz injectés et soutirés durant le premier cycle d'injection/soutirage (de juillet 2006 à mars 2007).*

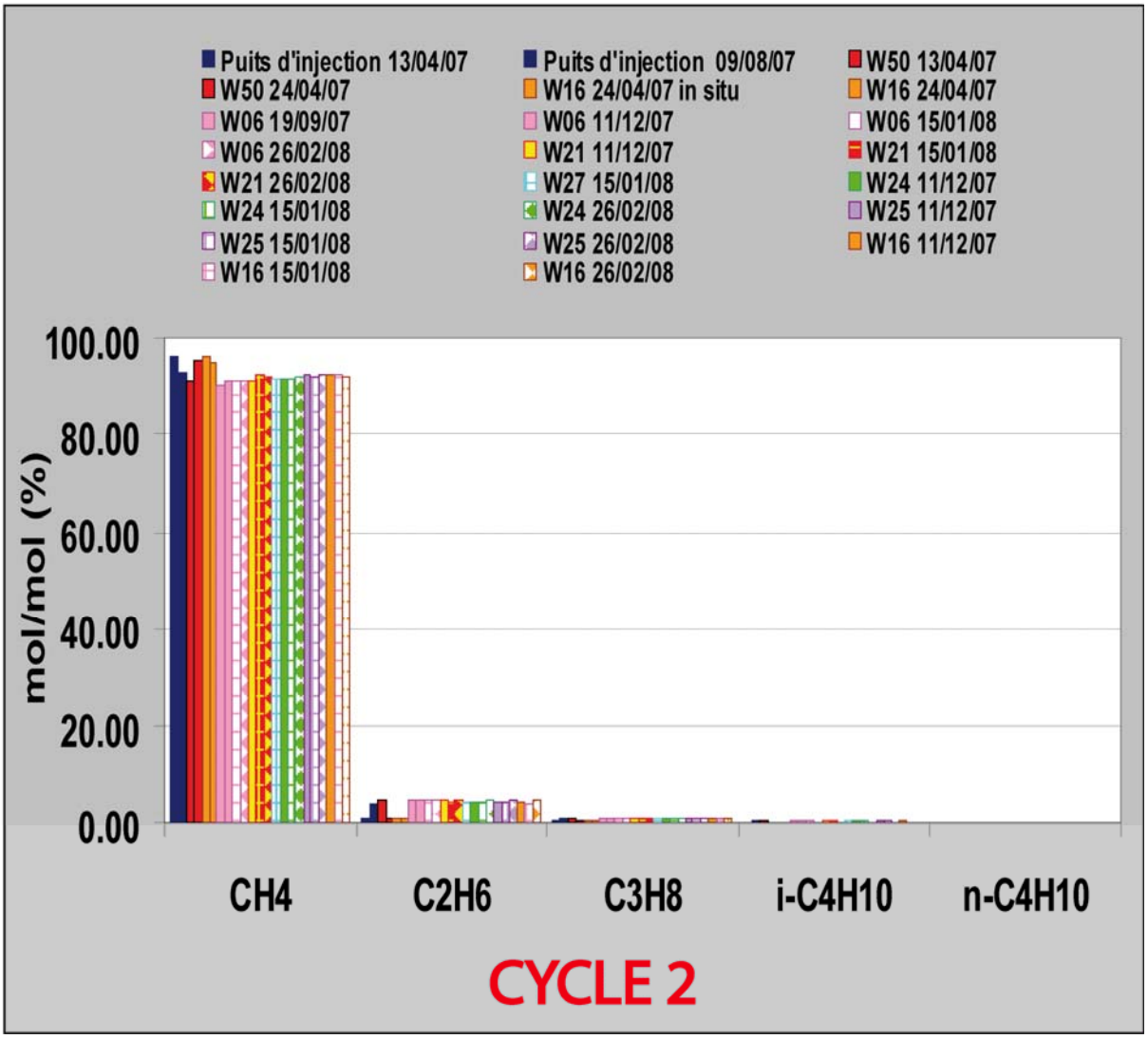


Figure 4.8: *Compositions chimiques des gaz injectés et soutirés durant le second cycle d'injection/soutirage (d'avril 2007 à février 2008).*

i. Les gaz injectés

Pour les gaz injectés au cours du cycle 1 ***(Figure 4.7)***, le méthane constitue de 90,0 à 96,0% du gaz total, et le CO_2 de 0,4 à 1,4 %. Les C_2+ constituent de 1,3 à 6,8% du gaz, le reste de la phase gazeuse étant de l'azote et de l'hélium.

La composition du gaz injecté au cours du cycle 2 est très comparable ***(Figure 4.8)***. Une certaine "qualité" de gaz semblable est ainsi maintenue dans la structure. Le méthane constitue de 90,6 à 96,5 % du gaz total, le CO_2 de 0,3 à 1,1%, et les C_2+ de 1,2 à 6,7 %.

ii. Les gaz soutirés

Les compositions des gaz soutirés au cours du cycle 1 ne présentent pas de différences majeures avec celles des gaz injectés ***(Figure 4.7)***.

Pour le cycle 1, les gaz soutirés sont constitués de 76,1 à 94,5 % de CH_4. Le CO_2 constitue de 0,7 à 1,0 % du gaz total et les C_2+ de 2,6 à 7,1%.
La plus faible proportion de méthane rencontrée pour l'échantillon du puits W21, prélevé le 07/03/07 s'explique par la contamination atmosphérique de l'échantillon (***Figure 4.7***).

Pour le cycle 2 ***(Figure 4.8)***, le CH_4 constitue de 91,2 à 92,6% du gaz, le CO_2 de 0,2 à 0,9% et les C_2+ de 4,7 à 6,5%.

La classification des gaz naturels (Rojey et Durand, 1994) indique qu'il s'agit de gaz secs non acides, qui ne forment ainsi pas de phase liquide dans les conditions de production. En d'autres termes, le gaz contient peu d'hydrocarbures plus lourds que le méthane ***(Table 4.6)***.

	1	2	3	4
Ethane et hydrocarbures supérieurs	**<10**	**<10**	**>10**	**>10**
Hydrogène sulfuré	**<1**	**>1**	**<1**	**>1**
Dioxyde de carbone	**<2**	**>2**	**<2**	**>2**
Appellation simplifiée	**Gaz sec non acide**	**Gaz sec acide**	**Gaz humide non acide**	**Gaz humide acide**

Table 4.6: *La classification des gaz naturels (Rojey et Durand, 1994). Les gaz échantillonnés sont de type 1.*

B. Évolution au cours du temps

Les ***Figures 4.9 et 4.10*** présentent l'évolution des compositions chimiques des gaz soutirés au cours du temps. Aucune évolution particulière des compositions chimiques n'est notable. Certains ajouts d'azote correspondent à une légère contamination atmosphérique des échantillons au cours de l'analyse et/ou du prélèvement.

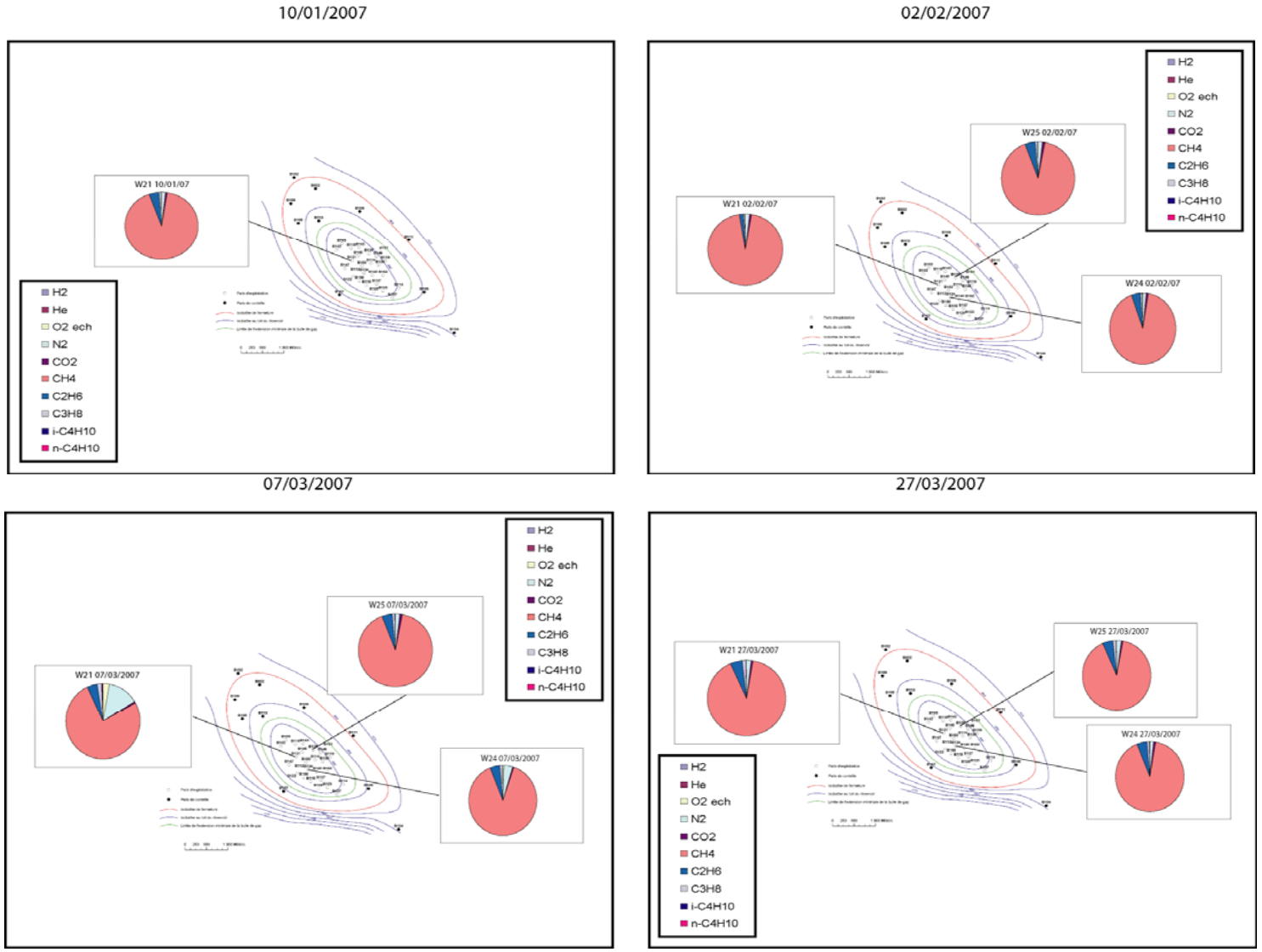


Figure 4.9: *Evolution de la composition chimique des gaz soutirés au cours du cycle 1 (du 10/01/2007 au 27/03/07). Les compositions chimiques sont associées aux puits prélevés et la date des prélèvements est indiquée sur la Figure.*

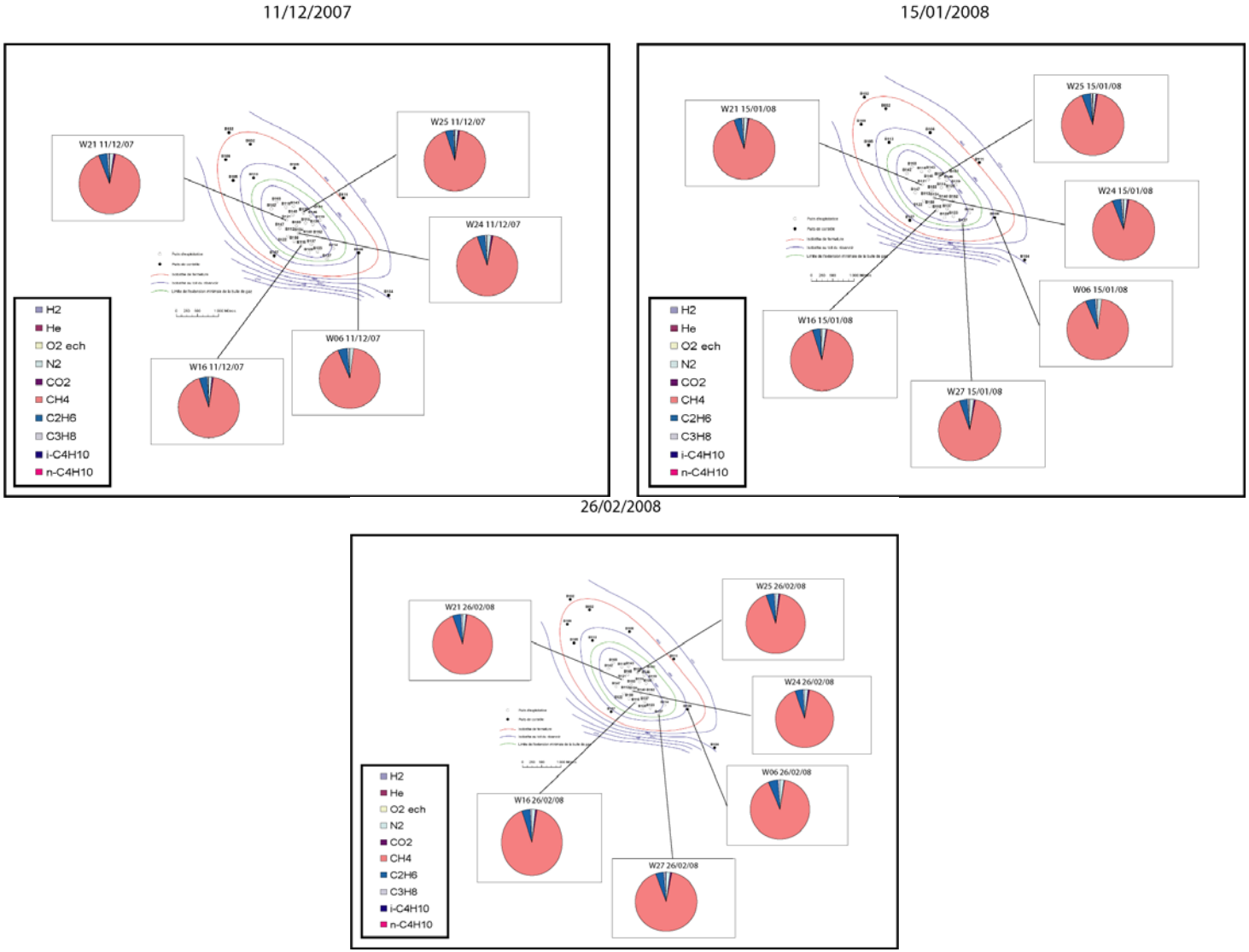


Figure 4.10: *Evolution de la composition chimique des gaz soutirés au cours du cycle 2 (du 11/12/2007 au 26/02/2008). Les compositions chimiques sont associées aux puits prélevés et la date des prélèvements est indiquée sur la Figure.*

2) La composition isotopique des espèces carbonées

A. Cycle 1

La ***Figure 4.11*** présente l'ensemble des compositions isotopiques des espèces carbonées (CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, iC_4H_{10} et nC_4H_{10}) des gaz échantillonnés au cours du cycle 1.

Les compositions isotopiques du CH_4 des deux prélèvements de gaz injectés au cours du cycle 1 sont de –44,53(± 0,15) et –37,78 (± 0,15) ‰. Les compositions isotopiques du CO_2 sont plus variables, et sont de –16,72 (± 0,15) et 3,69 (± 0,15) ‰, respectivement ***(Figure 4.11)***.

Les compositions isotopiques des gaz soutirés sont comprises entre -42,63 (± 0,15) et -27,53 (± 0,15) ‰ pour le CH_4 et entre -5,01 (± 0,15) et -0,39 (± 0,15) ‰ pour le CO_2, respectivement ***(Figure 4.11)***.

Les $\delta^{13}C(CO_2)$ et les $\delta^{13}C(CH_4)$ des gaz soutirés sont donc relativement variables, au contraire des compositions isotopiques des autres hydrocarbures gazeux (C_2H_6, C_3H_8, iC_4H_{10} et nC_4H_{10}), qui sont très proches de celles des gaz injectés.

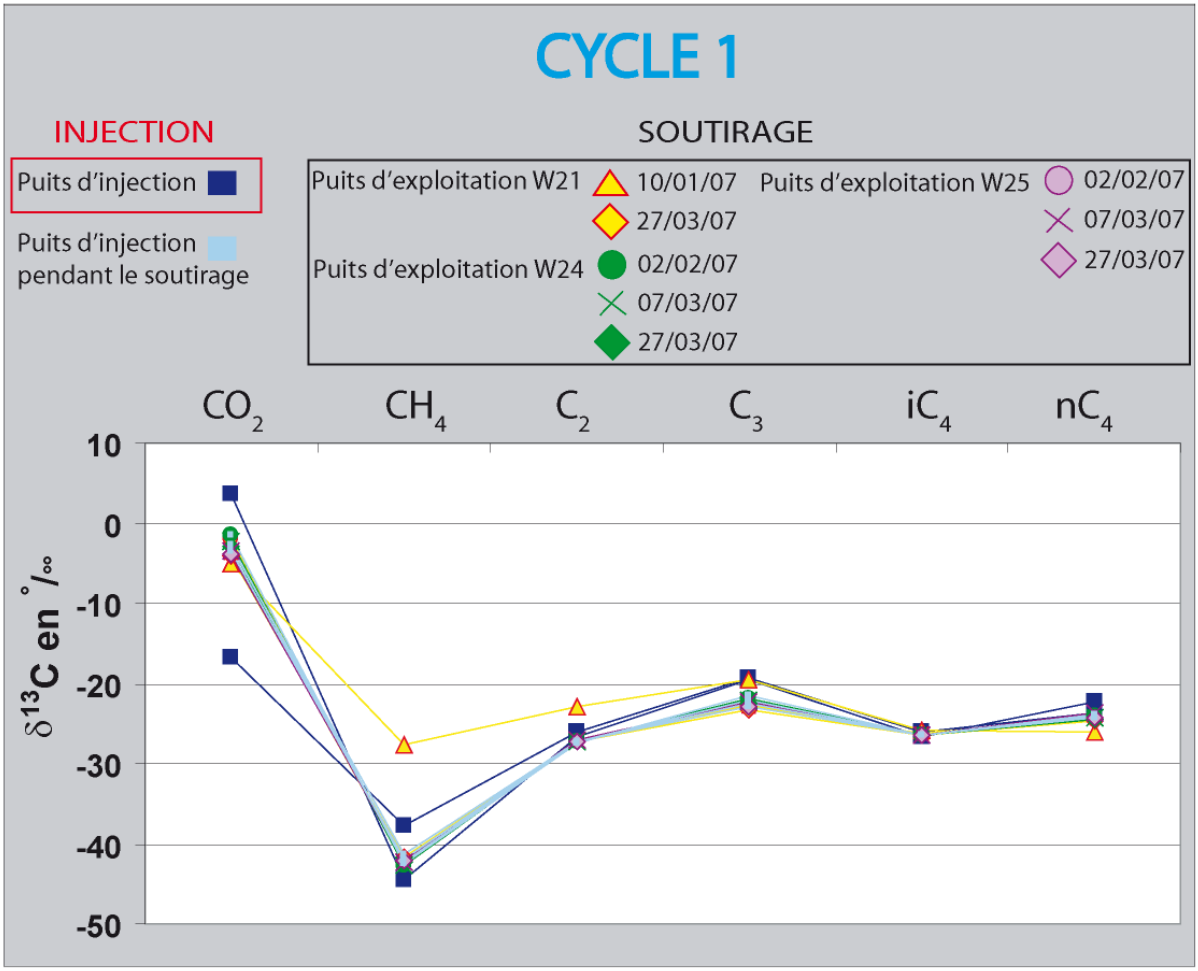


Figure 4.11: *Compositions isotopiques des espèces carbonées des gaz injectés et soutirés au cours du cycle 1.*

B. Cycle 2

La ***Figure 4.12*** présente l'ensemble des compositions isotopiques des espèces carbonées (CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, iC_4H_{10} et nC_4H_{10}) des gaz échantillonnés au cours du cycle 2.

Les compositions isotopiques du CH_4 du gaz injecté sont comprises entre –44,24 (± 0,15) et –40,19 (± 0,15) ‰. Comme nous l'avions déjà observé pour les gaz du cycle 1, les compositions du $\delta^{13}C(CO_2)$ sont plus variables et sont comprises entre -12,11 (± 0,15) et 2,92 (± 0,15) ‰. La composition de $\delta^{13}C(CO_2)$ la plus légère reportée au cours de la phase d'injection correspond au gaz échantillonné sur le puits de contrôle W06 ***(Figure 4.12)***.

Les compositions isotopiques des gaz soutirés sont comprises entre -43,37 (± 0,15) et -41,52 (± 0,15) ‰ pour le CH_4 et entre -12,25 (± 0,15) et 0,83 (± 0,15) ‰ pour le CO_2, ***(Figure 4.12)***.

De même, les gaz du puits de contrôle W06 prélevé au cours du soutirage se distinguent très nettement des autres gaz prélevés sur les puits d'exploitation par des $\delta^{13}C(CO_2)$ plus légers. Pour ce puits de contrôle, cette tendance est donc notable au cours des deux phases (injection et soutirage) du cycle de production du gaz.

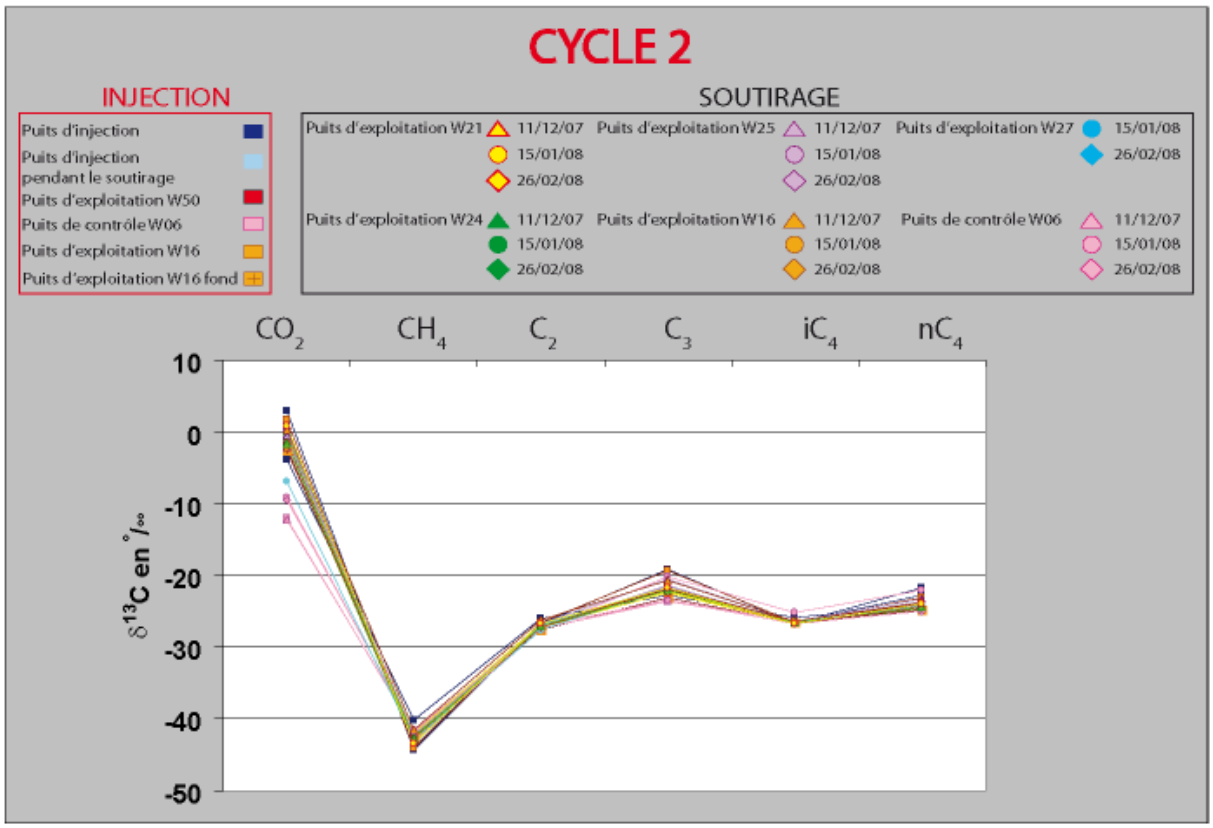


Figure 4.12: *Compositions isotopiques des espèces carbonées des gaz injectés et soutirés au cours du cycle 2.*

C. Evolution au cours du temps des compositions isotopiques des gaz

L'évolution des compositions isotopiques des espèces carbonées des différents gaz (injectés et soutirés) est représentée ***Figure 4.13*** et ***Figure 4.14*** pour le cycle 1 et ***Figure 4.15*** et ***Figure 4.16*** pour le cycle 2.

i. Cycle 1

✓ $\delta^{13}C(CO_2)$ ***(Figure 4.13)***

Excepté pour l'échantillon W21 prélevé le 10/01/07, qui présente une dilution par une composante atmosphérique, les $\delta^{13}C$ du CO_2 des gaz soutirés sont compris dans la gamme de valeur définie par les pôles d'injection. Les compositions isotopiques deviennent de plus en plus légères au cours du cycle de soutirage.

- ✓ $\delta^{13}C(CH_4)$ ***(Figure 4.13)***

De même, les $\delta^{13}C$ du CH_4 ont une composition intermédiaire de celles des pôles d'injection. Aucune tendance n'est clairement distinguable lorsque l'on considère l'évolution des compositions isotopiques au cours du temps.

- ✓ $\delta^{13}C(C_2H_6)$ ***(Figure 4.13)***

Si l'on considère la composition isotopique du gaz du puits W24 lors de la phase d'arrêt du réservoir, les $\delta^{13}C$ des gaz soutirés sont dans la gamme des valeurs des gaz injectés. Une légère augmentation puis une légère diminution des $\delta^{13}C$ est observable pour l'ensemble des puits échantillonnés.

- ✓ $\delta^{13}C(C_3H_8)$ ***(Figure 4.14)***

Les $\delta^{13}C$ des gaz soutirés sont plus légers (plus négatifs) que les $\delta^{13}C$ des gaz injectés dans la structure. Une diminution relativement nette des $\delta^{13}C$ au cours du soutirage peut également être soulignée.

- ✓ $\delta^{13}C(iC_4H_{10})$ ***(Figure 4.14)***

Les $\delta^{13}C$ des gaz soutirés sont dans la gamme définie par les pôles injectés. Une très subtile diminution des $\delta^{13}C$ au cours du temps se déroule au cours du soutirage, bien que cette tendance ne soit pas constatée sur tous les puits, notamment le puits W21.

- ✓ $\delta^{13}C(nC_4H_{10})$ ***(Figure 4.14)***

De même que pour les $\delta^{13}C(iC_4H_{10})$, une légère diminution des compositions isotopiques au cours du temps est observable, si l'on ne considère pas la composition isotopique de l'échantillon contaminé (gaz du puits W21, prélevé le 10/01/07).

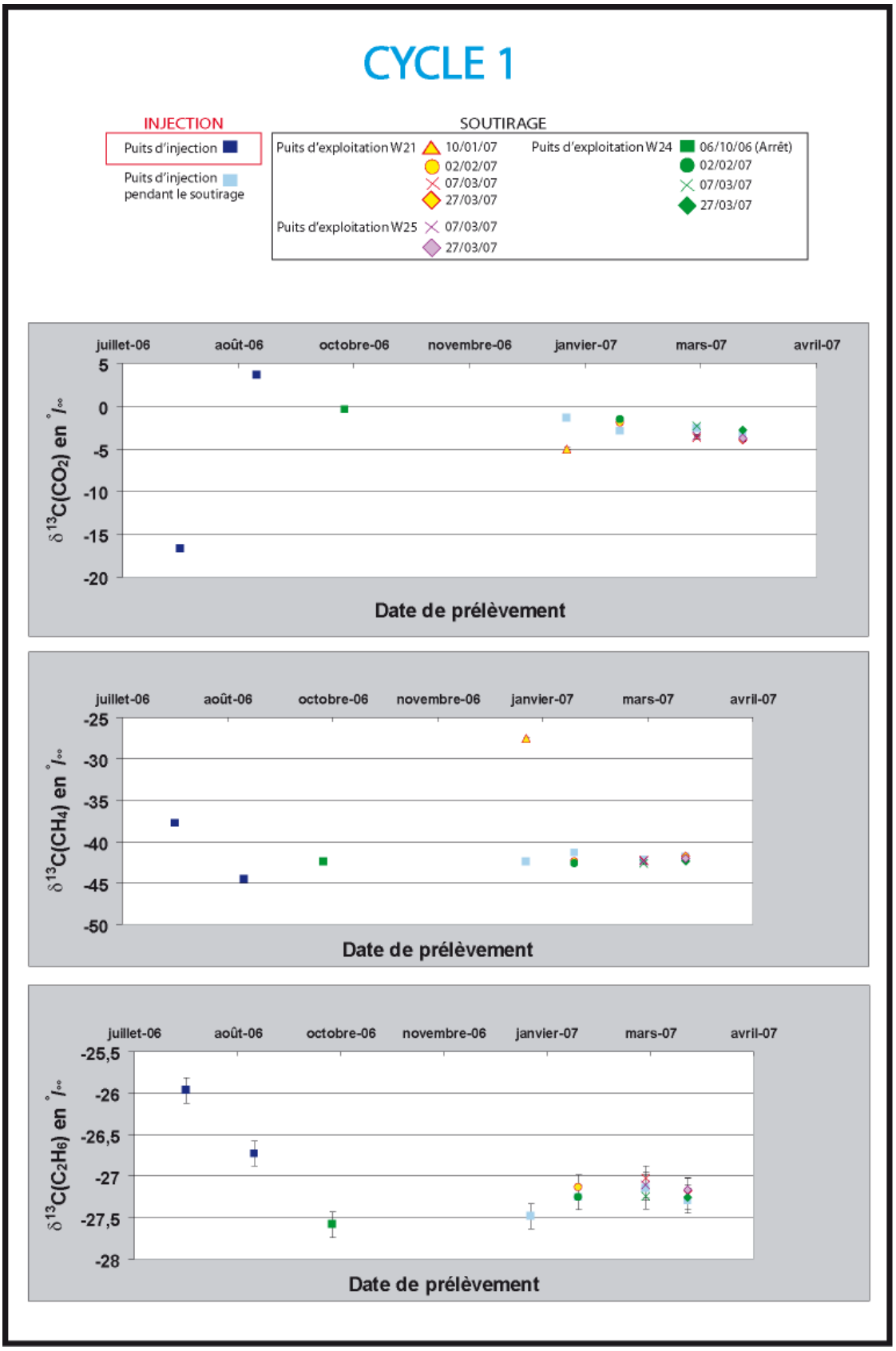


Figure 4.13: *Evolution au cours du temps de la composition isotopique des gaz injectés et soutirés au cours du cycle 1.*
Cas du $\delta^{13}C(CO_2)$, $\delta^{13}C(CH_4)$ et du $\delta^{13}C(C_2H_6)$.

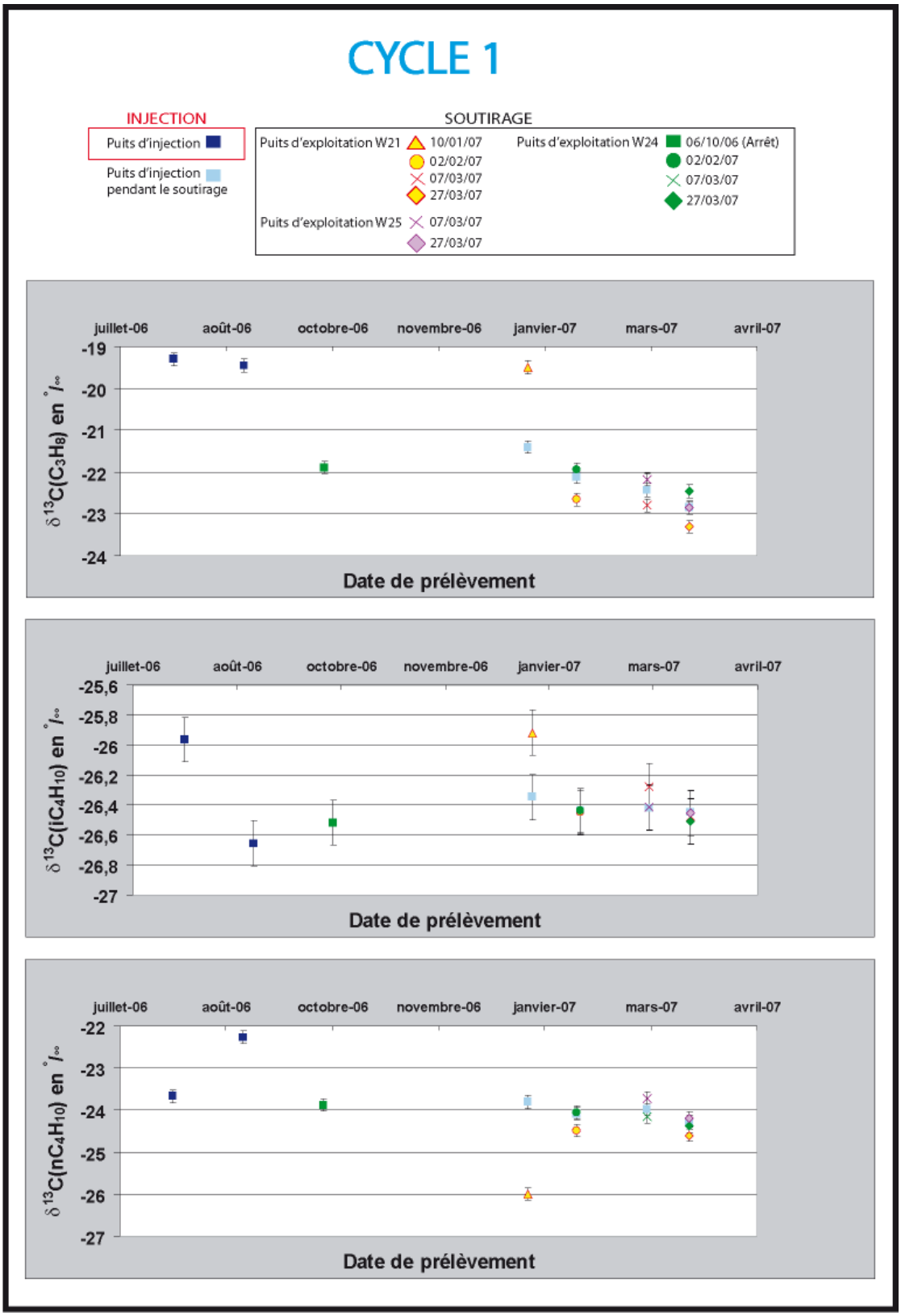


Figure 4.14: *Evolution au cours du temps de la composition isotopique des gaz injectés et soutirés au cours du cycle 1.*
Cas du $\delta^{13}C(C_3H_8)$, $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et du $\delta^{13}C(nC_4H_{10})$.

ii. Cycle 2

- ✓ $\delta^{13}C(CO_2)$ ***(Figure 4.15)***

A l'exception du puits W27 prélevé le 15/01/08, les compositions isotopiques des gaz soutirés sont comprises dans la gamme de valeur définie par les pôles d'injection.

A la fin du soutirage, les compositions isotopiques des gaz des puits d'exploitation (W16, W21, W24, W25, W27) deviennent en outre plus homogènes.

De plus, à la fin du soutirage, il est également notable que les $\delta^{13}C(CO_2)$ des gaz du puits de contrôle W06 tendent à être plus positifs, et se rapprochent des compositions des gaz soutirés par les puits d'exploitation.

- ✓ $\delta^{13}C(CH_4)$ ***(Figure 4.15)***

Tout comme nous l'avions constaté au cours du cycle 1, les $\delta^{13}C$ du CH_4 ont une composition intermédiaire de celles des pôles d'injection, et ce quelle que soit la nature du puits considéré (exploitation et contrôle). De même, au cours du temps, aucune tendance significative n'est constatée. Les compositions des gaz soutirés semblent toutefois plus homogènes que celles des gaz prélevés lors de l'injection.

- ✓ $\delta^{13}C(C_2H_6)$ ***(Figure 4.15)***

Au contraire du $\delta^{13}C(CO_2)$ et du $\delta^{13}C(CH_4)$, une diminution du $\delta^{13}C(C_2H_6)$ au cours du temps est clairement notable sur l'ensemble des puits. Les compositions isotopiques des gaz semblent en outre s'homogénéiser au cours de l'avancement du soutirage.

- ✓ $\delta^{13}C(C_3H_8)$ ***(Figure 4.16)***

Les $\delta^{13}C$ des gaz soutirés sont dans la gamme définie par les pôles injectés. De plus, aucune évolution semblable des compositions isotopiques au cours du temps ne peut être révélée d'un puits d'exploitation à l'autre.
Toutefois, une légère diminution des $\delta^{13}C$ est notable, comme nous l'avions déjà constaté au préalable pour les gaz du cycle 1.

Tout comme pour le $\delta^{13}C(CO_2)$, le $\delta^{13}C(C_3H_8)$ des gaz du puits W06 est plus négatif (autour de –23,5 ‰) que les $\delta^{13}C(C_3H_8)$ des gaz des puits d'exploitation. Seul le gaz prélevé le 15/01/08 sur le puits de contrôle a une composition plus lourde (-20,23 (±0,15) ‰) que celles des autres gaz.

A la fin du soutirage, le $\delta^{13}C(C_3H_8)$ du puits de contrôle persiste toutefois à être plus négatif que les compositions mesurées sur les puits d'exploitation.

- ✓ $\delta^{13}C(iC_4H_{10})$ ***(Figure 4.16)***

Les $\delta^{13}C$ des gaz soutirés sont dans la gamme définie par les pôles injectés. Une très légère diminution des $\delta^{13}C$ au cours du temps se déroule au cours du soutirage, cette tendance ayant en outre déjà été constatée pour les gaz du cycle 1. Tout comme pour le $\delta^{13}C(C_3H_8)$, le $\delta^{13}C(iC_4H_{10})$ du gaz du puits de contrôle W06 prélevé le 15/01/08 est plus positif.

- ✓ $\delta^{13}C(nC_4H_{10})$ ***(Figure 4.16)***

De même, une meilleure couverture des compositions des gaz injectés permet de révéler que les compositions isotopiques des gaz soutirés sont dans la gamme de valeurs des compositions d'injection, bien qu'aucune évolution significative des compositions au cours du temps ne puisse être mise en lumière. Le $\delta^{13}C(nC_4H_{10})$ du gaz du puits W06 prélevé le 15/01/08 se distingue de même par un alourdissement notable.

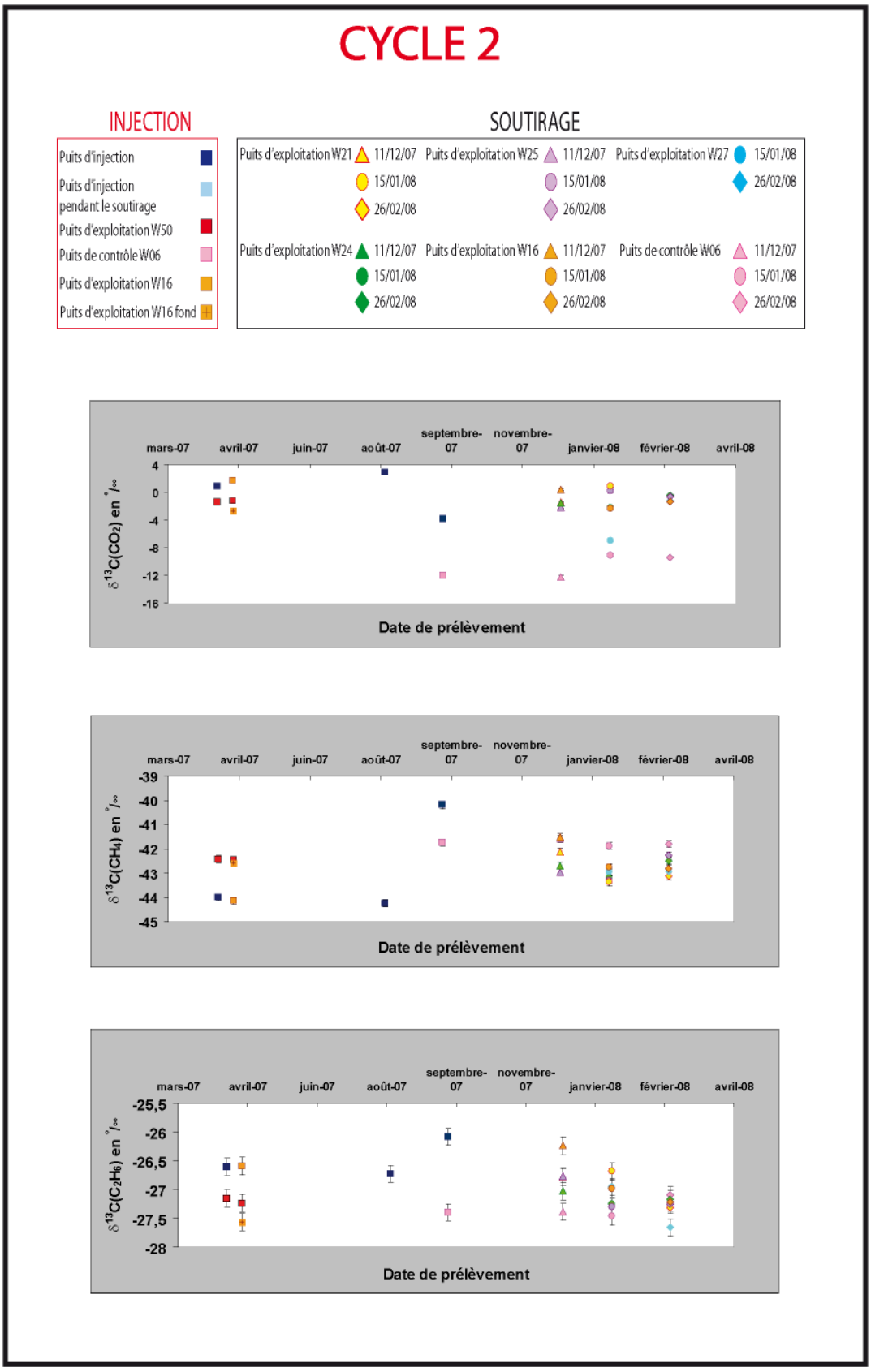


Figure 4.15 : *Evolution au cours du temps de la composition isotopique des gaz injectés et soutirés au cours du cycle 2.*
Cas du $\delta^{13}C(CO_2)$, $\delta^{13}C(CH_4)$ et du $\delta^{13}C(C_2H_6)$.

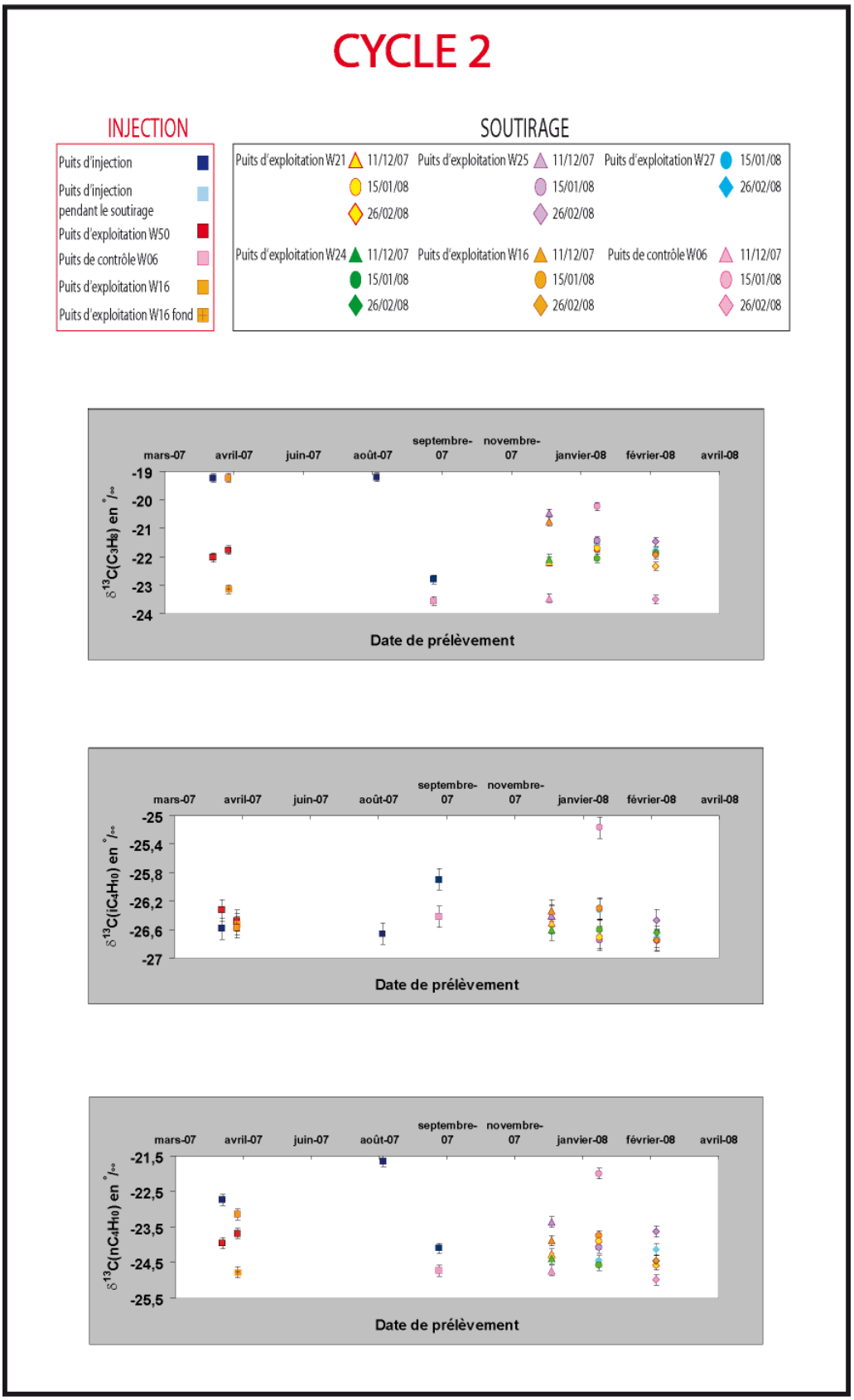


Figure 4.16: *Evolution au cours du temps de la composition isotopique des gaz injectés et soutirés au cours du cycle 2.*
Cas du $\delta^{13}C(C_3H_8)$, $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et du $\delta^{13}C(nC_4H_{10})$.

D. Conclusion

Globalement, les compositions des gaz soutirés sont souvent comprises entre les valeurs extrêmes mesurées pour l'injection, bien que cette observation ne soit pas généralisable à l'ensemble des compositions isotopiques des espèces carbonées considérées. Cette première constatation tient sans doute à des lacunes d'échantillonnage des gaz injectés, car cette observation a davantage été notée pour les gaz du cycle 1.

Aucune tendance simple ne semble se dégager nettement de l'observation des évolutions au cours du temps des compositions isotopiques des gaz injectés et soutirés. Par exemple, certaines tendances constatées au cours du cycle 1 (diminution du $\delta^{13}C(C_3H_8)$ au cours du soutirage par exemple) ne sont pas répétables au cours du cycle 2, et inversement. La diminution du $\delta^{13}C(C_2H_6)$ au cours du soutirage lors du cycle 2 n'est de même pas constatée sur les compositions isotopiques des gaz du cycle 1.

La comparaison des deux cycles de production ne révèle ainsi aucune tendance significative répétable d'un cycle à l'autre.

Seules certaines des compositions isotopiques des gaz du puits de contrôle W06, en l'occurrence le $\delta^{13}C(CO_2)$ et le $\delta^{13}C(C_3H_8)$, se distinguent nettement de celles des gaz des puits d'exploitation. Ces dernières sont donc un indice pour distinguer le gaz du centre de la zone à gaz, échantillonnés via les puits d'exploitation, et le gaz situé en périphérie de cette zone, échantillonné via le(s) puits de contrôle.
En termes de monitoring, l'échantillonnage du gaz du puits de contrôle s'avère donc précieux et devra être effectué de manière systématique dans les futurs stockages de CO_2.
Il est à noter que cette distinction n'est valable que si les compositions isotopiques initiales du puits de contrôle prélevées au cours de l'injection sont distinguables de celles des autres compositions d'injection. En effet, pour les autres indices géochimiques mesurés ($\delta^{13}C(CH_4)$, $\delta^{13}C(C_2H_6)$, $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et $\delta^{13}C(nC_4H_{10})$), ces compositions sont dans la gamme des valeurs mesurées pour les autres gaz injectés, impliquant un traçage moins efficace du puits de contrôle.

3) Origine du gaz injecté: les hydrocarbures

A. Cycle 1

Le diagramme de Bernard ***(Figure 4.17)*** nous indique que les gaz sont majoritairement de type thermogénique, c'est-à-dire produits par craquage thermique de la matière organique. L'origine thermogénique du gaz est en outre confirmée par les rapports isotopiques des autres hydrocarbures.

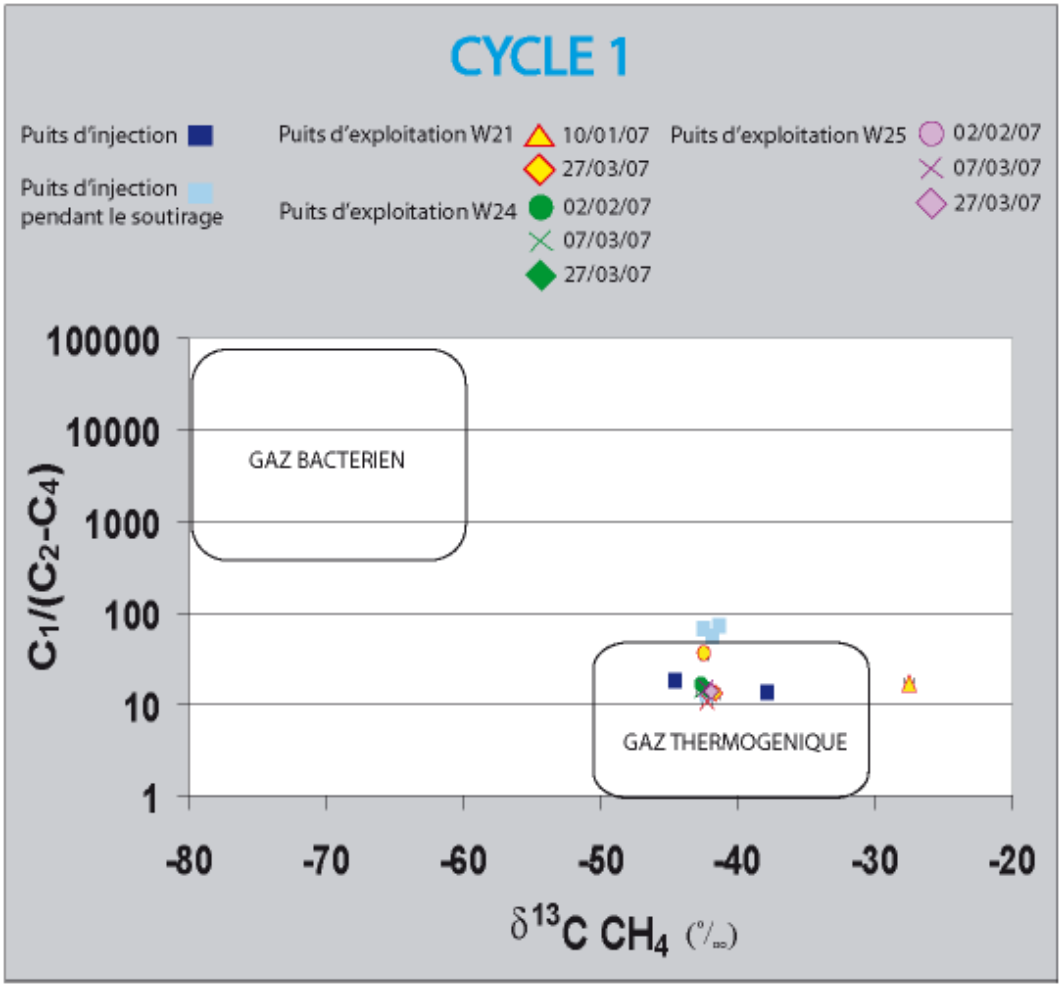


Figure 4.17: *Le diagramme de Bernard ($C_1/(C_2-C_4)$ versus $\delta^{13}C(CH_4)$): distinction de l'origine du gaz par évaluation de la sécheresse du gaz et de la composition isotopique du CH_4 (Cycle 1).*

B. Cycle 2

Comme pour le cycle 1, les gaz injectés et soutirés au cours du cycle 2 sont thermogéniques ***(Figure 4.18)***. Certains gaz injectés ont en outre des compositions élémentaires attestant d'une plus grande sécheresse du gaz (la concentration en CH_4 augmente), sans que cela se manifeste sur la composition isotopique du $\delta^{13}C(CH_4)$.

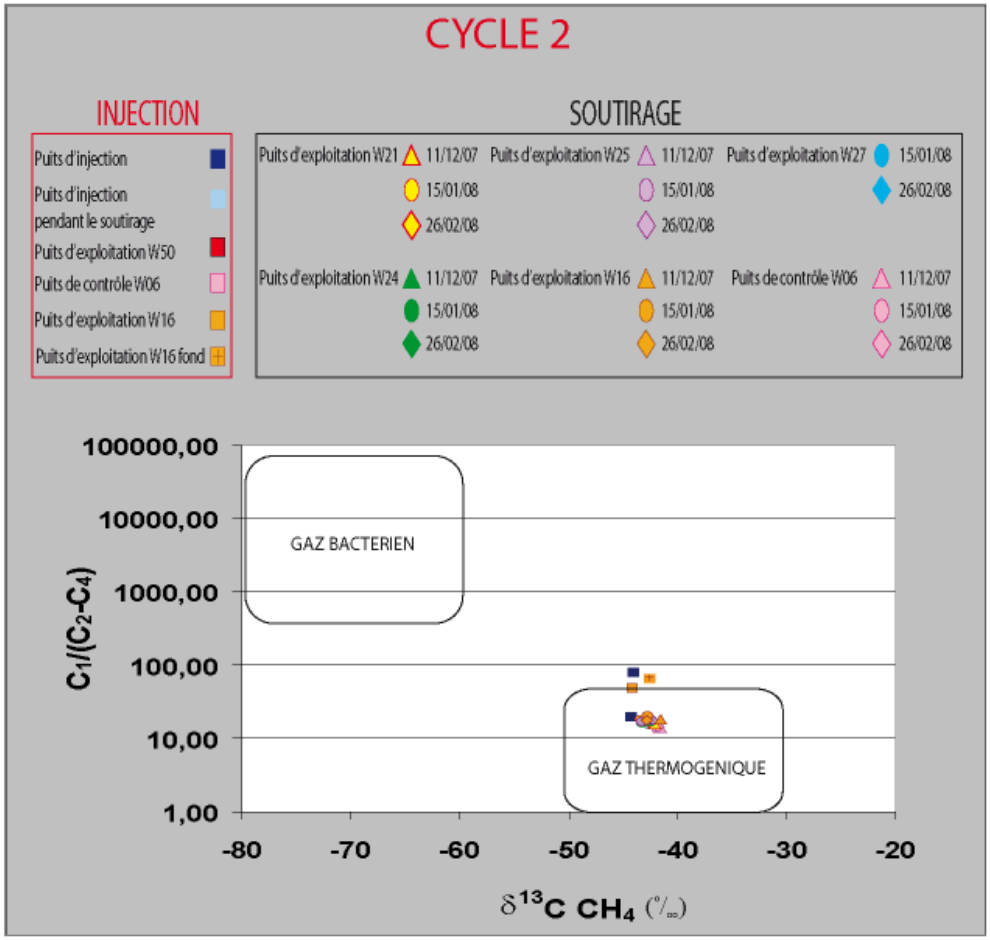


Figure 4.18: *Le diagramme de Bernard ($C_1/(C_2-C_4)$ versus $\delta^{13}C(CH_4)$): distinction de l'origine du gaz par évaluation de la sécheresse du gaz et de la composition isotopique du CH_4 (Cycle 2).*

4) Origine du gaz injecté : le CO_2

A. Cycle 1

Les rapports isotopiques du CO_2 mesurés sur les gaz injectés suggèrent que le CO_2 n'a pas une origine similaire dans les différents apports de gaz servant au remplissage de la structure.

Pour le gaz injecté le 27/07/06, le CO_2 a une origine biogénique ($\delta^{13}C(CO_2)$ très négatifs), alors que le CO_2 du gaz injecté le 29/08/07 est d'origine crustale, voire plus spécifiquement dérivée des carbonates, sa composition isotopique étant beaucoup plus enrichie en $^{13}C(\delta^{13}C(CO_2)= 3,69$ (±0,15)).
Le fait que le CO_2 ait une origine différente implique une grande variabilité dans la nature des gaz injectés dans la structure, et ce malgré leur composition chimique qui est très comparable d'un gaz injecté à l'autre.

La composition isotopique du CO_2 des gaz soutirés est typiquement endogène (crustale et/ou mantellique), et correspond à une composition intermédiaire entre les différents gaz injectés.

B. Cycle 2

Contrairement aux gaz injectés au cours du cycle 1, les rapports isotopiques du CO_2 mesurés sur les gaz injectés au cours du cycle 2 sont plus homogènes et démontrent tous d'une origine profonde du CO_2 (crustale et/ou mantellique). A l'exception du gaz du puits W27 prélevé le 15/01/08, qui présente un $\delta^{13}C(CO_2)$ intermédiaire entre une origine profonde et une origine biologique, tous les gaz soutirés ont une origine similaire à celle des gaz injectés, à savoir une origine profonde.
Seul le gaz du puits de contrôle W06 présente une signature nettement plus biogénique, qui pourrait:

- soit être le reflet d'une précédente signature d'un gaz injecté. Par exemple, le gaz injecté le 27/07/06 au cours du cycle précédent a un $\delta^{13}C(CO_2)$ de -16.72 (0,15) ‰.
- le puits W06 étant un puits de contrôle, une interaction du gaz de ce puits avec les eaux potentiellement riches en CO_2 biogénique dissous peut également être proposée. Nous discuterons cette hypothèse à l'aide des compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares

5) Les processus physico-chimiques

A. Cycle 1

i. Les processus de mélange

Sur les diagrammes utilisés en géochimie, il est possible de tracer des droites de mélange entre différents pôles, ces phénomènes étant très fréquents dans la nature.

Si l'on considère les quantités absolues de quatre espèces, chimiques ou isotopiques A, B, C et D, et que l'on connaît les rapports élémentaires A/B et C/D des pôles considérés, il est possible de tracer l'équation paramétrée du mélange en proportions variables du pôle 1 (A_1/B_1 C_1/D_1), et du pôle 2 (A_2/B_2; C_2/D_2), selon les équations suivantes (***(46)*** et ***(47)***) (Langmuir et al., 1978):

$$X=\frac{(1-\xi)A_1+\xi A_2}{(1-\xi)B_1+\xi B_2}$$

(46)

$$\text{et } Y=\frac{(1-\xi)C_1+\xi C_2}{(1-\xi)D_1+\xi D_2}$$

(47)

avec X=A/B et Y=C/D et ξ représentant la proportion du pôle 2, soit (équation ***(48)***) :

$$XY(B_1D_2-B_2D_1)+X(B_2C_1-B_1C_2)+Y(A_2D_1-A_1D_2)+A_1C_2-A_2C_1=0$$

(48)

Dans le cas de diagramme ayant le même dénominateur (B=D), un processus de mélange se traduira par une ligne droite, le terme en XY étant dans ce cas nul. Dans les autres cas, l'équation paramétrée du mélange se traduira par une hyperbole, avec ξ variant de 0 à 1.

Les diagrammes utilisant les compositions isotopiques et élémentaires des espèces carbonées suggèrent que la plupart des gaz soutirés correspondent à des mélanges suivant différentes proportions des différents gaz injectés. Par exemple, un agrandissement du diagramme de Bernard révèle de tels processus ***(Figure 4.19)***.

Des diagrammes utilisant les rapports isotopiques ($\delta^{13}C(CH_4)$, $\delta^{13}C(C_2H_6)$, $\delta^{13}C$ (C_3H_8), $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10} et $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10})), combinés aux concentrations des espèces carbonées permettent également de tester l'hypothèse d'un mélange ***(Figure 4.20)***.

L'abondance en carbone-13 dans les échantillons terrestres étant de l'ordre de 1%, le dénominateur du rapport $^{13}C_1/^{12}C_1$ représente 99% de tout le méthane, et de tous les autres hydrocarbures, ce qui permet d'utiliser ces diagrammes comme des diagrammes de mélange à même dénominateur, à savoir $1/CH_4$, et ce à 1% près (Prinzhofer et Pernaton, 1997; Ferrand, 2007). Un mélange entre les pôles se traduira donc par une droite, en échelle linéaire. Les processus fractionnant les rapports isotopiques et les concentrations (comme la diffusion, par exemple), se traduiront par une courbe en échelle linéaire, et par une droite en échelle semi-logarithmique.

Les diagrammes C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8), C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}) sont représentés ***Figure 4.20***.

Certains de ces diagrammes révèlent des mélanges très nets entre les deux pôles d'injection prélevés le 27/07/06 et 29/08/06 (diagramme C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10})), tandis que d'autres montrent des mélanges entre un de ces pôles et un autre pôle non échantillonné (C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4) ; C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6); C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10})). Sur le diagramme C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8), les points expérimentaux des gaz soutirés se répartissent sur une droite, mais aucun des gaz injectés échantillonnés ne correspond à un pôle de ce mélange (***Figure 4.20***).

La géochimie des espèces carbonées nous indique donc que des processus de mélange doivent être invoqués, mais le nombre d'échantillonnage limité du gaz injecté constitue une limite dans l'identification de tous les pôles de mélange impliqués.

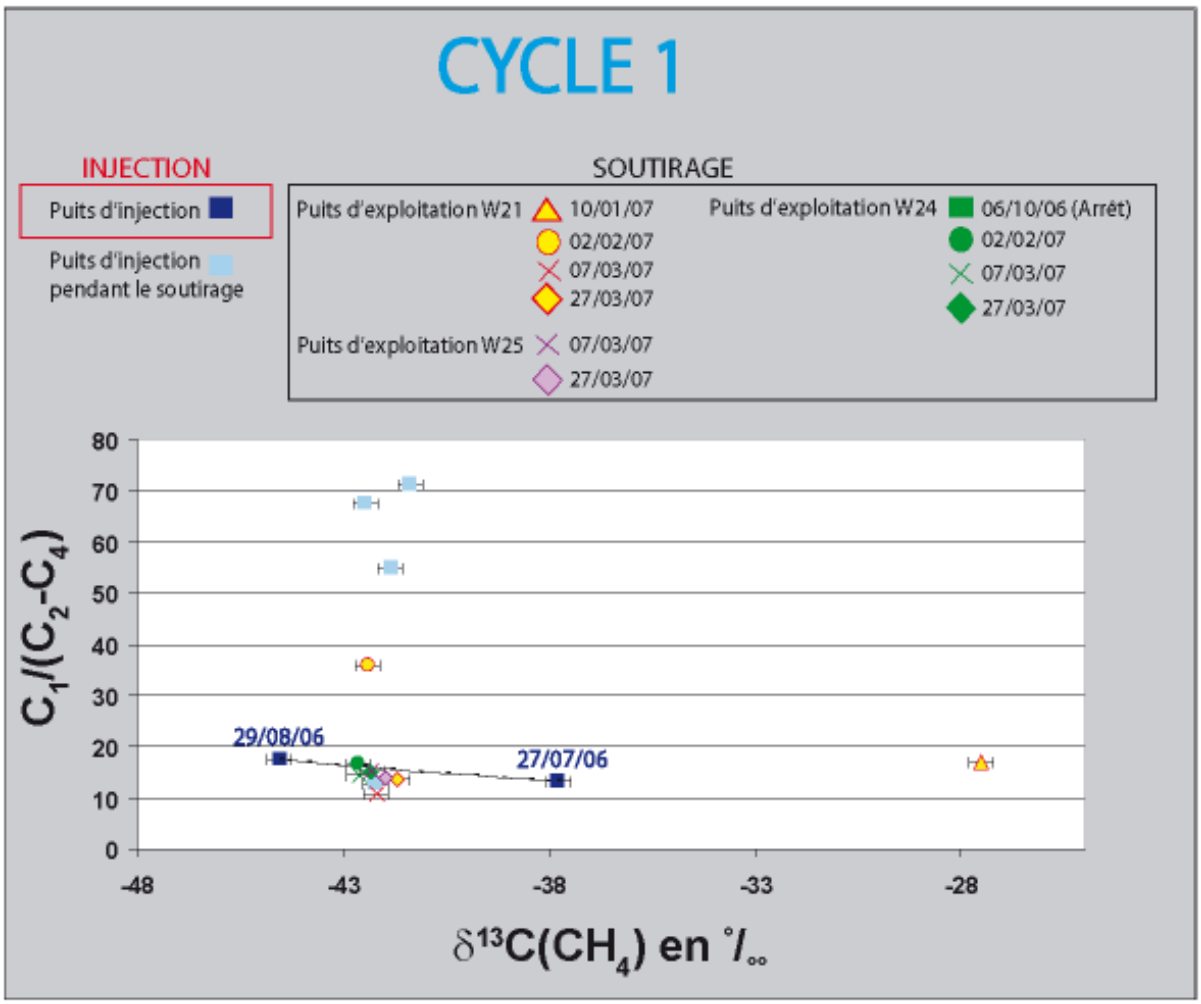


Figure 4.19: *Le diagramme de Bernard (cycle 1).*
La droite de mélange entre les deux gaz échantillonnés pendant l'injection est représentée. La majorité des gaz soutirés se trouvent sur cette droite de mélange. L'augmentation du rapport (C_1/C_2-C_4) des autres points expérimentaux est discutée plus loin dans ce document, tout comme l'augmentation du $\delta^{13}C(CH_4)$ du gaz du puits W21, prélevé le 10/01/07.

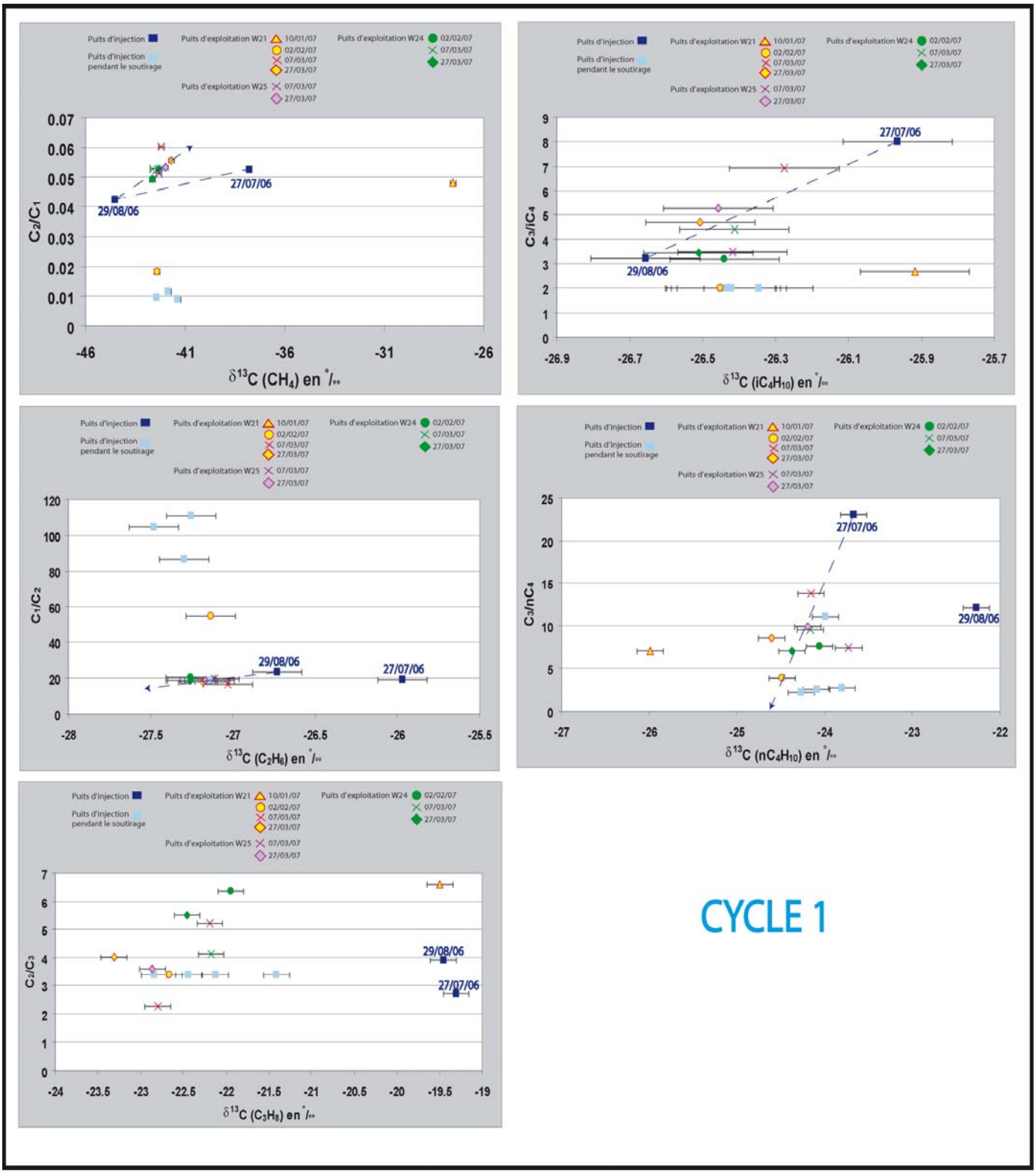


Figure 4.20: *Diagrammes de mélange C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8), C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}) représentant les gaz injectés et soutirés au cours du cycle 1. Dans certains d'entre eux, les gaz échantillonnés au cours de l'injection sont des pôles de mélange (diagrammes C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}), (C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4) ; C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6); C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10})), alors que le diagramme C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8) met en évidence des pôles inconnus.*

ii. Autres processus

Nous avons précédemment constaté que certains échantillons sortent légèrement de la gamme des gaz thermogéniques du diagramme de Bernard ***(Figure 4.17)***, et de la droite de mélange définie par les deux pôles injectés sur la ***Figure 4.19***. Sur la **Figure 4.20**, ils ne figurent également pas sur les droites de mélange représentées.

Pour le cas de l'échantillon W21 prélevé le 10/01/07, une contamination atmosphérique du vacutainer est supposée, car le rapport isotopique du CO_2 est proche de celui de l'air (-5,01 (± 0,15), et –7,5 (± 0,15) ‰) et il a fallu injecter des quantités de gaz beaucoup plus importantes dans le chromatographe pour obtenir des rapports isotopiques mesurables sur les hydrocarbures gazeux. Cette observation suggère que le gaz du puits a été dilué par une composante atmosphérique, parasitant dès lors les mesures des compositions isotopiques des espèces carbonées.

Dans le cas des échantillons de gaz du point de collecte prélevés lors du soutirage, l'augmentation de l'humidité du gaz, non adjointe d'un alourdissement des compositions isotopiques pourrait être liée à différents processus.

Le premier processus possible est la biodégradation des alcanes, qui se traduit par un appauvrissement préférentiel du normal-butane, cible favorite des bactéries et un fractionnement isotopique du carbone des composés concernés, notamment un alourdissement du rapport isotopique $\delta^{13}C$ du C_3 et du iC_4. Dans notre cas, un tel fractionnement isotopique n'est pas constaté. En outre, la biodégradation se traduit par un appauvrissement en C_3, qui est consommé nettement plus rapidement que l'isobutane. L'éthane étant stable par rapport à la biodégradation, un diagramme de type C_2/C_3 versus C_2/iC_4 est utilisé pour identifier ce processus.

Pour nos échantillons, ce diagramme ne révèle aucun processus de biodégradation des alcanes (diagramme non représenté).

En outre, aucun autre processus fractionnant (tels que la diffusion, Pernaton, 1998 ; Kara, 2004) n'a pu être identifié. En effet, si les diagrammes de mélange sont représentés en échelle semi-logarithmique, aucune droite n'a pu être tracée entre les points expérimentaux représentant les gaz du collecteur prélevés pendant le soutirage. (Prinzhofer et Pernaton, 1997).

Ainsi, seule l'implication de processus de mélange avec des pôles de gaz non échantillonnés peut être invoquée, à l'instar des hypothèses formulées pour expliquer les compositions isotopiques et élémentaires des gaz soutirés.

B. Cycle 2

i. Les processus de mélange

De même, un agrandissement du diagramme de Bernard sur les gaz du cycle 2 révèle que les différents gaz soutirés correspondent à des mélanges en différentes proportions des pôles de gaz injectés ***(Figure 4.21)***.

Les gaz présentant des rapports $C_1/(C_2\text{-}C_4)$ plus élevés étant des gaz prélevés au cours de l'injection, cette augmentation reflèterait préférentiellement la variabilité intrinsèque des compositions des gaz injectés plutôt qu'un processus se déroulant dans le réservoir.

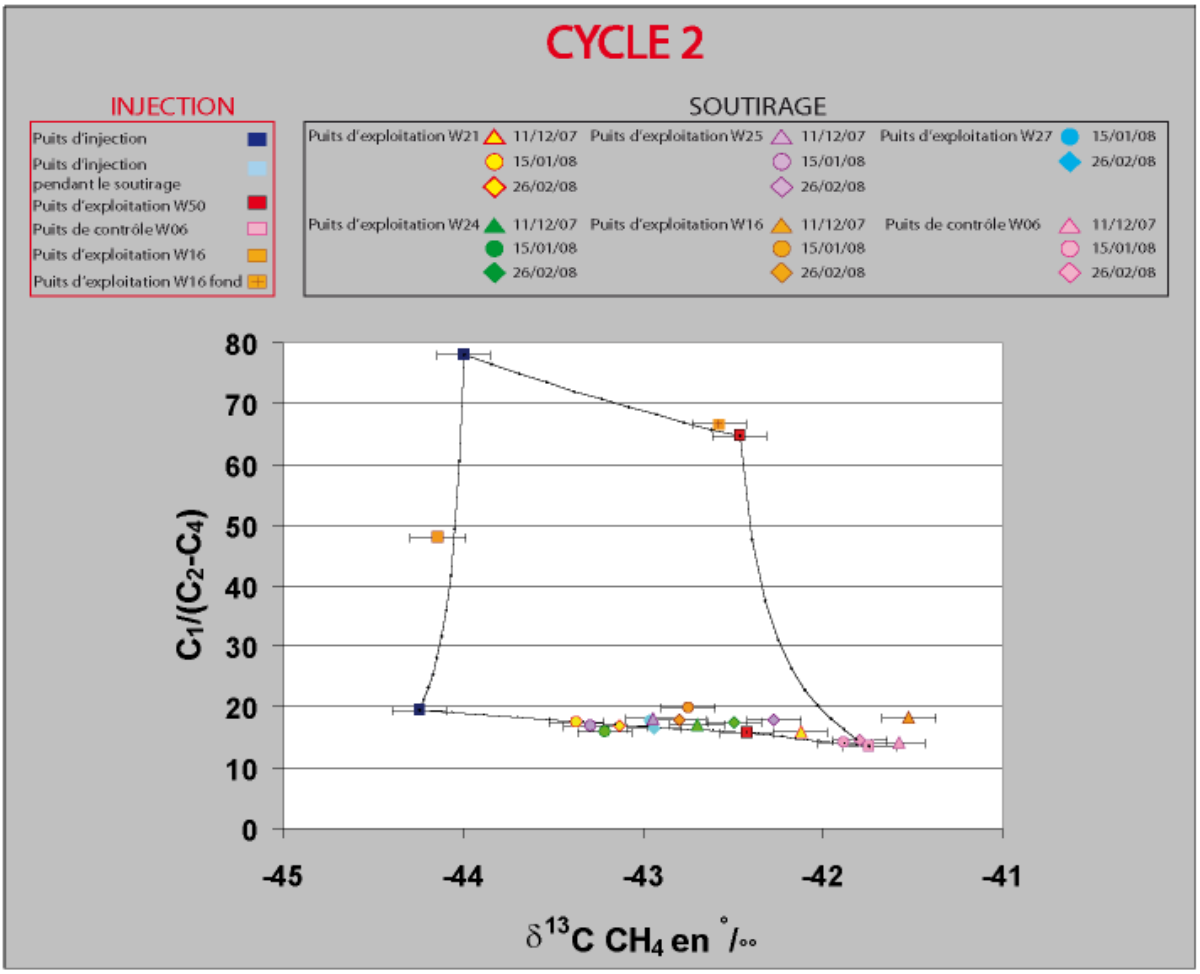


Figure 4.21: *Le diagramme de Bernard (cycle 2).*
Le domaine défini par les droites et hyperboles noires correspond au domaine de mélange entre les différentes compositions des gaz injectés, chacune des droites correspondant à une hyperbole de mélange entre deux pôles de gaz injecté. L'ensemble des compositions isotopiques et élémentaires des gaz soutirés étant compris dans ce domaine, les processus de mélange apparaissent comme étant les processus dominants.

Tout comme pour le cycle 1, nous avons représenté les diagrammes C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8), C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}) sur la ***Figure 4.22***.

Si l'on définit une aire de mélange définie par chacun des pôles de gaz injectés, les compositions isotopiques et élémentaires des espèces carbonées des gaz soutirés se situent dans cette aire, pour les diagrammes C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8).
Certains points expérimentaux sortent néanmoins de l'aire de mélange pour les diagrammes C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}), ce qui implique l'existence d'autres pôles de mélange.

Néanmoins, une meilleure couverture des compositions isotopiques et élémentaires des espèces carbonées des gaz injectés, assurée par un échantillonnage plus complet, favorise une meilleure identification des processus de mélange. Ceci confirme en outre que d'autres pôles de mélange doivent être impliqués pour le cycle 1.

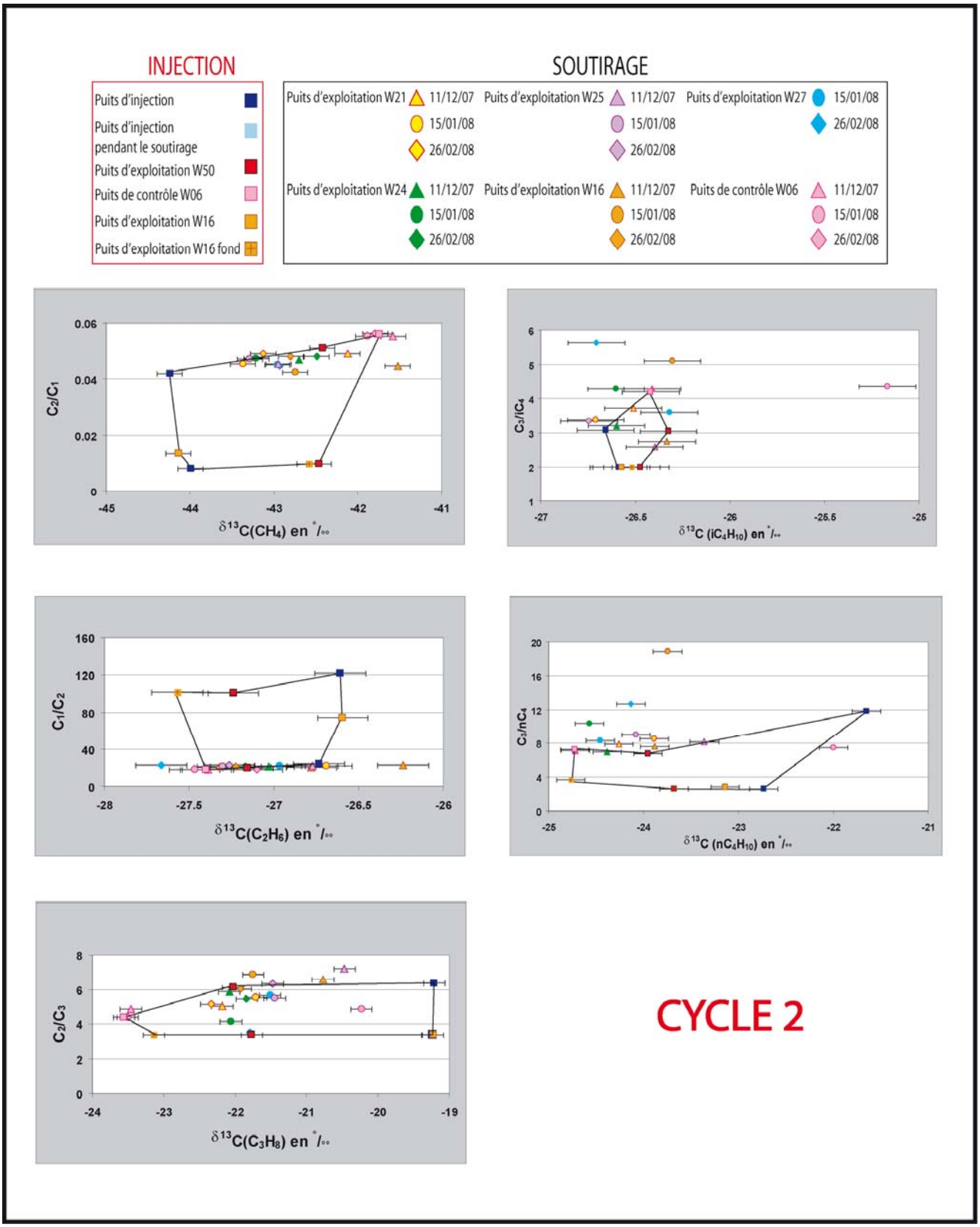


Figure 4.22*: Diagrammes de mélange C_2/C_1 versus $\delta^{13}C$ (CH_4), C_1/C_2 versus $\delta^{13}C$ (C_2H_6), C_2/C_3 versus $\delta^{13}C$ (C_3H_8), C_3/iC_4 versus $\delta^{13}C$ (iC_4H_{10}) et C_3/nC_4 versus $\delta^{13}C$ (nC_4H_{10}) représentant les gaz injectés et soutirés au cours du cycle 2.*

C. La géochimie des espèces carbonées: conclusions préliminaires

Nous l'avons vu, les compositions chimiques des gaz injectés et soutirés apparaissent comme étant relativement peu variables au cours du temps, au contraire des compositions isotopiques qui sont plus variables, ce qui est particulièrement bien marqué pour le $\delta^{13}C(CO_2)$.
Les $\delta^{13}C(CO_2)$ des gaz du puits de contrôle W06 différent des $\delta^{13}C(CO_2)$ des gaz prélevés au niveau des puits d'exploitation, ce qui reflète l'utilité de prélever ce type de puits au cours des opérations de monitoring.

De plus, les processus de mélange des gaz entre eux semblent être les processus dominants opérant dans le réservoir. Ceux-ci ne conduisent pas à une homogénéisation totale des compositions isotopiques des gaz.

D'un point de vue méthodologique, un échantillonnage plus complet des gaz injectés apparaît également comme un prérequis indispensable pour un traçage efficace des gaz injectés et pour une identification complète de tous les pôles de mélange.

Cette lacune tient sans doute au fait qu'au départ, nous pensions que les compositions isotopiques allaient être relativement semblables d'un gaz injecté à l'autre, ce qui ne s'est pas avéré être le cas.

6) Les gaz rares: résultats

A. Les gaz injectés

i. L'hélium

✓ Les rapports isotopiques ***(Figure 4.23)***

Les rapports isotopiques de l'hélium mesurés lors de la première phase d'injection sont compris entre 0,082 (± 0,004) et 0,158 (± 0,009) Ra ***(Figure 4.23)***. Lors de la deuxième phase d'injection, les rapports mesurés sont compris entre 0,081 (± 0,005) et 0,203 (± 0,011) Ra.

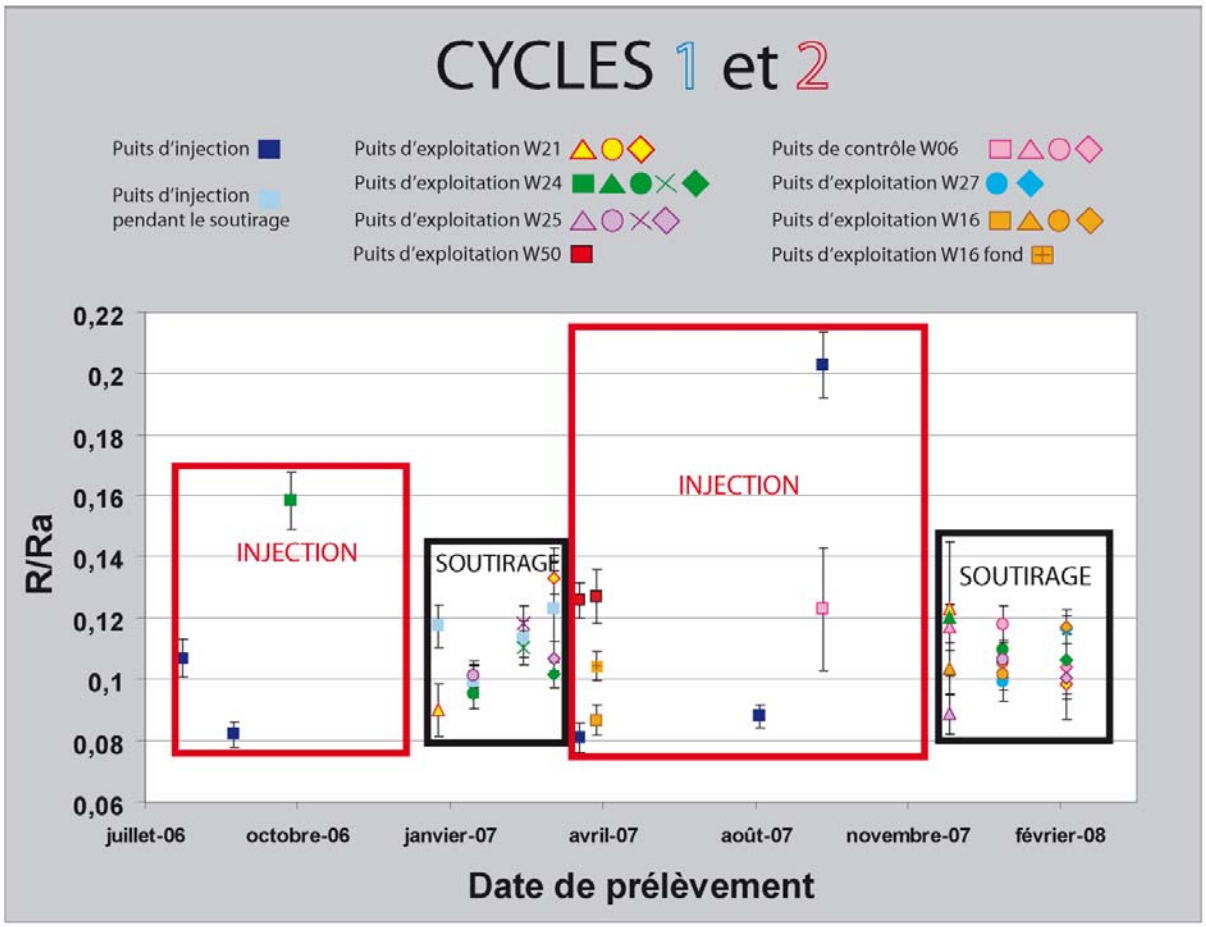


Figure 4.23: *Évolution des rapports isotopiques R/Ra en fonction du temps. Les périodes d'injection et de soutirage sont reportées.*

Les compositions isotopiques de l'hélium du gaz de référence, que nous souhaitons comparer aux compositions des gaz lors du soutirage, sont donc relativement variables au cours du même cycle. D'un cycle d'injection à l'autre, les compositions sont en outre relativement comparables.

De plus, les compositions du gaz de référence différent en fonction du puits échantillonné. Par exemple, sur un prélèvement effectué la même journée, la composition du gaz au point de collecte avant injection dans la structure diffère de la composition du gaz prélevé dans un puits d'exploitation, plus représentative de la composition du gaz dans la structure géologique. Le fait d'injecter le gaz dans la structure implique ainsi un contact avec le gaz environnant, modifiant dès cette étape la composition chimique et isotopique du gaz à tracer.

Ceci est par exemple le cas pour les gaz prélevés le 13/04/07 sur le puits d'exploitation W50 et au niveau du point de collecte ***(Figure 4.23)***. Il en est de même pour la composition isotopique des gaz prélevés sur le puits de contrôle W06 et sur le point de collecte le 19/09/07. Tous les gaz prélevés lors de la période d'injection seront toutefois dénommés gaz injectés, mais la distinction entre les différents types de puits sera indiquée dans les légendes des différents graphiques utilisés.

✓ Les concentrations ***(Figure 4.24)***

Les concentrations en ^{4}He sont comprises entre 67,6 (± 0,5) et 132,2 (± 0,8) ppm pour la première phase d'injection et comprises entre 112,9 (± 0,3) et 218,2 (± 0,8) ppm pour la deuxième phase d'injection ***(Figure 4.24)***. Une importante variabilité des concentrations en ^{4}He des gaz injectés est notable, et ce pour les deux cycles échantillonnés ***(Figure 4.24)***.

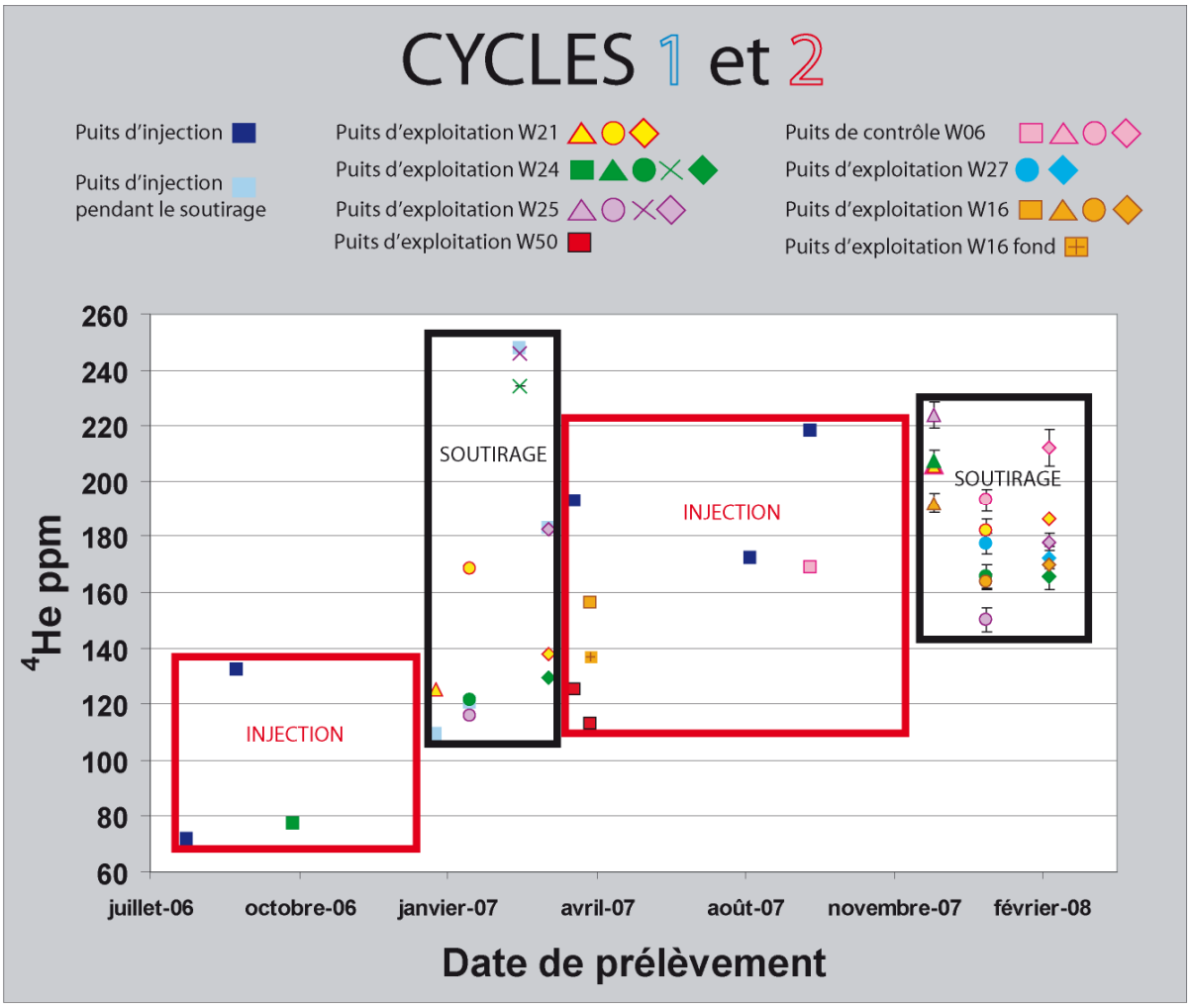


Figure 4.24: *Évolution des concentrations en ^{4}He en fonction du temps. Les périodes d'injection et de soutirage sont reportées.*

ii. L'argon

✓ Les rapports isotopiques ***(Figure 4.25)***

Les rapports isotopiques $^{40}Ar/^{36}Ar$ des gaz injectés sont compris entre 478 (± 8) et 494 (± 8) pour les gaz injectés lors du cycle 1 et entre 395 (± 3) et 496 (± 8) pour les gaz injectés lors du cycle 2 ***(Figure 4.25)***. Tout comme pour les rapports isotopiques R/Ra, les compositions en argon des gaz prélevés lors de l'injection sont également variables.

De même, les compositions isotopiques des gaz prélevés pendant l'injection dépendent du type de puits considéré (puits d'injection ou puits de soutirage).

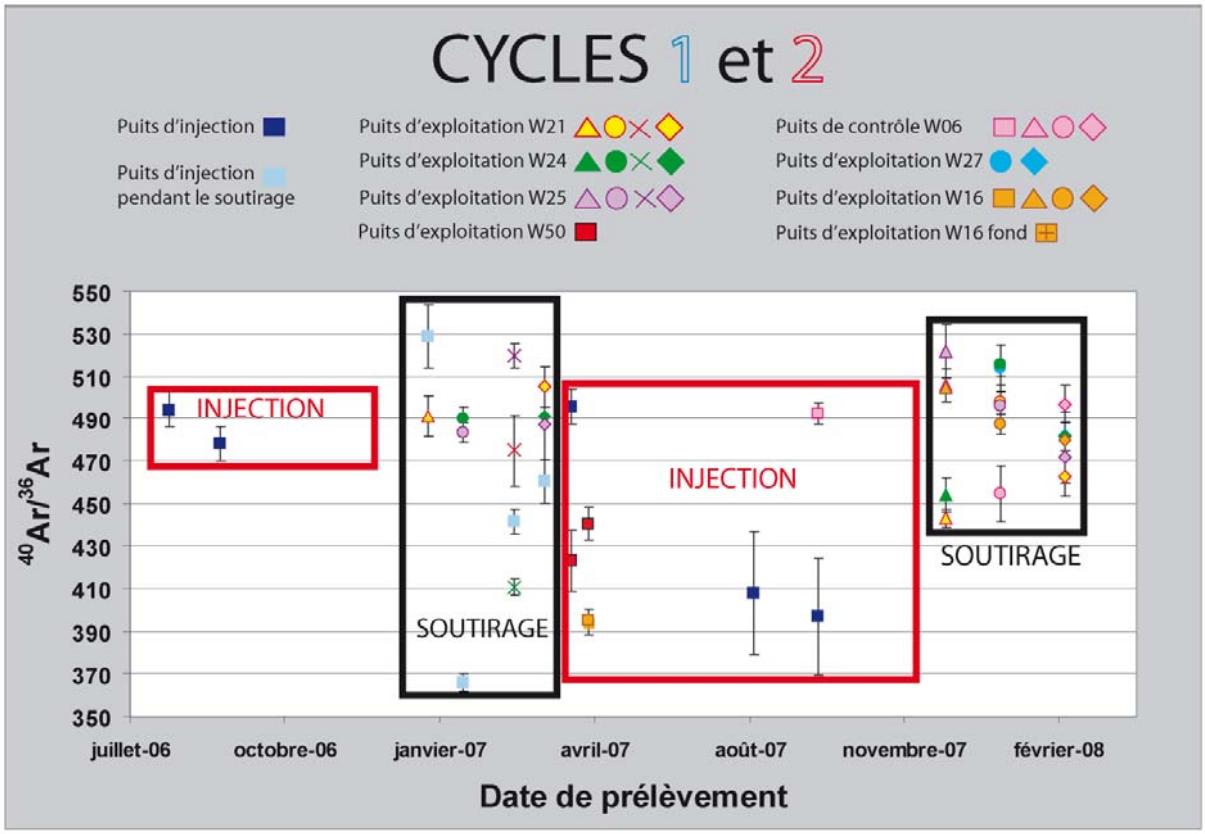


Figure 4.25: *Évolution des rapports isotopiques $^{40}Ar/^{36}Ar$ en fonction du temps. Les périodes d'injection et de soutirage sont reportées.*

✓ Les concentrations ***(Figure 4.26)***

Les concentrations en ^{40}Ar des gaz lors de la phase d'injection sont comprises entre 80 (± 2) et 84 (± 2) ppm pour le cycle 1 et entre 25,7 (± 0,6) et 147 (± 3) ppm pour le cycle 2 ***(Figure 4.26)***. La concentration la plus élevée a été mesurée sur un puits de contrôle (W06).

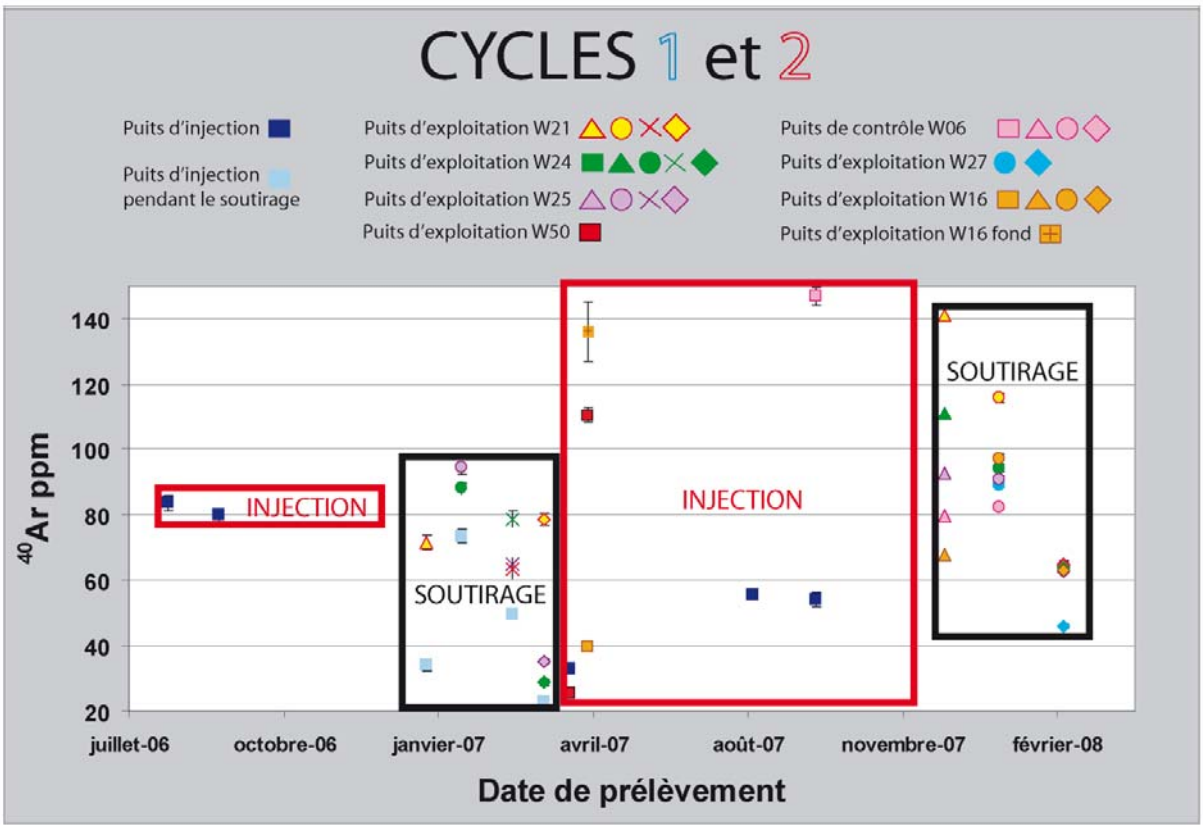


Figure 4.26: *Évolution des concentrations en ^{40}Ar en fonction du temps. Les périodes d'injection et de soutirage sont reportées.*

iii. Le krypton

Les concentrations en krypton-84 pour les deux gaz injectés prélevés au cours du cycle 1 sont de 5,1 (± 0,2) $.10^{-3}$ et 5,3 (± 0,2) $.10^{-3}$ ppm, les compositions d'injection sont donc quasi similaires ***(Figure 4.27)***.

Du fait d'un plus grand nombre d'échantillons, les concentrations en ^{84}Kr du gaz injecté au cours du cycle 2 sont plus variables et comprises entre 1.0020 (± 0,0004) $.10^{-2}$ et 2.324 (± 0,001) $.10^{-3}$ ppm. Tout comme pour les concentrations en ^{40}Ar, la concentration la plus élevée a été relevée sur le puits de contrôle W06.

Aucune mesure des concentrations en xénon n'a pu se faire de manière satisfaisante. En effet, la mesure de blanc analytique n'était pas acceptable, car supérieure à 10% des signaux mesurés sur les échantillons, qui étaient donc associés à des incertitudes très importantes (1σ>10%).

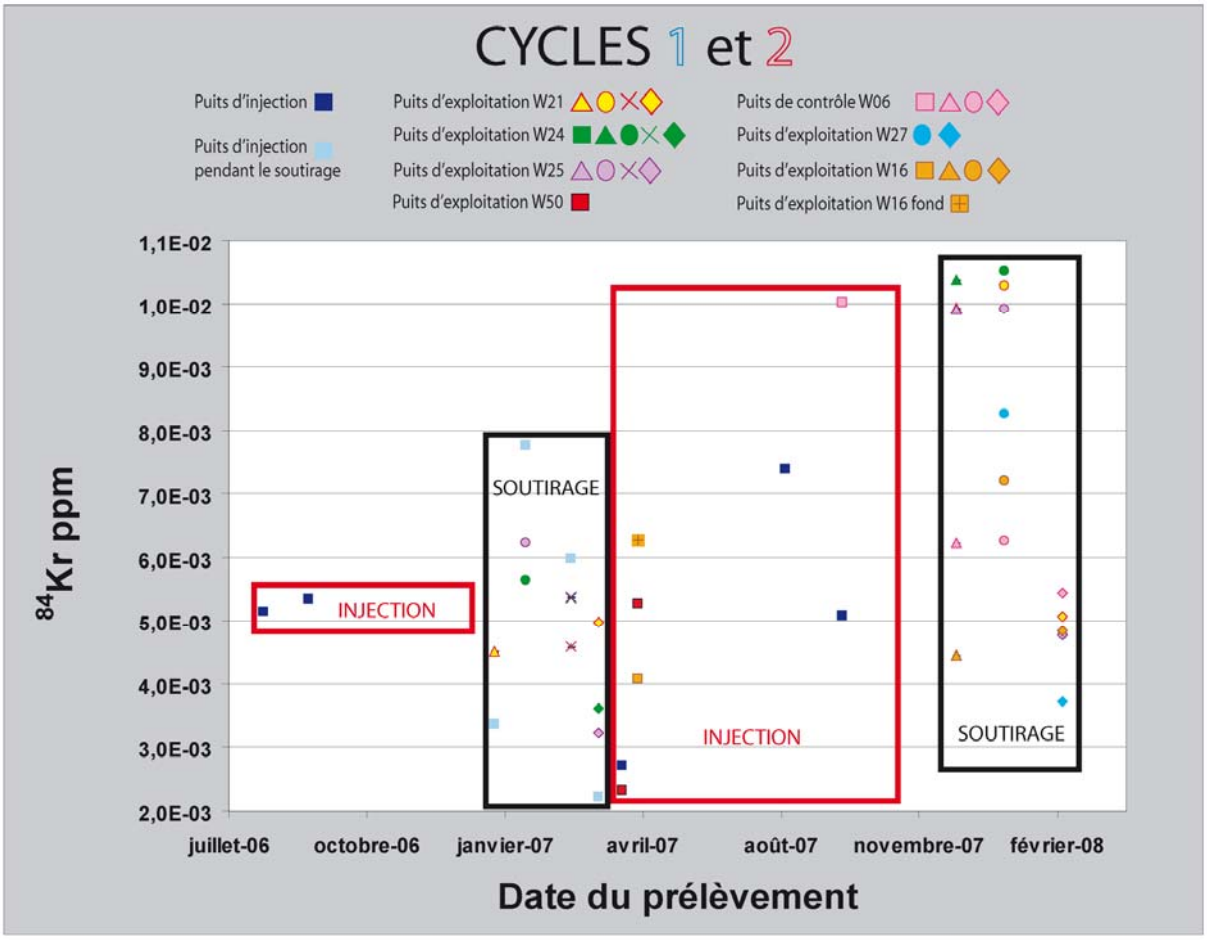


Figure 4.27: *Évolution des concentrations en ^{84}Kr en fonction du temps. Les périodes d'injection et de soutirage sont reportées.*

iv. Origine des gaz injectés dans la structure

Complétant les informations acquises par la géochimie des espèces carbonées, la géochimie des gaz rares apporte des informations supplémentaires sur l'origine du gaz. L'hélium-4 mantellique des gaz injectés constitue une très petite fraction de l'hélium-4 total (de 0,8 à 1,1% pour les gaz injectés au cours du cycle 1, et de 0,8 à 2,3% pour les gaz injectés lors du cycle 2), bien que la composante mantellique soit tout de même significative. L'hélium-4 est donc majoritairement crustal.

Le rapport $CO_2/^3He$ des gaz injectés évoluent de 2,5 (± 0,1) $.10^8$ à 1,3 (± 0,1) $.10^9$ pour les gaz injectés au cours du premier cycle étudié, et de 9,2 (± 0,5) $.10^7$ à 5,9 (± 0,3) $.10^8$ ***(Figures 4.51 et 4.52)***. Toutes ces valeurs sont compatibles avec une origine mantellique du CO_2.

Nous ne décrirons pas plus en détail les caractéristiques génétiques des gaz décodés par les gaz rares (proportions d'isotopes radiogéniques, par exemple), cette étude visant à étudier la faisabilité d'un monitoring.

v. Origine de la variabilité de la géochimie des gaz prélevés au cours de l'injection

Les compositions isotopiques et élémentaires en gaz rares des gaz injectés dans la structure sont variables, et ce quel que soit le gaz rare considéré. Un plus grand nombre de prélèvements permet de mettre davantage en lumière cette variabilité. En effet, les compositions des gaz injectés pendant le cycle 1 paraissent plus homogènes, du fait sans doute du plus faible nombre de prélèvements.

La variabilité géochimique tient sans doute à la variabilité intrinsèque des approvisionnements en gaz naturels dans la structure, qui proviennent de régions géographiquement différentes (mer du Nord, Algérie..). Ce paramètre est très délicat à contraindre et impliquerait un suivi journalier du transport du gaz dans le réseau.
La possibilité de suivre l'évolution d'une composition de référence unique n'est donc pas garantie, ce qui complexifie considérablement notre problématique de monitoring de réservoir. Des mélanges multiples entre les différents pôles de gaz injectés devront donc être attendus.

En outre, pour une même date de prélèvement, les compositions des gaz injectés diffèrent entre celle mesurée sur le gaz du puits injecteur et celle mesurée sur le gaz des puits d'exploitation par lesquels le gaz est injecté.

Dans le premier cas, le gaz est échantillonné *ex situ*, au niveau du point de collecte des approvisionnements, c'est-à-dire que le gaz n'est pas encore dans la structure ***(Figure 4.4)***.
Dans le deuxième cas, le gaz est échantillonné *in situ* ***(Figure 4.4)***, reflétant donc davantage l'influence du milieu géologique et des compositions des gaz préalablement injectés. Une comparaison systématique entre la composition du gaz *ex situ* et *in situ* devra donc être strictement effectuée dans les futurs stockages de CO_2. Cet échantillonnage devrait ainsi permettre de contraindre l'influence du milieu géologique sur les paramètres géochimiques que l'on cherche à tracer. La représentativité des échantillons prélevés vis-à-vis du problème de suivi d'un gaz injecté dans une structure est donc un paramètre fondamental.

La comparaison des différentes compositions de gaz injecté apporte dès lors de premières pistes pour mettre en place une méthodologie performante de monitoring.

Il est à noter qu'il existe en permanence un volume minimal de gaz dans la structure (de l'ordre de 50% du stock de gaz). La composition de ce gaz (dénommé « *gaz coussin*[*] ») constitue également une inconnue dans le problème posé.

[*] Gaz coussin : Volume de gaz nécessaire dans un stockage pour la gestion du réservoir et pour maintenir une pression minimale de stockage adéquate pour la fourniture de volume utile avec le profil de soutirage requis. Le volume de gaz coussin peut être composé de volumes de gaz récupérables et non-récupérables, in-situ et injectés (Glossary of relevant Gas Storage Terms http://www.igu.org/html/wgc2006/WOC2database/Reports/French-IGU-glossary-Report.pdf)

B. La phase de soutirage

i. L'hélium

✓ Les rapports isotopiques ***(Figure 4.23)***

Les rapports isotopiques de l'hélium mesurés lors du soutirage sont compris entre 0,090 (± 0,009) et 0,133 (± 0,006) Ra, et ce pour le cycle 1. Pour le cycle 2, les rapports isotopiques mesurés sont compris entre 0,089 (±0,007) et 0,12 (±0,02) Ra.

Les compositions isotopiques des gaz soutirés sont comprises dans la gamme de valeurs définie par les compositions isotopiques des gaz prélevés au cours de l'injection. Ces dernières semblent également plus homogènes. Ces observations entrent dans la logique des processus de mélange mis en évidence sur les espèces carbonées. Aucune tendance ne peut être clairement mise en évidence, l'évolution du R/Ra au cours du temps variant selon les puits considérés.

✓ Les concentrations ***(Figure 4.24)***

Au cours du cycle 1, les concentrations en ^{4}He sont comprises entre 116.0 (± 0.7) et 246.1 (± 1.4) ppm.
Les concentrations en ^{4}He de certains gaz prélevés lors du soutirage ne sont pas comprises dans la gamme de valeur définie par les concentrations en ^{4}He du gaz injecté et ne sont pas homogènes, contrairement à leurs rapports isotopiques R/Ra. Des processus autres que les mélanges pourraient donc être à envisager.

De plus, pour les différents puits, une tendance à augmenter puis à diminuer la concentration en ^{4}He au cours du cycle de soutirage est notable (de 109,48 (± 0,53) à 247,89 (± 1,37) ppm, puis de 247,89 (± 1,37) à 129,43 (± 0,76) ppm).

Au cours du cycle 2, les concentrations en ^{4}He mesurées sont comprise entre 150,1 (± 4,1) et 223,9 (± 4,7) ppm.
De même, une tendance d'évolution des concentrations est notable sur l'ensemble des puits, mais diffère de la tendance constatée pour le cycle 1. La concentration en ^{4}He diminue puis ré-augmente au cours du temps.

Pour ces deux cycles, les concentrations semblent plus homogènes et moins variables d'un puits à l'autre à certaines dates de prélèvements (prélèvement du 07/03/07 pour le cycle 1 et du 11/12/07 pur le cycle 2, par exemple). Aucune tendance précise ne peut donc être clairement mise en évidence pour l'ensemble des puits d'exploitation.

Bien que la traduction de ces variations en termes de processus ne soit pas à première vue évidente; d'un point de vue du monitoring, le fait d'observer des variations est en soit prometteur.

ii. L'argon

✓ Les rapports isotopiques ***(Figure 4.25)***

Les rapports isotopiques $^{40}Ar/^{36}Ar$ des gaz soutirés sont compris entre 366 (± 4) et 520 (± 6) pour les gaz prélevés au cours du cycle 1.
Au cours du cycle 2, le rapport isotopique $^{40}Ar/^{36}Ar$ varie entre 443 (± 4) et 522 (± 13). Les compositions isotopiques du gaz soutiré au cours du cycle 2 sont plus homogènes que celles correspondant à l'injection et toutes ne sont pas comprises dans la gamme de valeur définie par les compositions isotopiques des gaz prélevés au cours de l'injection.
Compte tenu du plus faible nombre de prélèvements de gaz injectés lors du cycle 1, les compositions isotopiques du gaz soutiré paraissent plus hétérogènes, mais ceci peut être lié à cette lacune d'échantillonnage.
A la fin de chacun des cycles de soutirage (prélèvements du 27/03/07 et du 26/02/08) les valeurs mesurées ont tendance à être plus homogènes d'un puits à l'autre. Au contraire, à certaines dates de prélèvements, les compositions isotopiques semblent beaucoup plus hétérogènes d'un puits à l'autre (07/03/07 et 11/12/07) ***(Figure 4.25)***.

✓ Les concentrations ***(Figure 4.26)***

Les concentrations en ^{40}Ar des gaz soutirés sont très variables au cours d'un même cycle, et sont comprises entre 28,7 (± 0,8) et 94,4 (± 2,0) ppm, pour le cycle 1, et entre 45,9 (± 0,8) et 141,2 (± 1,9) ppm pour le cycle 2. Les concentrations en argon sur les différents puits sont généralement plus faibles en fin de cycle de soutirage. Cette constatation peut se faire aussi bien sur les gaz des cycles 1 et 2.

iii. Le krypton *(Figure 4.27)*

Les concentrations en krypton-84 pour le premier cycle de soutirage sont comprises entre 3,227 (± 0,001).10^{-3} et 6,225 (± 0,002) .10^{-3} ppm.
Pour le deuxième cycle de soutirage, les concentrations en ^{84}Kr varient entre 3,7245 (± 0,0006) .10^{-3} et 1,0512 (±0,0002) .10^{-2} ppm.

7) Les gaz rares de type atmosphérique

A. Les diagrammes de mélange

Les diagrammes de mélange des rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques révèlent que les gaz échantillonnés lors du soutirage sont répartis sur différentes droites de mélange définies par les différentes compositions de gaz injectés ***(Figure 4.28)***.

Par exemple, dans le cas d'un diagramme $^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$, dont l'axe des abscisses et des ordonnés possède le même dénominateur, les points de mesure définissent des droites ***(Figure 4.28)*** dont les pôles sont les gaz injectés.

Pour le cycle 1, une seule droite peut être tracée, car nous n'avons échantillonné que deux compositions d'injection. Sur cette droite se répartissent la majorité des compositions élémentaires des différents gaz soutirés, attestant que les compositions de ces derniers correspondent à des mélanges entre les deux pôles d'injection ***(Figure 4.28)***.

Pour le cycle 2, les différentes droites de mélanges définissent un domaine de composition d'injection, domaine dans lequel se répartissent la quasi-totalité des compositions élémentaires des gaz soutirés ***(Figure 4.28)***.

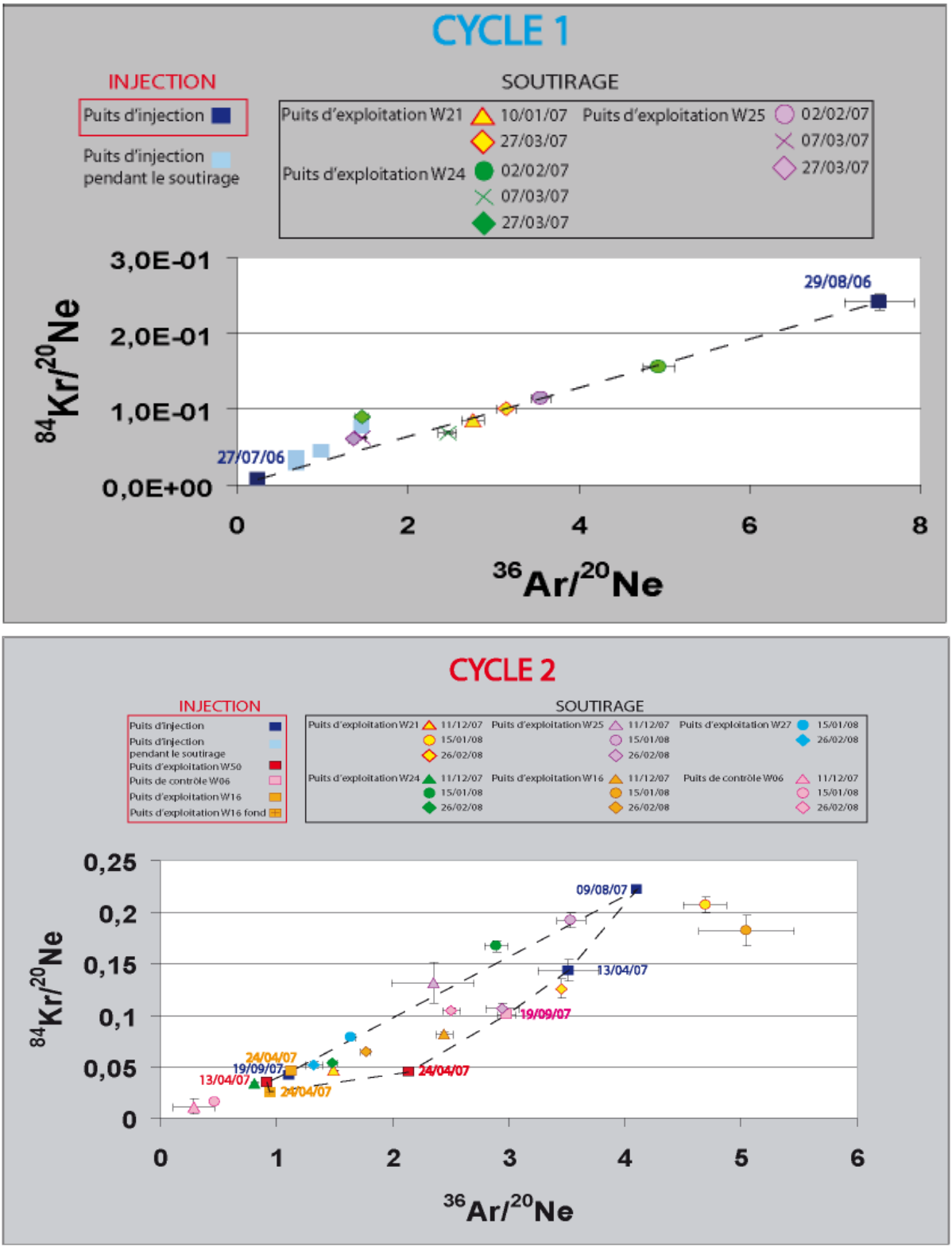


Figure 4.28: *Diagramme $^{84}Kr/^{20}Ne$ versus $^{36}Ar/^{20}Ne$ pour les deux cycles d'injection/soutrage.*
Les compositions des gaz prélevés au cours de la période d'injection sont signalées par des carrés, et les dates de prélèvements sont indiquées sur la Figure. Les gaz échantillonnés lors de la phase de soutirage sont indiqués par d'autres symboles (rond, croix, losange).

i. Cycle 1

Au cours du cycle 1, la composition élémentaire en gaz rares des gaz prélevés en fin de soutirage tend à se rapprocher de celle du gaz injecté le plus ancien, dans ce cas le gaz échantillonné le 27/07/06 ***(Figure 4.28)***.

Cette observation est valable pour les puits W24 et W25, mais pas pour le puits W21. Les deux puits W24 et W25 n'étant pas plus proches l'un de l'autre que le puits W21, la répartition spatiale des puits ne peut expliquer le fait d'observer des évolutions différentes des compositions élémentaires des gaz prélevés.

Les volumes soutirés sur les puits W24 et W25 étant plus importants que sur le puits W21, il est logique que, sur ces puits, le gaz soutiré correspond à un gaz préalablement injecté plus ancien. En effet, les gaz nouvellement injectés sont soutirés les premiers de la structure géologique.
Ceci confirme en outre l'absence d'homogénéisation des compositions isotopiques et élémentaires des gaz sur la durée d'un cycle d'injection/soutirage (quelques mois) déjà constaté sur les compositions isotopiques des espèces carbonées.

Certains prélèvements ne sont pas tout à fait sur la droite de mélange définie par les deux pôles de gaz injectés, ce qui peut sans doute s'expliquer par des lacunes d'échantillonnage du gaz injecté. Ces lacunes s'observent de manière plus évidente sur un diagramme de mélange de type $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ ***(Figure 4.29)***.

En effet, les points expérimentaux qui n'étaient pas tout à fait sur la droite de mélange du précédent diagramme ***(Figure 4.28)*** semblent se trouver dans ce nouveau diagramme ***(Figure 4.29)*** sur une autre droite de mélange. Cette dernière est définie par un pôle correspondant à un mélange entre les gaz injectés échantillonnés en juillet et août 2006 et un ou des autre(s) pôle(s) ayant un (des) rapport(s) élémentaire(s) $^{84}Kr/^{36}Ar$ plus élevé(s).

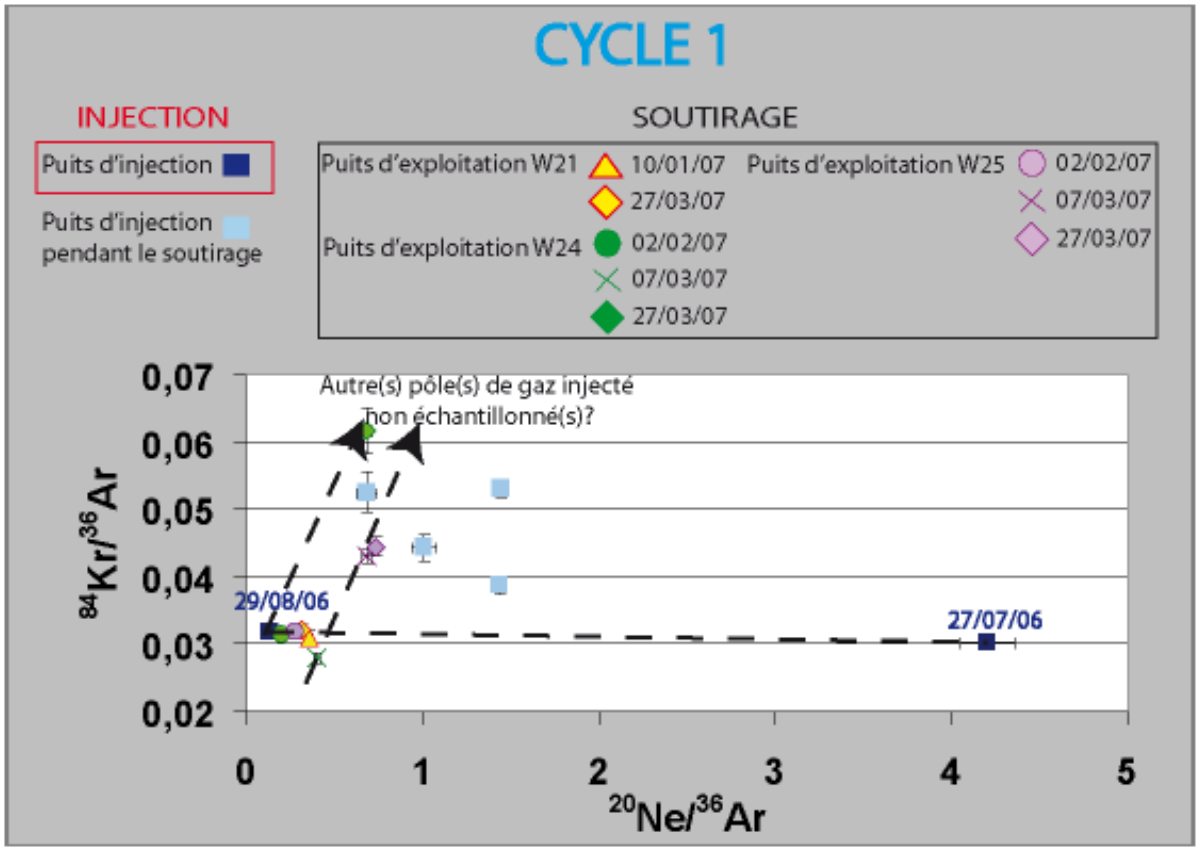


Figure 4.29: *Diagramme $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ dans lequel on a représenté les gaz injectés et soutirés au cours du cycle 1.*

ii. Cycle 2

De même, pour le cycle 2, la plupart des gaz prélevés lors du soutirage se répartissent sur les droites de mélange définies par les différents pôles de gaz injectés ***(Figure 4.30)***.
Toutefois, la composition élémentaire des gaz prélevés en fin de soutirage ne tend pas à se rapprocher de celles des gaz injectés les plus anciens, au contraire des précédentes observations faites sur les gaz du cycle 1. Si l'on considère que trois pôles de mélange (dont un pôle non échantillonné) peuvent expliquer les compositions élémentaires des gaz soutirés au cours du cycle 1, la multiplicité des mélanges de gaz se déroulant au cours du cycle 2 peut plus difficilement mettre en lumière la présence de gaz anciennement injectés dans la structure.

De plus, pour certains prélèvements, les rapports élémentaires des gaz mesurés ne se trouvent pas dans l'aire de mélange définie par les pôles d'injection ***(Figure 4.30)***.
Ainsi, les gaz prélevés sur le puits de contrôle W06 ont des rapports élémentaires enrichis relativement en ^{20}Ne et appauvris en ^{36}Ar et ^{84}Kr. De plus, les rapports élémentaires des gaz prélevés le 15/01/08 (puits W21 et W16) ne sont pas répartis sur les droites de mélange.

Tout comme nous l'avions constaté sur les puits d'exploitation lors du cycle 1, le fait qu'il puisse exister des lacunes en termes de compositions de gaz injectés peut en partie expliquer que certains points ne sont pas compris dans les droites de mélange, bien que pour ce cycle cela soit moins évident sur un diagramme $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ ***(Figure 4.30)***.

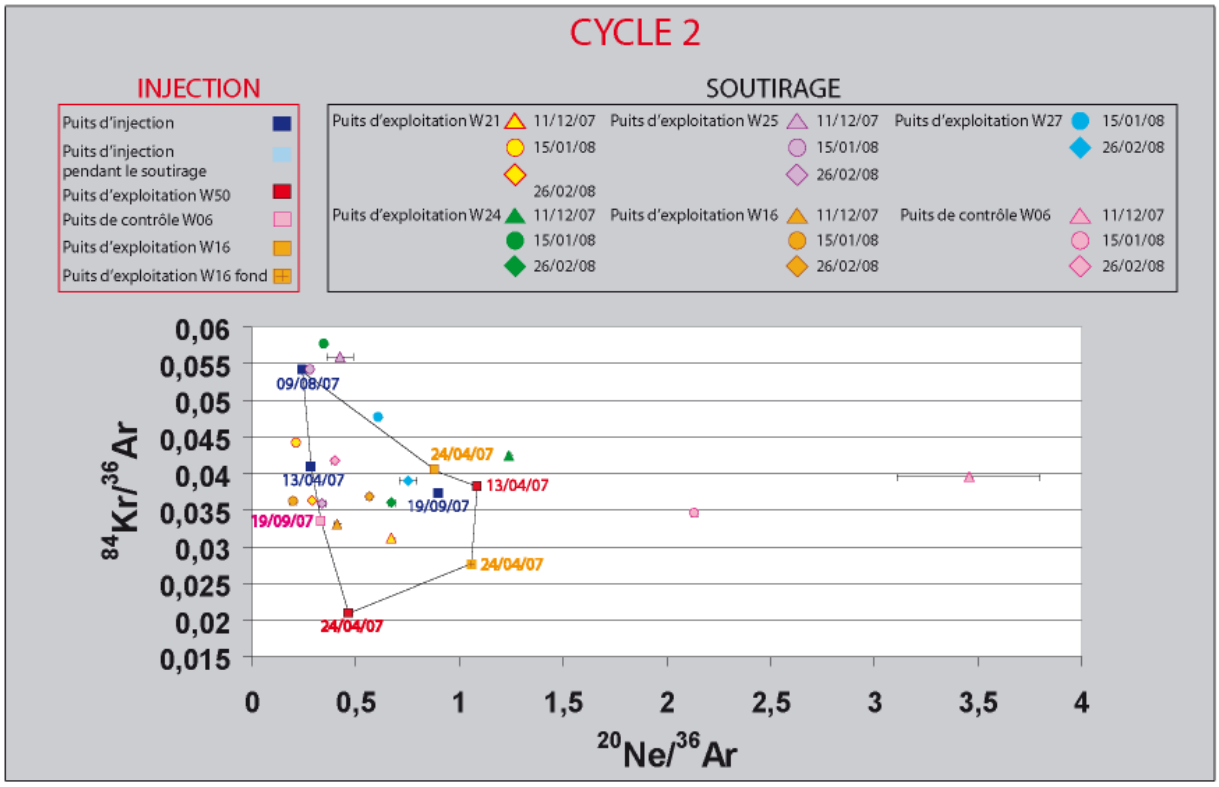


Figure 4.30: *Diagramme $^{84}Kr/^{36}Ar$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ dans lequel on a représenté les gaz injectés et soutirés au cours du cycle 2.*
Le domaine défini par les gaz injectés est également représenté. Certains gaz soutirés ne sont pas compris dans ce domaine, ce qui peut s'expliquer par des lacunes d'échantillonnage des gaz injectés. Les gaz du puits de contrôle W06 sortent beaucoup plus nettement de ce domaine, ce qui suggère que des processus différents des processus de mélange doivent être invoqués.

✓ Cas particulier du puits de contrôle W06

Pour le puits de contrôle W06, différentes hypothèses peuvent être proposées ***(Figure 4.31)***. En effet, le gaz présente des rapports élémentaires $^{20}Ne/^{36}Ar$ très fractionnés par rapport aux rapports élémentaires typiques de l'air ($^{20}Ne/^{36}Ar$ =0,52), et de l'ASW ($^{20}Ne/^{36}Ar$ compris entre 0,1 et 0,2)

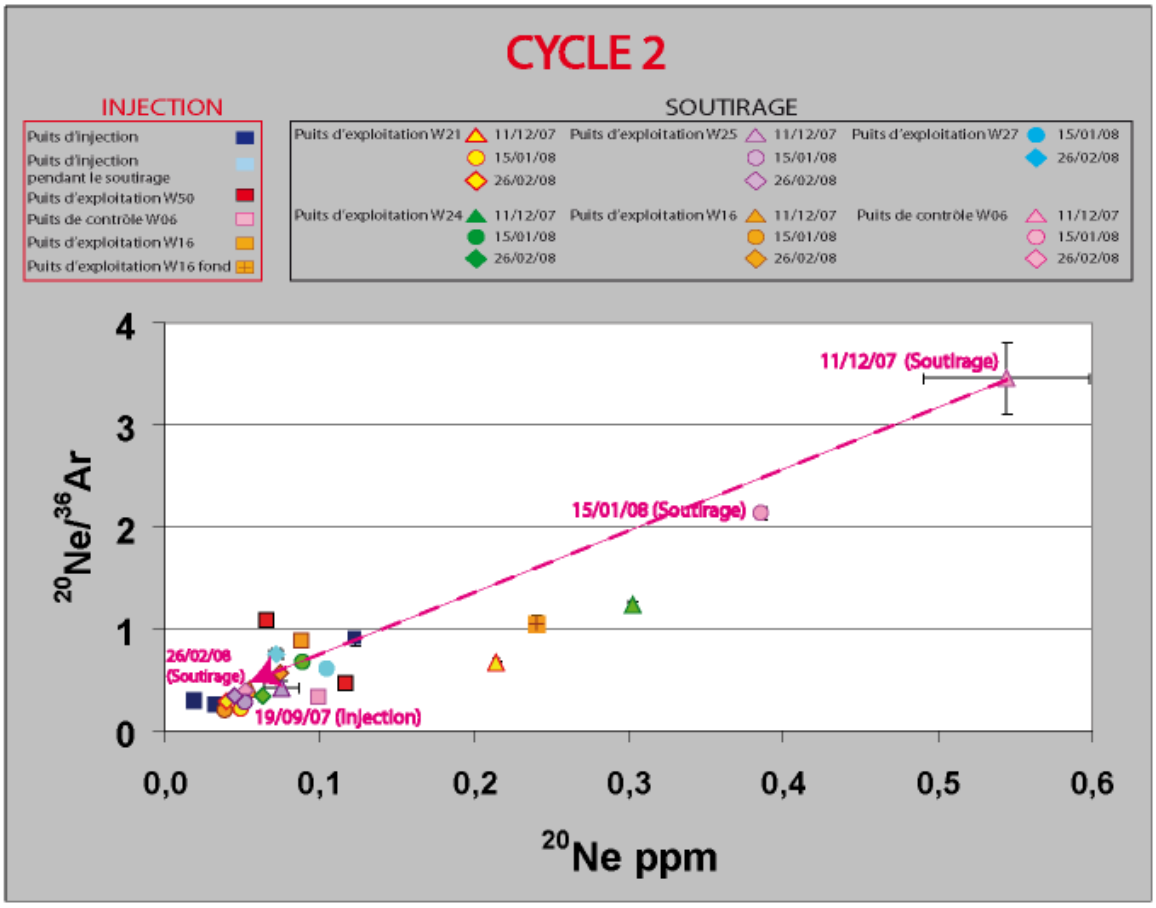


Figure 4.31*: Diagramme $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus ^{20}Ne (cycle 2). Les dates d'échantillonnage du puits W06 sont indiquées sur la Figure.*

Ainsi, on a:

$^{20}Ne/^{36}Ar$ gaz (W06) $_{11/12/07}$ > $^{20}Ne/^{36}Ar$ gaz (W06) $_{15/01/08}$ > $^{20}Ne/^{36}Ar$ (W06) $_{26/02/08}$.

En outre, le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz du puits W06 prélevé le 26/02/08 ($^{20}Ne/^{36}Ar$: 0,40 (± 0,02)) est comparable au rapport élémentaire du gaz prélevé au cours de la période d'injection ($^{20}Ne/^{36}Ar$ gaz : 0,33 (± 0,01)).

✓ Origine du rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ élevé initial (11/12/07)

Au début du soutirage, le fort rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz du puits, associé à une concentration en ^{20}Ne élevée pourrait correspondre:
- à une composition en gaz rares héritée des gaz rares injectés préalablement dans la structure. Par exemple, le gaz injecté le 27/07/06 a un rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ de 4,20(± 0,15). Si les gaz ne se mélangent pas de manière homogène dans la structure, alors le puits situé en périphérie de la zone à gaz, et à proximité du contact eau/gaz pourra hériter de compositions de gaz anciennement injectés, les gaz nouvellement injectés étant soutirés. Cette hypothèse est confortée par le fait que le $\delta^{13}C(CO_2)$ du gaz injecté le 27/07/06 au cours du cycle précédent et le $\delta^{13}C(CO_2)$ du

gaz du puits W06 prélevé le 11/12/07 sont comparables. Ils sont en effet de -16,72 (± 0,15) et de -12,25 (± 0,15) ‰, respectivement.

- le fort rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ pourrait être également expliqué par le **contact du gaz naturel avec l'eau.** Ainsi, l'argon étant plus soluble dans l'eau que le néon, la proximité du gaz du puits W06 avec la zone à eau pourrait aboutir à l'obtention de rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ fractionné dans le gaz, éventuellement par distillation. Nous discuterons par la suite la potentialité d'un tel phénomène (***IV)9)C)***).
La concentration en ^{20}Ne dans la phase gaz serait alors fonction de la concentration en ^{20}Ne dans la phase eau, ces dernières étant gouvernées par la loi de Henry.
Les puits de contrôle pourraient donc présenter des rapports élémentaires caractéristiques, hérités du contact gaz/eau.

- ✓ Hypothèses sur l'origine de la diminution des rapports $^{20}Ne/^{36}Ar$ au cours du soutirage sur le puits W06

Le puits W06 étant alternativement en eau et en gaz, la diminution du volume de gaz au cours du soutirage devrait se traduire par une augmentation du rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ au cours du cycle, si l'on considère un processus de partage des gaz rares entre la phase gaz et la phase eau selon des processus de solubilisation à l'équilibre ***(Figure 4.32)***.

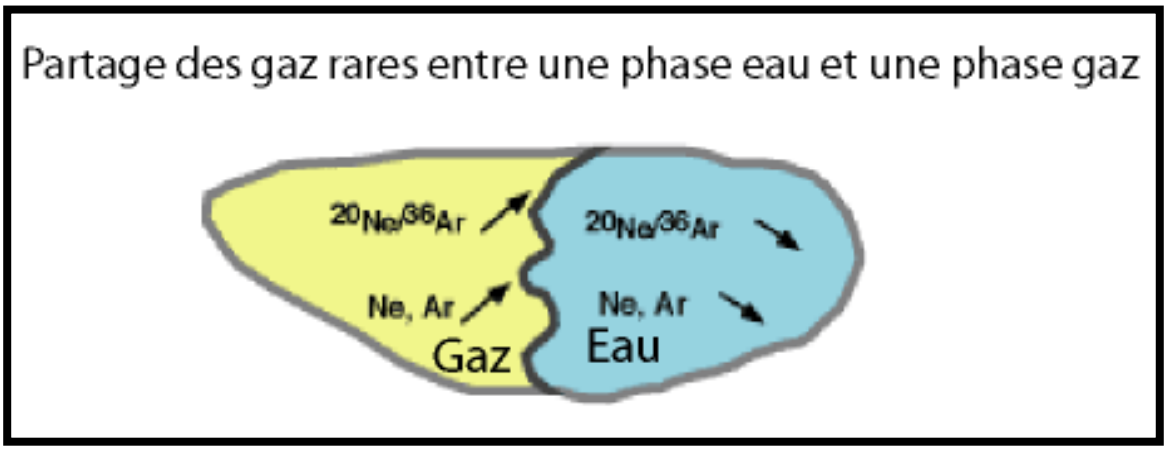


Figure 4.32: *Représentation schématique du partage des gaz rares entre une phase eau et une phase gaz en fonction des solubilités respectives des gaz rares dans l'eau.*
Source: http://geosciences.geol.u-psud.fr/site_perso/mouvementsverticaux/sarda/sarda2.html

Or, une telle évolution n'est pas constatée sur ce puits ***(Figure 4.31)***. Au contraire, le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ diminue lorsque le rapport Volume de gaz/Volume de liquide diminue.
Ce n'est donc pas le processus de solubilisation qui contrôle l'évolution des rapports élémentaires du gaz de ce puits au cours du temps, bien que le fort rapport élémentaire initial puisse être lié à un phénomène de solubilisation préalable.

Au contraire, le rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz du puits prélevé le 26/02/08 est comparable aux rapports élémentaires des gaz des puits d'exploitation, et se situe dans le domaine de mélange défini par les pôles de gaz injectés. Un diagramme de mélange $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ ***(Figure 4.33)*** permet de visualiser ce domaine de mélange.

En outre, le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ du gaz prélevé le 15/01/08 tend à se rapprocher de la composition élémentaire initiale mesurée sur ce puits le 19/09/07, au cours de l'injection.

Un double phénomène peut ainsi se dérouler au cours du soutirage, à savoir à la fois un retour à la composition initiale ***(Figure 4.33)***, au début du soutirage, et un mélange avec les autres gaz injectés, à la fin du soutirage.

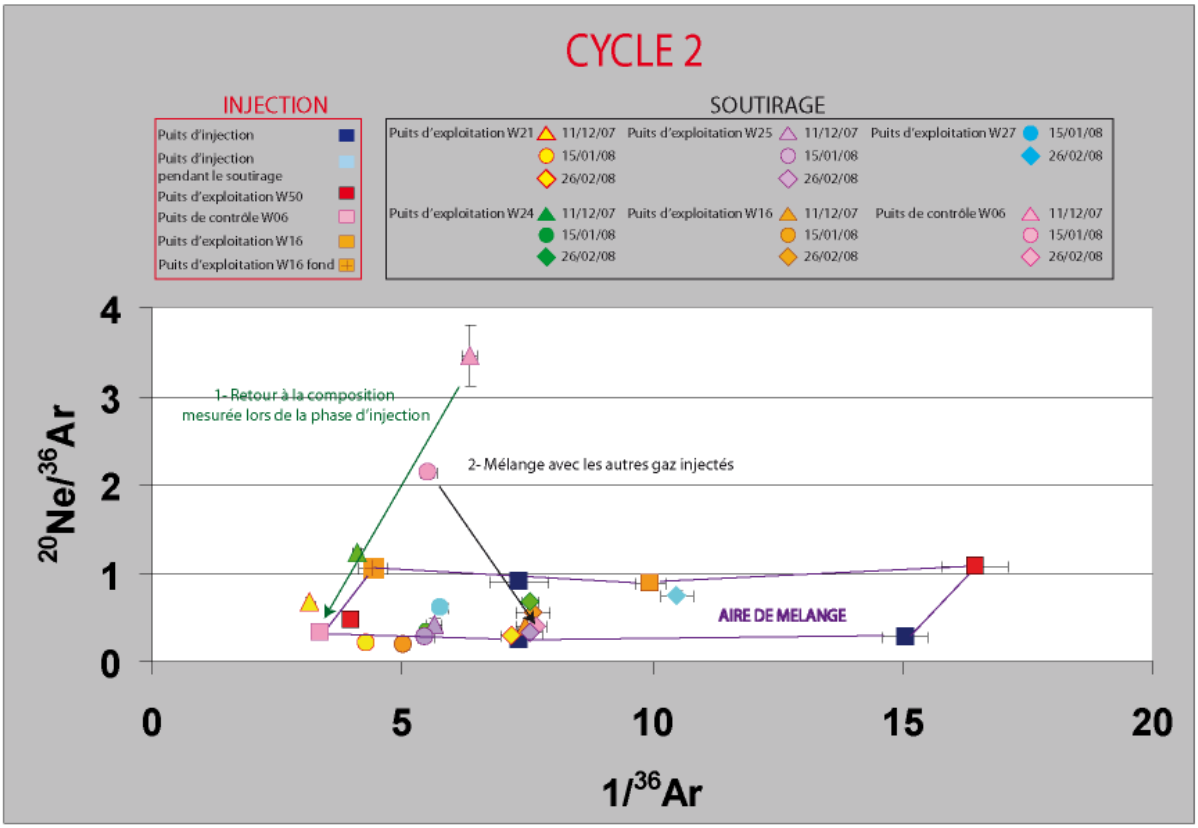


Figure 4.33 : *Diagramme $^{20}Ne/^{36}Ar$ versus $1/^{36}Ar$ pour les gaz du cycle 2.*

8) Cas de l'hélium

Tout comme pour certains des diagrammes de mélange mettant en jeu des gaz rares atmosphériques, le diagramme de mélange de l'hélium (R/Ra versus $1/^{4}He$ ppm, **Figures 4.34 et 4.35**) révèle des pôles de mélange inconnus, ou non échantillonnés.

Pour le cycle 1 ***(Figure 4.34)***, les points de soutirage semblent en effet se répartir sur une droite de mélange dont l'un des pôles correspond lui-même à un mélange entre les gaz injectés échantillonnés. L'autre pôle est un gaz qui présente qualitativement un rapport isotopique plus élevé (plus mantellique) et une concentration en hélium plus élevée également.

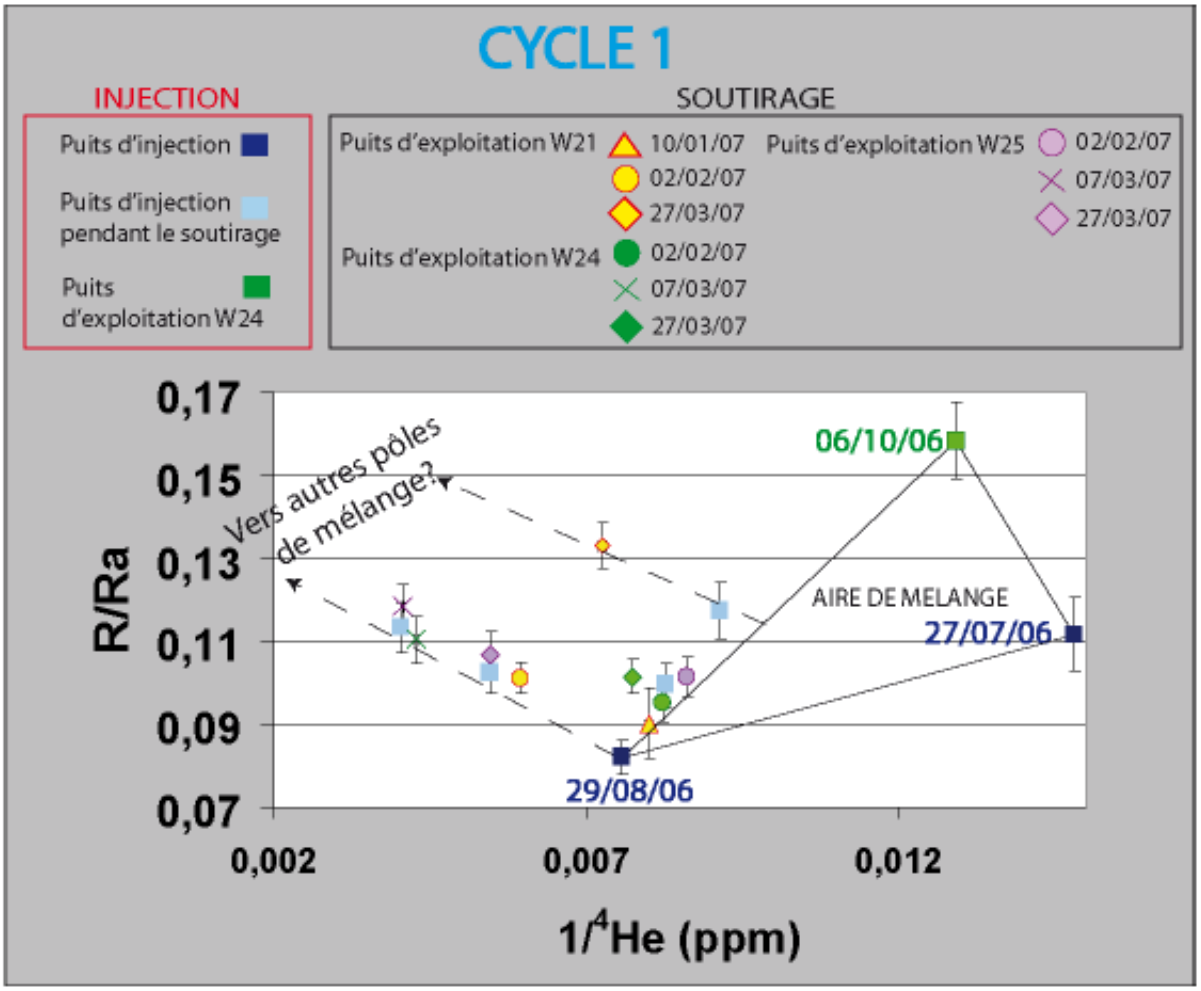


Figure 4.34: *R/Ra versus 1/⁴He (ppm) (cycle 1)*

Ces droites de mélanges sont moins nettes sur les gaz soutirés durant le cycle 2 ***(Figure 4.35)***, qui semblent davantage être répartis dans le domaine défini par les gaz injectés, du fait d'un échantillonnage plus complet.
Sur la ***Figure 4.35***, nous avons reporté les pôles des gaz injectés du cycle précédent (cycle 1), afin de vérifier si ces derniers ne pouvaient pas constituer ces pôles de mélange inconnus impliqués.
Il apparaît que ces gaz ne correspondent pas aux pôles de mélange recherchés, il n'y a donc pas d'influence du cycle précédent sur les compositions en hélium des gaz soutirés au cours du cycle 2.

Ainsi, le diagramme de mélange de l'hélium révèle nettement un pôle inconnu non échantillonné pour expliquer les compositions isotopiques et élémentaires des gaz

soutirés lors du cycle 1. La meilleure couverture de la phase d'injection au cours du cycle 2 permet de ne pas impliquer l'existence d'un pôle inconnu. Tout comme nous l'avions déjà constaté, un échantillonnage le plus complet possible des gaz injectés est donc préconisé.

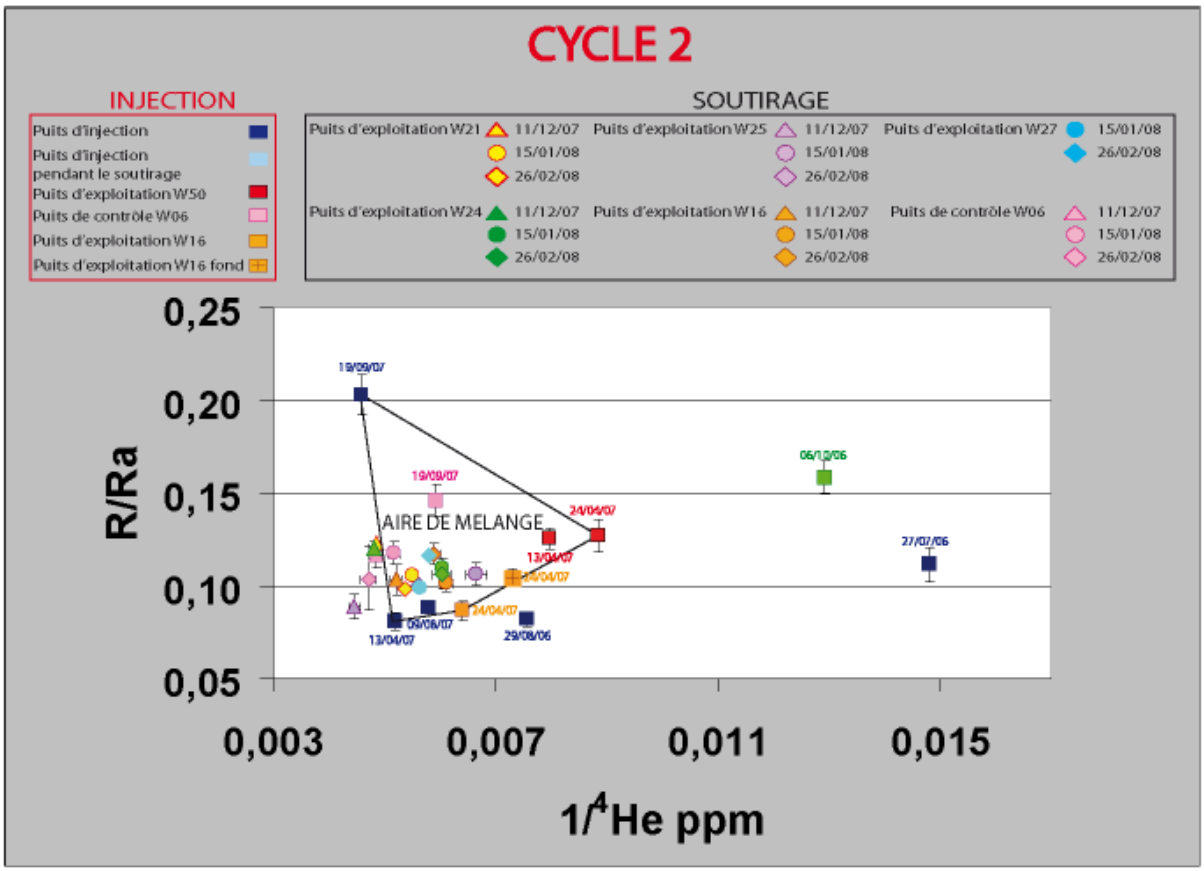


Figure 4.35: *R/Ra versus 1/⁴He (ppm) (cycle 2)*

A. La dynamique des mélanges

La mise en évidence récurrente de processus de mélange nous a poussé à nous interroger sur la dynamique des mélanges dans la structure.
De manière générale, à certains moments du soutirage, les compositions isotopiques et élémentaires sont relativement homogènes tandis qu'à d'autres moments du soutirage, une plus grande variabilité des compositions isotopiques et élémentaires existe.

- au début du soutirage, les compositions isotopiques et élémentaires sont souvent relativement homogènes.

- au fur et à mesure du soutirage, un déséquilibre semble s'instaurer, conduisant à une plus grande variabilité des compositions isotopiques et élémentaires des gaz. L'opération de soutirage favorise donc des mélanges entre des pôles de gaz injectés de compositions très différentes.

Aucune logique spatiale ne peut être clairement être identifiée, les puits les plus proches les uns des autres ne présentant pas nécessairement les compositions isotopiques et élémentaires les plus comparables.

- la tendance à l'homogénéisation des compositions isotopiques et élémentaires en fin de soutirage, c'est-à-dire, après environ 3-4 mois, atteste du retour à un état d'équilibre, bien que l'homogénéisation des compositions ne soit jamais complète et nécessite donc plus de temps que la durée d'un cycle de production.

Par exemple, sur des diagrammes de type $^{4}He/^{36}Ar$ versus $^{40}Ar/^{36}Ar$, mettant en jeu des rapports isotopiques et élémentaires, certaines échantillons prélevés à la même date présentent des compositions très variables; pour d'autres dates de prélèvement, les compositions des gaz semblent au contraire plus homogènes ***(Figure 4.36 et Figure 4.37).***
A l'échelle humaine, il est ainsi possible d'observer le déroulement des processus de mélange au cours du temps, ce qui offre des perspectives en termes de détermination des vitesses de mélange des gaz dans une structure géologique.
Toutefois, il apparaît que quelques mois de soutirage ne permettent pas d'homogénéiser totalement les compositions isotopiques et élémentaires des gaz dans la structure.

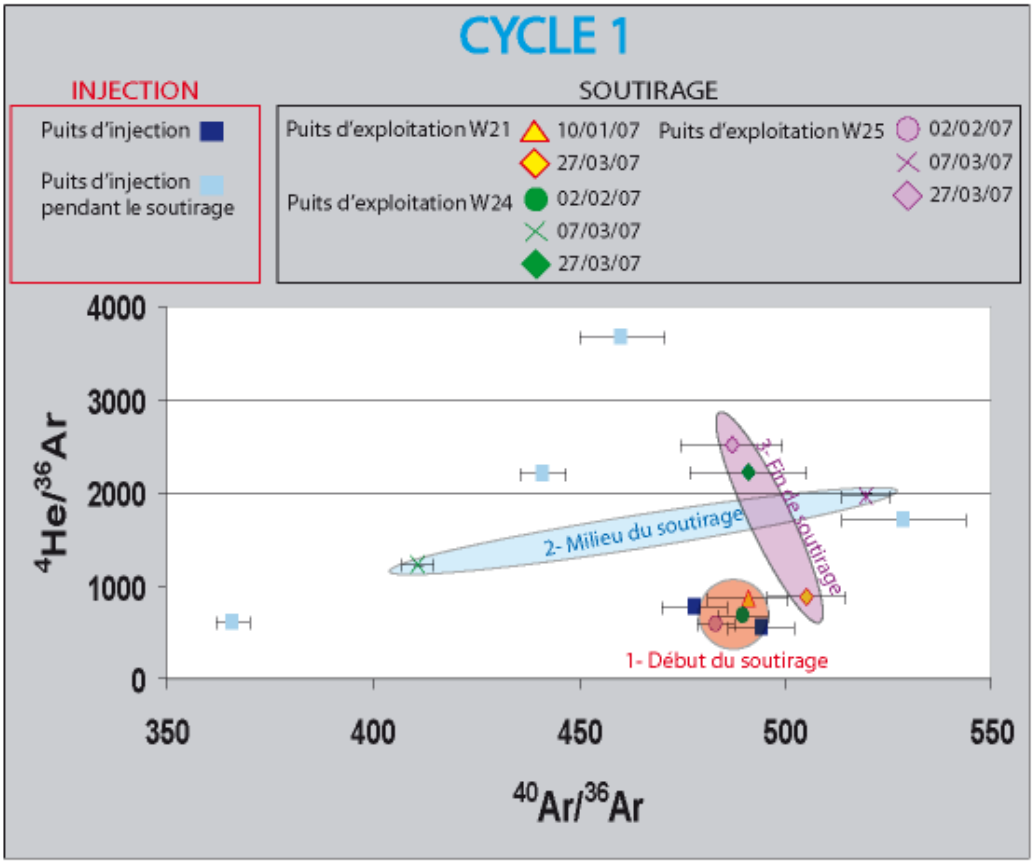


Figure 4.36: *Diagramme $^{4}He/^{36}Ar$ versus $^{40}Ar/^{36}Ar$ (cycle 1).*

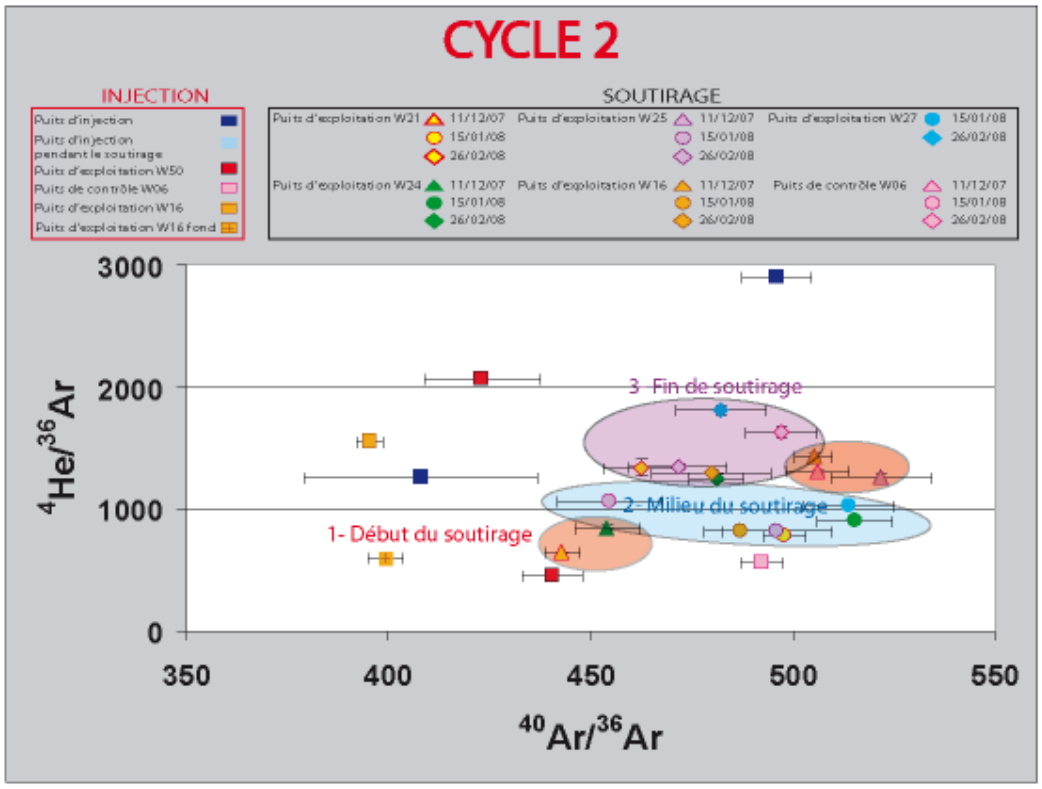


Figure 4.37 : *Diagramme $^{4}He/^{36}Ar$ versus $^{40}Ar/^{36}Ar$ (cycle 2).*

B. Conclusions

Les différents diagrammes de mélange utilisés révèlent que les gaz soutirés ont des compositions élémentaires correspondant généralement à des mélanges entre les différents pôles de gaz injectés. Les proportions entre les différents pôles sont variables au cours du temps et selon le puits d'exploitation considéré, soulignant l'absence d'homogénéisation complète des compositions élémentaires des gaz dans la structure.

A l'échelle de quelques mois de soutirage, la composition élémentaire des gaz ne tend donc pas à s'homogénéiser totalement vers l'un ou l'autre des pôles de gaz injectés. L'homogénéisation d'un gisement nécessite donc un certain temps (au moins supérieur à 6 mois), et ne peut donc être appréhendée sur les échelles de temps humaines où nous réalisons cette expérience.
Les mélanges sont donc observables à un état transitoire, étant donné que les rapports élémentaires des gaz et leurs concentrations varient d'un puits à l'autre et varient au cours du temps.
La dynamique des processus de mélange indique en outre qu'en fin de soutirage, une tendance à échantillonner des gaz correspondant à des compositions injectées plus anciennement est notable, démontrant qu'il est possible de tracer le gaz injecté dans le réservoir au cours du temps.

De plus, des compositions de gaz injectés non échantillonnés peuvent être déduites des diagrammes de mélange, qui nous donnent ainsi un accès qualitatif aux compositions inconnues des gaz de la structure.

L'observation d'une évolution du rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ sur un puits de contrôle pourrait également tracer un gaz ancien injecté l'année précédente, ou refléter le contact avec la zone à eau.

9) Les gaz rares radiogéniques

Les rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ ont de 2,01 (± 0,12) et 4,22 (± 0,25) pour les gaz injectés au cours du cycle 1 et varient entre 3,17 (± 0,13) et 22,19 (± 1,87) pour les gaz soutirés lors de ce cycle.
Pour le cycle 2, les rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar$ varient entre 2,87 (± 0,11) et 16,16 (± 1,94). Les gaz soutirés ont des rapports élémentaires compris entre 3,86 (± 0,13) et 9,69 (± 0,67). Ces valeurs sont pour la plupart très largement supérieures au rapport crustal moyen de 4,92.

A l'exception du puits W21, tous les puits d'exploitation semblent présenter une évolution semblable du rapport élémentaire $^{4}He/^{40}Ar^{*}$, qui tend à augmenter au cours du soutirage ***(Figure 4.38)***. Ceci est notamment très net sur les prélèvements de gaz effectués en fin de soutirage (échantillons du 27/03/07 et du 26/02/08).
De même, les concentrations en $^{40}Ar^{*}$ diminuent au cours du temps ***(Figure 4.39)***.

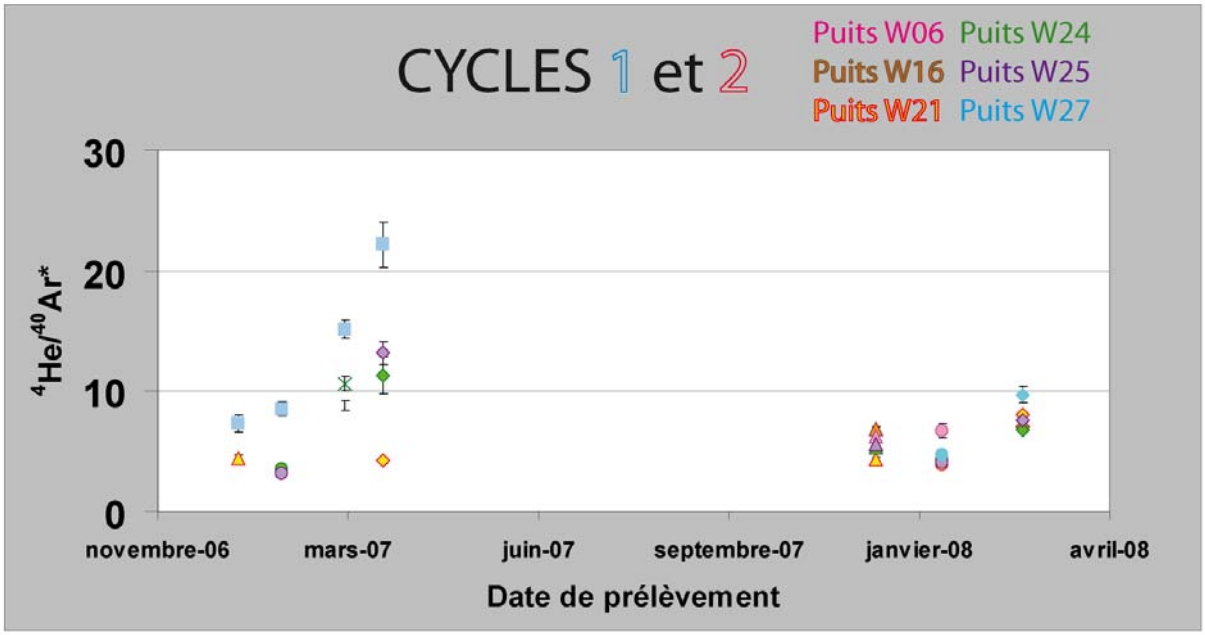


Figure 4.38: *Evolution des rapports $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ des gaz soutirés au cours du temps.*

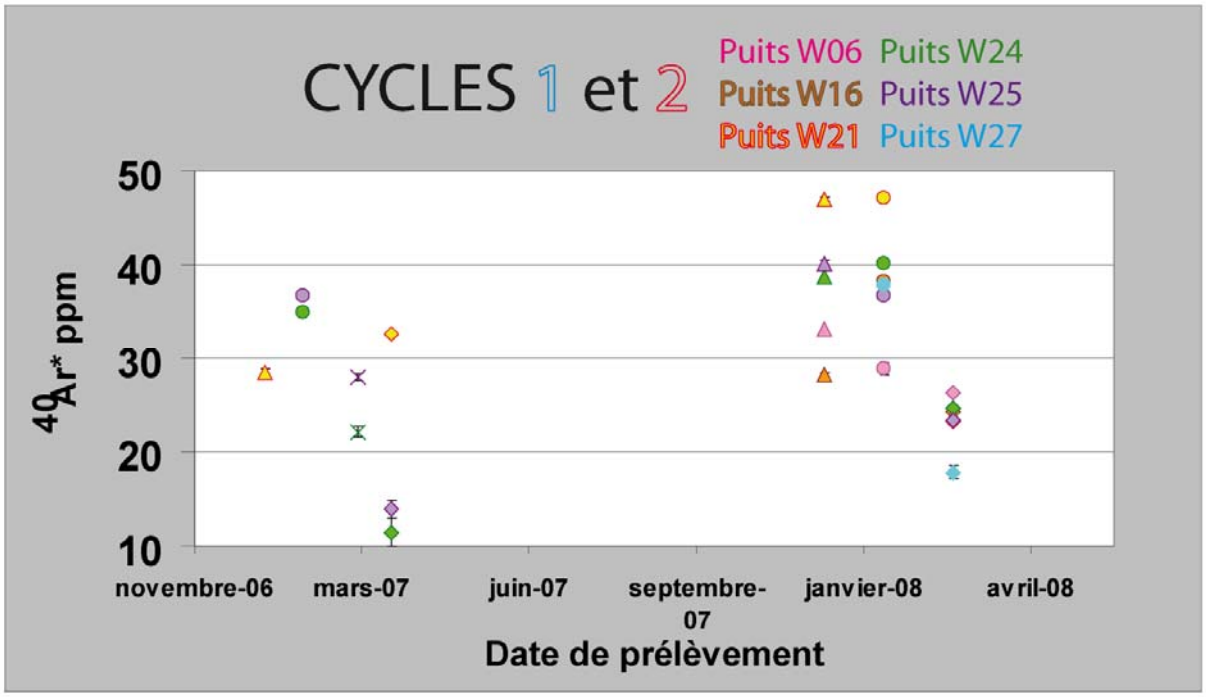


Figure 4.39: *Evolution des concentrations en $^{40}Ar^*$ des gaz soutirés au cours du temps*

L'augmentation des rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^*$ est corrélée avec la diminution des concentrations en $^{40}Ar^*$ ***(Figures 4.38, 4.39, 4.40 et 4.41)***, au fur et à mesure que le gaz est soutiré de la structure, et ce pour les deux cycles de production.

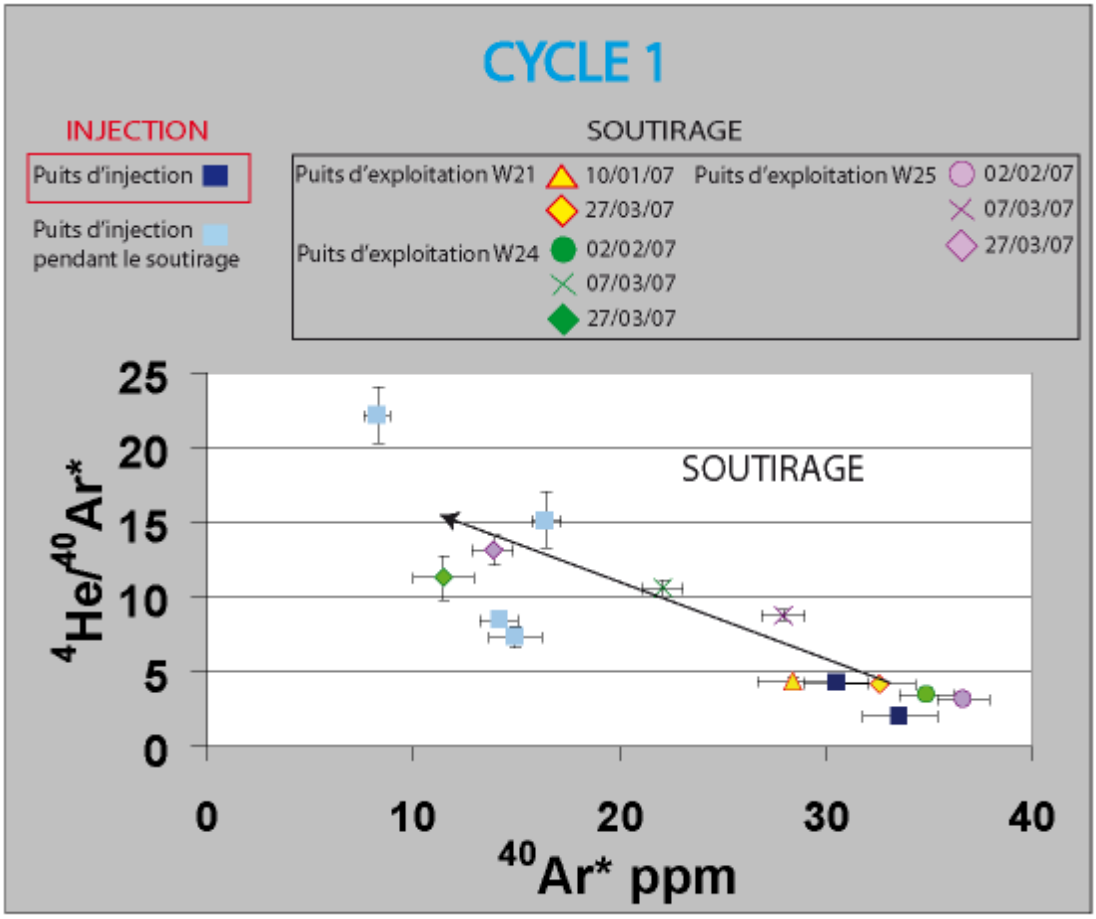


Figure 4.40: *$^4He/^{40}Ar^*$ versus $^{40}Ar^*$ (cycle 1).*

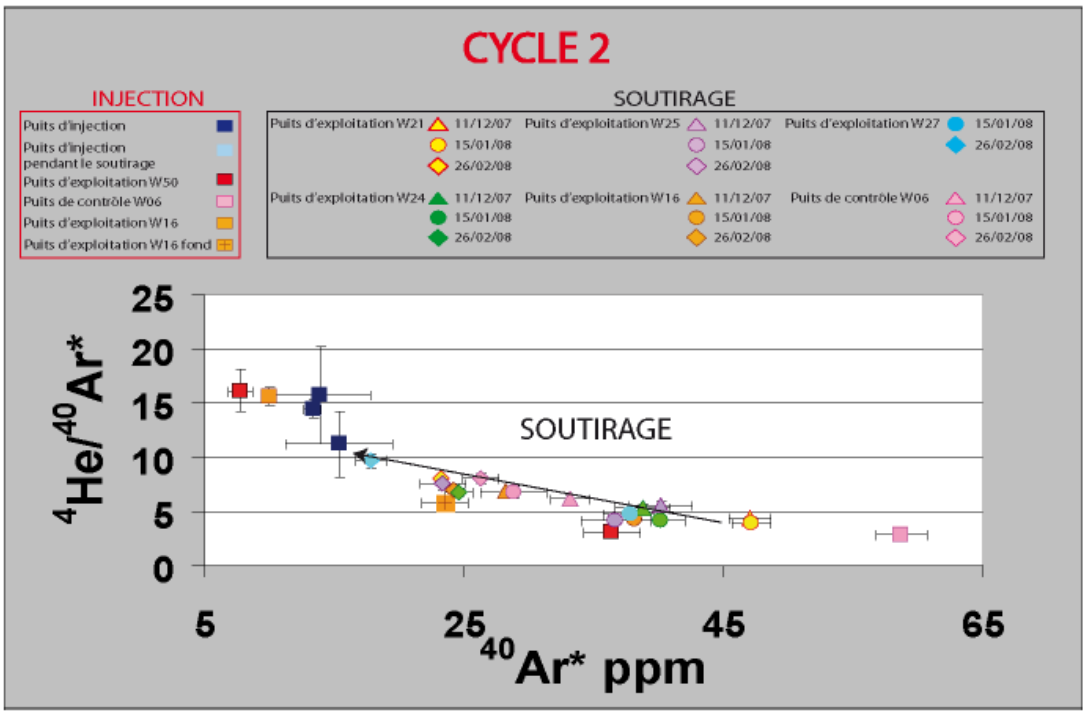


Figure 4.41: *$^4He/^{40}Ar^*$ versus $^{40}Ar^*$ (cycle 2).*

Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces tendances.

A. Influence de la pression

La diminution du volume de gaz dans le réservoir en raison du soutirage s'accompagne d'une diminution de la pression de l'ordre de 30 bars. En effet, la pression lue en tête de puits au cours des prélèvements est de l'ordre de 90 bars au cours de l'injection, et est de 60 bars en fin de soutirage.

L'influence de la pression sur les concentrations en gaz rares peut se modéliser de manière simple. Par exemple, connaissant la concentration de gaz rares dans une eau douce à 25°C, il est possible dans une première étape de calculer la pression partielle du gaz considéré dans la phase gazeuse (en atm), en utilisant la loi de Henry.

Ceci s'écrit ***(49)***:

$$Pi=Ki.xi_l \quad \textbf{\textit{(49)}}$$

Avec Pi= pression partielle du gaz considéré dans la phase gazeuse (en atm)
xi_l=fraction molaire (en moles de gaz par mole de solution) du gaz considéré dans le liquide en équilibre avec cette phase gazeuse
Ki= coefficient de Henry (en atm)

La fraction molaire de gaz rares dans le gaz xi_g, est fonction de la pression totale de gaz, et peut s'écrire selon l'équation ***(50)***:

$$xi_g=Pi/Ptot \quad \textbf{\textit{(50)}}$$

Ptot=Pression totale de gaz

Il est ainsi possible d'exprimer l'évolution de xi_g en fonction de Ptot ***(Figure 4.42).***

Cette application numérique révèle qu'une augmentation de la concentration d'argon dans la phase gaz va dans le sens de la diminution de la pression. Nous observons un mécanisme contraire pour nos échantillons gazeux. La diminution de pression lors du soutirage ne peut donc être le processus incriminé expliquant les ***Figures 4.40 et 4.41***.

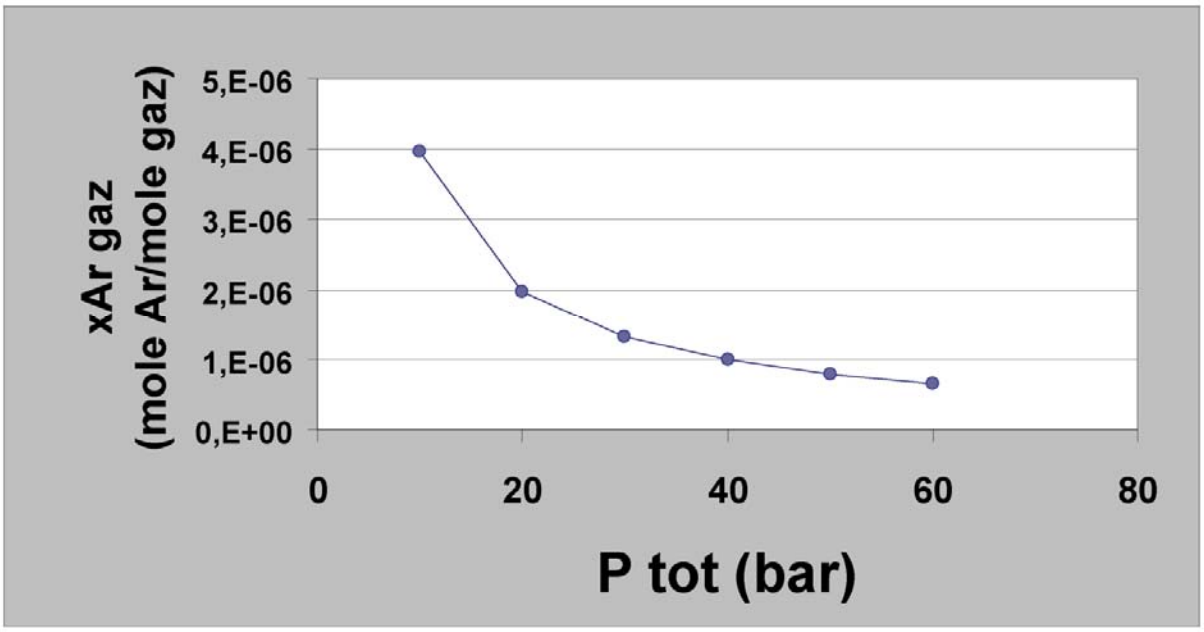


Figure 4.42: *Modélisation de l'évolution de la fraction molaire en ^{40}Ar dans la phase gaz en fonction de la pression totale de gaz.*

B. Influence des volumes

De même, si l'on considère un modèle de solubilisation à l'équilibre, la seule variation des volumes de gaz au cours du soutirage ne peut expliquer quantitativement les évolutions observées.

C. Influence d'un processus de solubilisation

i. Modélisation d'un processus de solubilisation

L'hélium-4 étant moins soluble que l'argon-40 dans l'eau, plus le gaz perd des gaz rares vers l'eau, plus il perd d'argon par rapport à l'hélium. Ce partage des gaz rares en fonction de leur solubilité peut tendre à augmenter le rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$de la phase gaz.

Le soutirage impliquant un mouvement du gaz dans le réservoir, un contact rapide entre l'eau et le gaz peut être supposé, ce qui implique un phénomène de distillation, et donc une absence de partage à l'équilibre des gaz rares entre les phases.

Dans notre cas, le partage des gaz rares de la phase aqueuse à la phase gazeuse est contrôlé par une loi de distillation de Rayleigh.
Ce processus de fractionnement de Rayleigh peut se modéliser selon l'équation suivante ***(51)***:

$$R=R_0 f^{(\alpha-1)}$$
(51)

Avec $R_0=(A/B)_0$, ratio initial dans la phase aqueuse
R= (A/B) eau dans les eaux souterraines
f, fraction de B restant dans la phase aqueuse
α coefficient de fractionnement du système gaz eau avec $\alpha=K_A$eau/$K_B$eau.

Nous avons ainsi calculé les constantes de Rayleigh selon les équations empiriques de Crovetto et al. (1982) et ce à la température du réservoir (38°C).

Le rapport ^{4}He/^{40}Ar* initial utilisé dans la modélisation est de 3,4, et est légèrement inférieur à la valeur moyenne crustale de 4,92. Dans notre cas, cette valeur est compatible avec les rapports élémentaires du gaz du puits de contrôle W06 prélevé le 19/09/07 et avec les plus faibles rapports élémentaires des gaz soutirés au cours du cycle 1.
La concentration initiale en $^{40}Ar^*$ (C_{i0}) choisie est de 57 ppm. La concentration Ci d'un gaz rare dans la phase gazeuse au cours du processus de distillation est calculée selon la formule suivante ***(52)***:

$$Ci=Ci_0 \times f \text{ avec f correspondant à la fraction de i restant dans le gaz}$$
(52)

Ces paramètres permettent de modéliser de manière satisfaisante les rapports élémentaires de gaz soutirés au cours du cycle 1 et du cycle 2, ainsi que la diminution de la concentration en argon au cours du soutirage ***(Figure 4.43 et Figure 4.44)***.

Ainsi, la production du gaz pourrait se traduire par des processus de distillation impliquant que la solubilisation ne se déroule pas à l'équilibre. A l'échelle humaine, il est donc possible d'observer des processus en déséquilibre.

Dans ce cas, le gaz est un résidu de distillation, et pourrait migrer rapidement, ce qui est compatible avec le fait que l'eau réoccupe les pores de la roche au cours du soutirage par effet de la diminution de pression du réservoir.
Nous pouvons ainsi supposer que les bulles de gaz traversent l'eau qui occupe les pores et se comportent comme un résidu vis-à-vis de la distillation. Les limites de l'appauvrissement en argon dans la phase gaz et de l'augmentation du rapport élémentaire ^{4}He/^{40}Ar*sont contrôlées par les solubilités des différents gaz rares, qui gouvernent le partage des gaz rares entre les différentes phases.

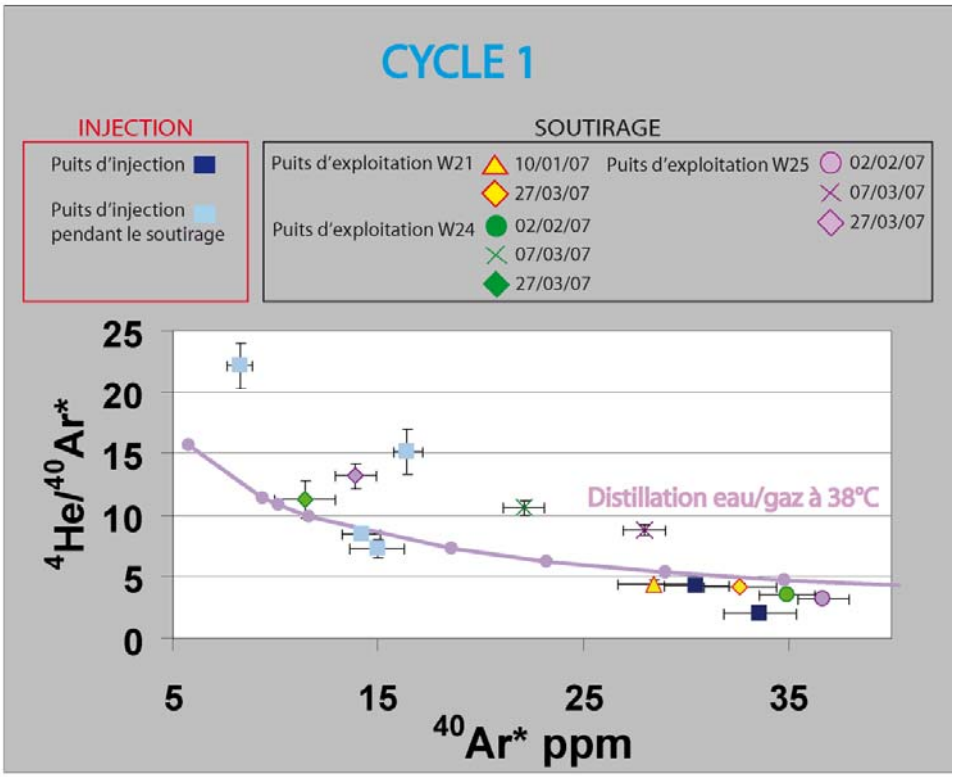


Figure 4.43: *Diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{40}Ar^{*}$ (ppm) (cycle 1).*

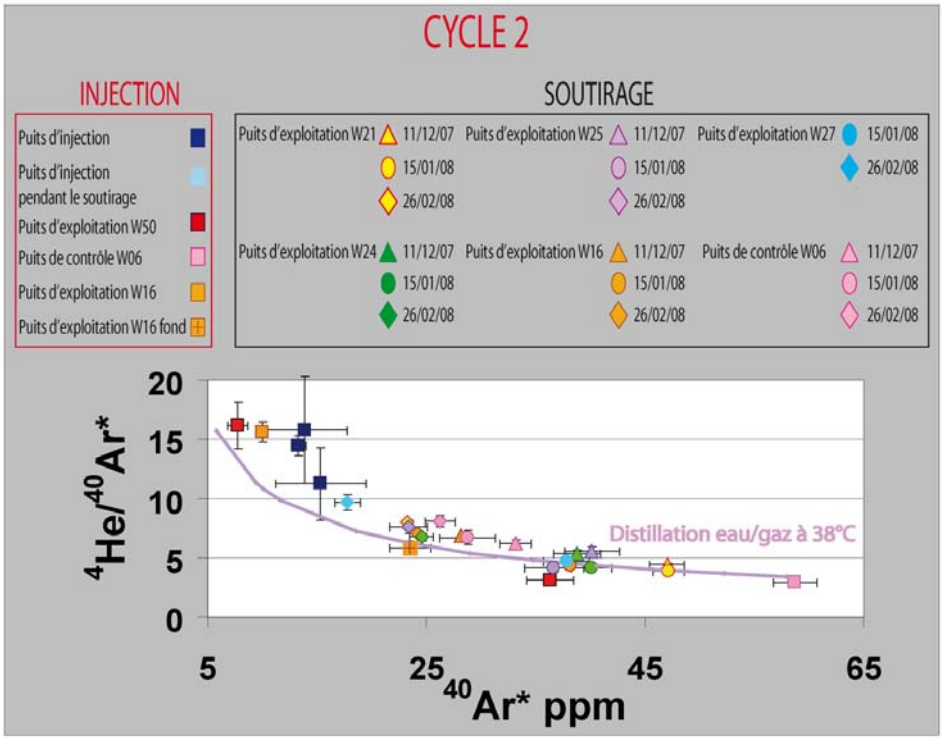


Figure 4.44: *Diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{40}Ar^{*}$ (ppm) (cycle 2)*

ii. Origine de la diminution de la concentration en argon lors du soutirage

Toutefois, la diminution de la concentration en argon au cours du soutirage semble à première vue contre intuitive:
Dans un premier temps, l'effet de diminution du rapport Volume de gaz/Volume de liquide devrait tendre à augmenter et non à diminuer la concentration d'argon dans la phase gaz, par effet de concentration. Inversement, lorsque le rapport Volume de gaz/Volume de liquide augmente, la concentration en argon dans le gaz diminue par effet de dilution.

En outre, les gaz rares ayant plus d'affinité pour la phase gaz que la phase eau, la perte de gaz rare au profit de la phase eau implique nécessairement que la phase eau est très peu riche en argon, et donc dépourvue en gaz rares, le processus de distillation dépendant des concentrations relatives en gaz rares dans chacune des phases considérées.

Le moteur du départ de l'argon vers la phase eau ne pourrait ainsi être qu'un effet de gradient de concentration concourant à un rééquilibrage des concentrations en gaz rares dans chacune des deux phases selon la loi de Henry.

Si la concentration en argon dans la phase gaz est supérieure à la concentration d'équilibre, suite par exemple à l'injection d'un « nouveau » gaz plus concentré en argon, un transfert d'argon se déroulera du gaz vers l'eau pour tendre vers l'équilibre dicté par la loi de Henry.

iii. Influence des concentrations en gaz rares dans les phases eau et gaz

A titre indicatif, à l'équilibre, pour une concentration en gaz rares d'un gaz injecté typique (par exemple, le gaz injecté le 29/08/06), la concentration dans le solvant (eau douce) peut être calculée, en utilisant les coefficients de Henry calculés à 38°C ***(Table 4.7)***.

La loi de Henry permet d'exprimer la concentration en gaz rare i dans la phase eau en fonction de la concentration en gaz rare dans la phase gaz, selon l'expression suivante ***(53)***:

$$xi_l = xi_g * Ptot / Ki \qquad (53)$$

xi_l=fraction molaire (en moles de gaz par mole de solution) du gaz dans le liquide en équilibre avec cette phase gazeuse
xi_g= fraction molaire de gaz rares dans le gaz
Ptot=Pression totale de gaz
Ki= coefficient de Henry (en atm)

	ASW	Eau calculée
^{4} He	3,7E-11	8,3E-08
^{20} Ne	1,4E-10	1,6E-11
^{36} Ar	2,4E-07	1,5E-07
^{84} Kr	4,0E-11	1,7E-11

Table 4.7 : *Concentration en gaz rares (mole de gaz rares i par mole d'eau) dans une eau douce (à 38°C) en équilibre avec un gaz qui a la composition du gaz injecté le 29/08/06.*

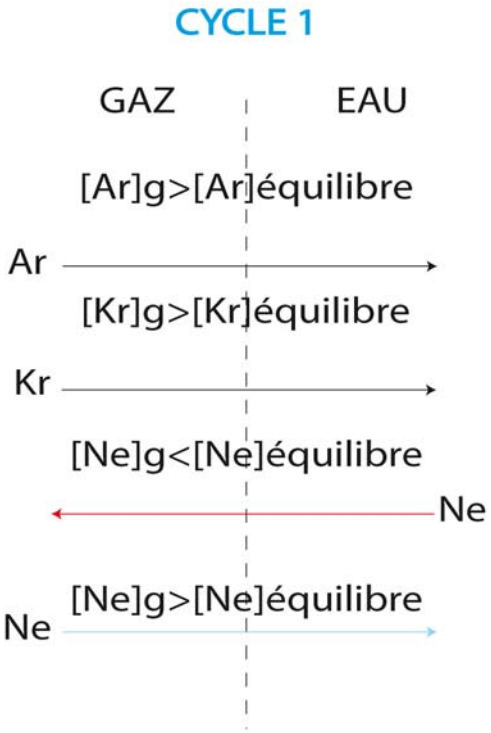
Les concentrations en gaz rares d'une ASW à 38°C sont données pour comparaison.

Ces concentrations sont très proches de l'ASW pour l'argon et le krypton mais diffèrent d'un facteur 10 pour le néon, et d'un facteur 1000 pour l'hélium.

La concentration en argon calculée ($8{,}3.10^{-3}$ mole/m^3) est comparable aux valeurs mesurées dans les eaux du bassin de Paris ($1\text{-}2{,}5.10^{-2}$ moles/m^3, Castro, 1995), quoi que légèrement inférieure. De même, la concentration en hélium calculée ($4{,}6.10^{-3}$ moles/m^3), très éloignée de celle de l'ASW, et est en revanche dans la gamme des valeurs reportées dans le centre du bassin de Paris ($9{,}0.10^{-6}$-$12{,}5.10^{-2}$ moles/m^3 Castro, 1995)
La concentration en néon calculée ($8{,}7.10^{-7}$ moles/m^3) est plus faible d'un facteur 10 que les concentrations reportées pour le bassin de Paris ($0{,}76\text{-}3.10^{-5}$ moles/m^3).

Les différents transferts d'argon entre la phase eau et la phase gaz au cours du soutirage sont schématisés ***Figures 4.45 et 4.46***.

Au cours des deux cycles de production (***Figures 4.45 et 4.46***), l'argon est transféré exclusivement de la phase gaz vers la phase eau, ce qui implique que les concentrations en argon dans la phase eau doivent être inférieures à la concentration d'équilibre. Cette dernière doit donc être potentiellement inférieure à l'ASW.



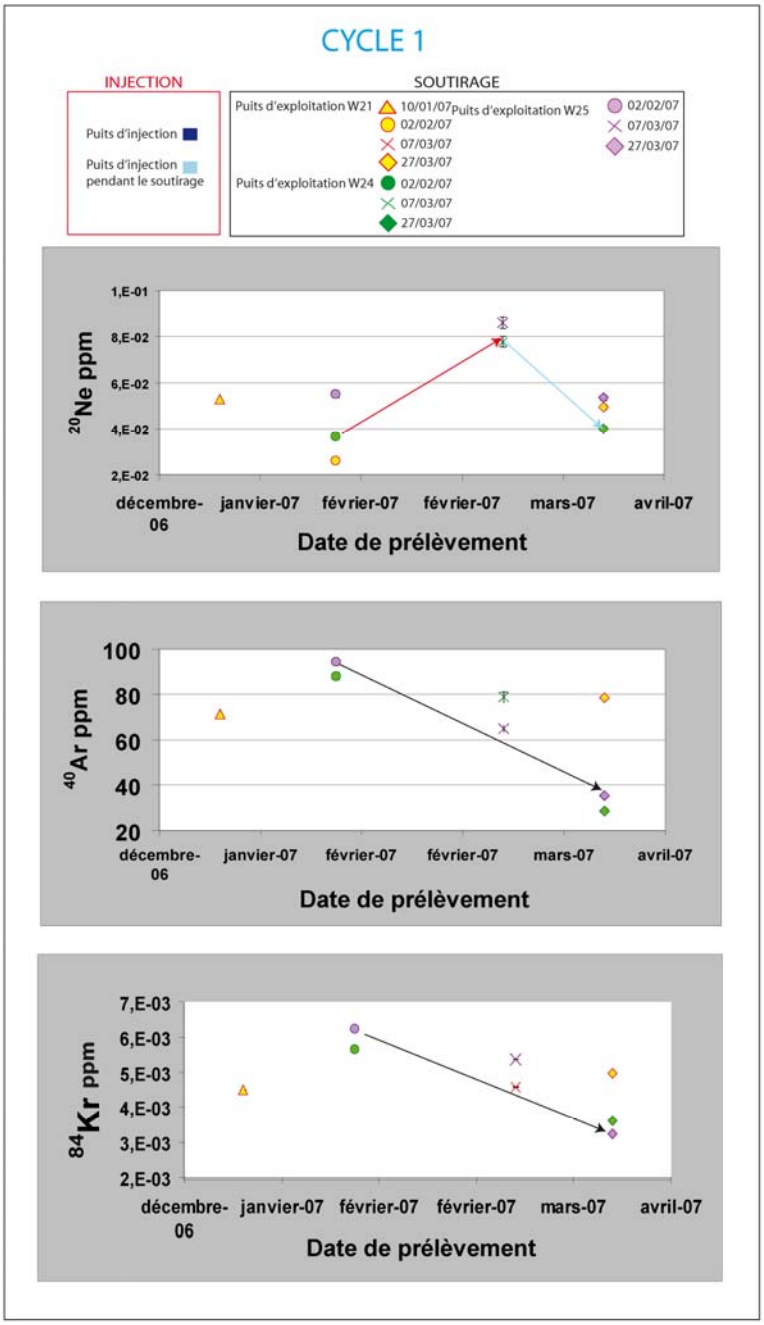
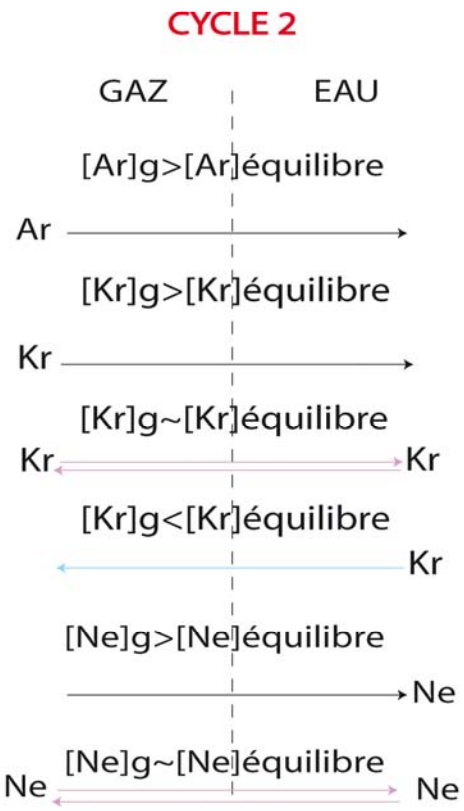


Figure 4.45: *Transfert des gaz rares dans les phases gaz et eau en fonction de leurs concentrations dans ces deux phases au cours du soutirage (cycle 1).*



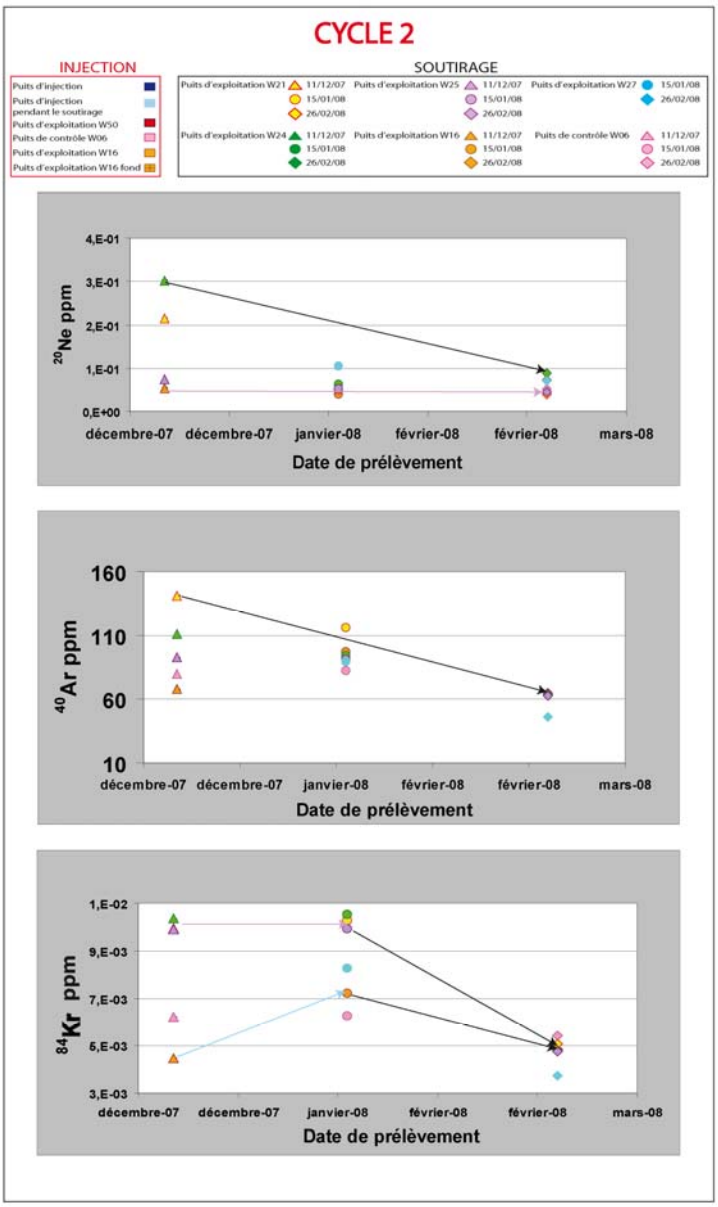


Figure 4.46: *Transfert des gaz rares dans les phases gaz et eau en fonction de leurs concentrations dans ces deux phases au cours du soutirage (cycle 2).*

iv. Le krypton

Concernant le krypton, lorsque la concentration dans le gaz est supérieure à la concentration d'équilibre, il est majoritairement transféré vers la phase eau lors du cycle 1 ***(Figure 4.45)***. Au début du soutirage lors du cycle 2 ***(Figure 4.46)***, la concentration en krypton-84 doit être suffisamment proche de la concentration d'équilibre pour qu'aucune diminution ou augmentation de la concentration en krypton-84 ne soit notable.
Ainsi, l'évolution au cours du temps des concentrations des isotopes des gaz rares traduirait des transferts d'une phase à l'autre par des processus de solubilisation en déséquilibre, en fonction des concentrations respectives des différents gaz rares dans les phases gaz et eau.

v. Le néon

L'évolution des concentrations en néon doit être ainsi également étudiée pour comprendre le partage des gaz rares entre la phase eau et la phase gaz.

Au cours du cycle 1, les concentrations en néon dans le gaz soutirés augmentent puis diminuent pour les puits W24 et W25, et diminuent puis augmentent pour le puits W21 ***(Figure 4.45)***.
Au cours du cycle 2, les concentrations en néon dans les gaz soutirés diminuent pour les puits W06 et W24 (et W21), et demeurent relativement constantes pour les autres puits d'exploitation (W25, W16 et W27) ***(Figure 4.46)***.

Ces tendances différentes au cours du temps, d'un cycle à l'autre et d'un puits à l'autre constatées pour les concentrations en néon induisent que ces dernières doivent être très sensibles à toutes variations de milieu (pression, température, concentrations en gaz rares dans les phases eau et gaz).

Ainsi, les variations observées sur les concentrations en néon pourraient à la fois traduire le transfert de néon vers une phase eau dépourvue en néon (qui a pu être préalablement transféré aux gaz antérieurement injectés puis soutirés depuis le début de la vie du stockage), mais également l'effet des variations de pression, ou encore des effets de diffusion.

Nous observons probablement une compétition entre ces différents processus, aboutissant à des variations des concentrations en néon, qui semblent à première vue erratiques.
Nous verrions ainsi peut être un régime transitoire de l'équilibration s'instaurer dans le réservoir. Ceci est en outre cohérent avec le caractère très variable des mélanges dont la dynamique évolue constamment au cours du soutirage.

vi. L'hélium

L'hélium étant le moins soluble de tous les gaz rares, l'observation de processus de solubilisation n'est à première vue pas supposée.
L'évolution du rapport $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ en fonction de la concentration en ^{4}He ne montrant aucune tendance particulière exceptée des processus de mélange, ceci confirme ce pré-requis (diagramme non représenté).

Le processus de solubilisation "en déséquilibre" ne peut donc être mis en évidence sur les concentrations en hélium du fait de sa relative plus faible solubilité dans l'eau par rapport aux autres gaz rares, et en particulier les gaz rares lourds (^{40}Ar et ^{84}Kr).

vii. Origine de l'appauvrissement de l'eau en gaz rares

L'eau de formation du stockage ayant « vu » des gaz depuis le début de la vie du stockage, c'est-à-dire pendant plus d'une dizaine d'année, les gaz ont pu « pomper » les gaz rares de l'eau, et ce à chaque injection d'un nouveau gaz, conduisant à des concentrations en gaz rares très appauvries dans l'eau de formation.

viii. Conclusions

Nous l'avons vu, un processus de solubilisation par distillation pourrait être impliqué, et se marquerait au fur et à mesure du soutirage. Ce processus était attendu compte tenu des deux fluides (gaz et eau) contenus dans le réservoir.

La propension à observer un processus de mélange ou un processus de solubilisation va dépendre des solubilités respectives de chacun des gaz rares. Le processus de solubilisation serait observable plus aisément sur les concentrations en argon et en krypton - qui diminuent clairement au cours du temps - que sur les concentrations en néon et en hélium. La large gamme de solubilité des différents isotopes est ainsi un outil pour distinguer les processus de mélange des processus de solubilisation.

Le partage des gaz rares entre la phase eau et la phase gaz pourrait en outre s'avérer hyper sensible à toutes variations de concentrations en gaz rares dans ces deux phases.

De plus, nous observons peut être également une combinaison de processus (effet de la pression, de la diffusion…) conduisant à des variations parfois erratiques des concentrations en gaz rares au cours du temps.

L'évolution des concentrations et des rapports élémentaires de gaz rares refléterait ainsi l'échantillonnage d'un système en régime transitoire. En fin de soutirage, la tendance à l'homogénéisation des compositions élémentaires indiquerait donc la tendance à tendre vers un équilibre.

L'interprétation est également rendue complexe par le fait que les gaz injectés contiennent initialement des gaz rares qui se dissolvent dans une eau. Les modèles de solubilisation classiques impliquent en effet que les gaz qui se solubilisent dans l'eau sont initialement dépourvus de gaz rares et prennent la signature de l'ASW, ce qui n'est pas le cas dans notre expérience de monitoring.

D. Discussion : solubilisation ou processus de mélange?

Pour les gaz échantillonnés au cours du cycle 1, un processus de mélange ne peut être envisagé que si l'on implique la présence de pôles inconnus. Pour ce cycle, le processus de solubilisation est donc plus net qu'un processus de mélange.

En revanche, pour les gaz échantillonnés au cours du cycle 2, les points expérimentaux se répartissent sur les différentes hyperboles de mélange définies par les différents gaz injectés ***(Figure 4.47)***.

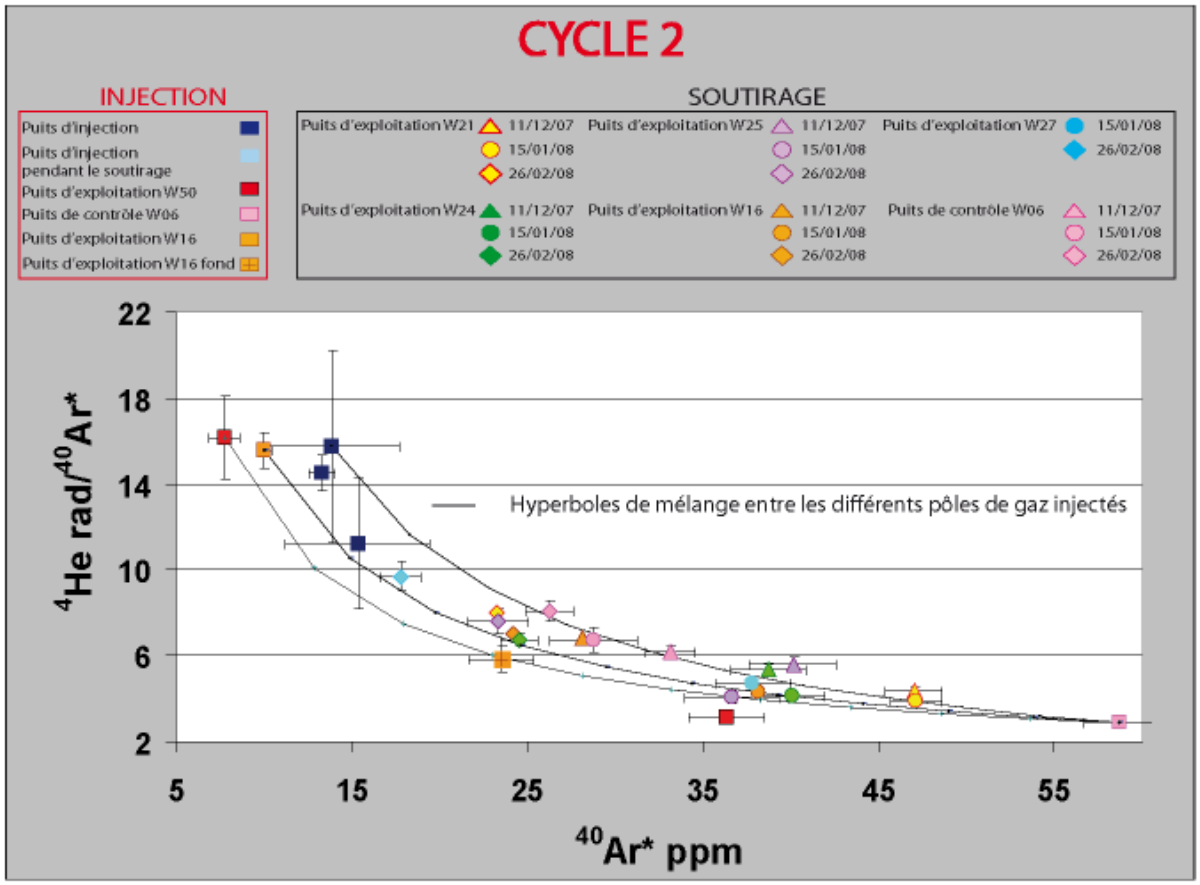


Figure 4.47 : *Diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{40}Ar^{*}$ (ppm) (cycle 2).*
Les différentes hyperboles de mélange ont été représentées.

Bien que le processus de solubilisation avec distillation eau/gaz soit plausible, un échantillonnage plus complet des gaz injectés au cours du cycle 2 indique ainsi que l'évolution du rapport élémentaire $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ pourrait être également due à l'implication de processus de mélange.
Bien que l'on ne puisse ne pas totalement négliger le processus de solubilisation, la prédominance des processus de mélange peut donc tendre à masquer les autres processus opérant dans le réservoir. Ce deux processus pourraient également coexister.

Ainsi, quel que soit le type de gaz rares considéré (atmosphériques et radiogéniques), les points expérimentaux peuvent s'expliquer dans certains cas à la fois par des processus de mélange et des processus de solubilisation par distillation entre la phase gaz et la phase eau du réservoir.

L'échantillonnage des gaz injectés pose ainsi de fortes contraintes pour identifier le processus dominant. Ainsi, pour le cycle 1, la solubilisation était le seul processus

envisageable. La forte variabilité des compositions en gaz rares (atmosphériques et radiogéniques) des gaz injectés apparaît donc comme un facteur limitant pour identifier de manière définitive les processus.

10) Relation entre les gaz rares radiogéniques et atmosphériques

A. Cycle 1

Le diagramme $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ ***(Figure 4.48)*** montre une certaine corrélation entre les gaz rares de type atmosphériques et les gaz rares de type radiogéniques. Le pôle injecté ayant le rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ le plus élevé ne semble pas influencer les rapports élémentaires des gaz soutirés. Dans ce cas, le processus de mélange ne semble donc pas être le processus dominant.

Cette corrélation est généralement interprétée par le fait que les isotopes des gaz rares atmosphériques et radiogéniques auraient été pré-mélangés avant de subir le processus de fractionnement, à savoir le partage des gaz rares selon des processus de solubilisation, déjà mis en évidence par le biais des isotopes radiogéniques.

De plus, pour les puits W24 et W25, les gaz échantillonnés à la fin du soutirage présentent les rapports élémentaires des gaz rares radiogéniques et atmosphériques les plus élevés, ce qui suggère que le fractionnement par solubilisation qui opère se déroule parallèlement au soutirage.

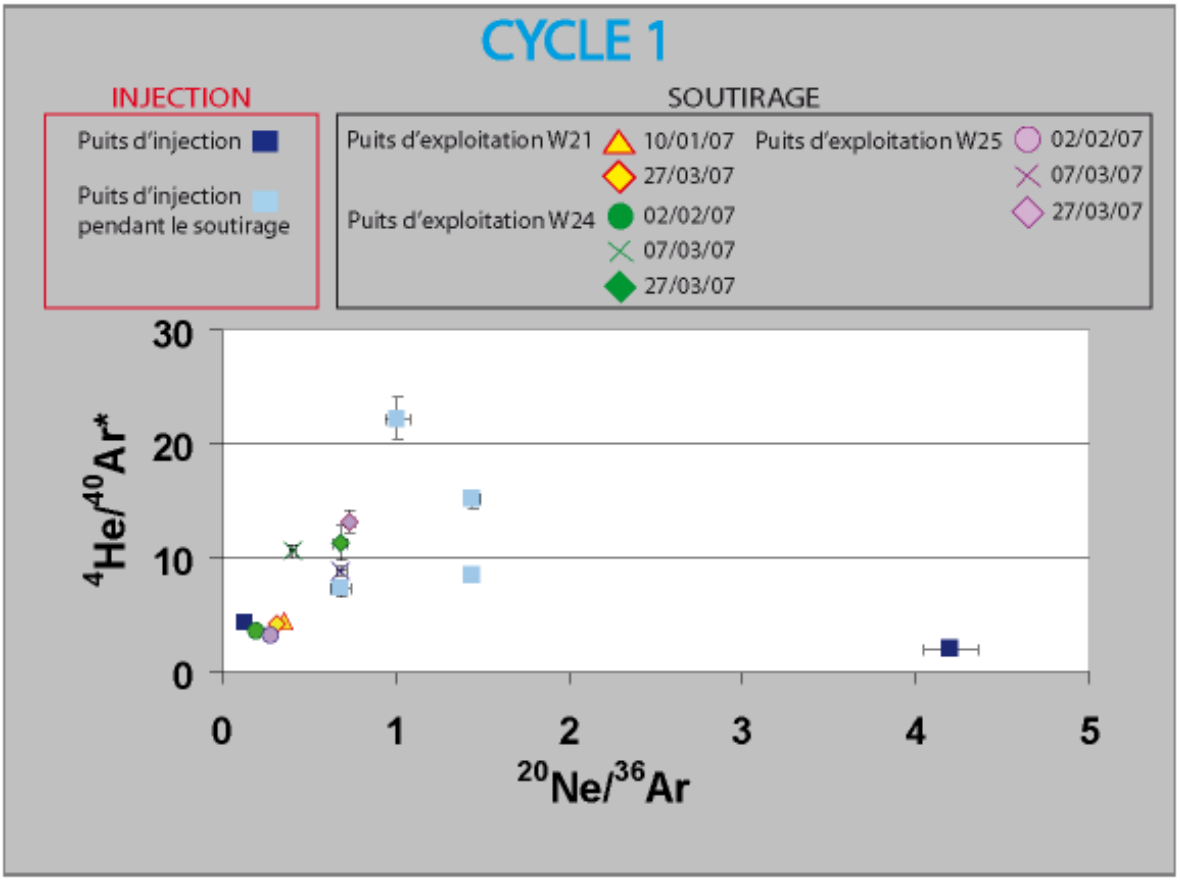


Figure 4.48: *$^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ (cycle 1).*

B. Cycle 2

La corrélation entre les rapports élémentaires $^{4}He/^{40}Ar^{*}$ et $^{20}Ne/^{36}Ar$ semble moins évidente pour les gaz échantillonnés au cours du deuxième cycle considéré ***(Figure 4. 49)***. L'influence des compositions élémentaires des gaz injectés; et donc des processus de mélange, paraît davantage influencer les rapports élémentaires des gaz soutirés.

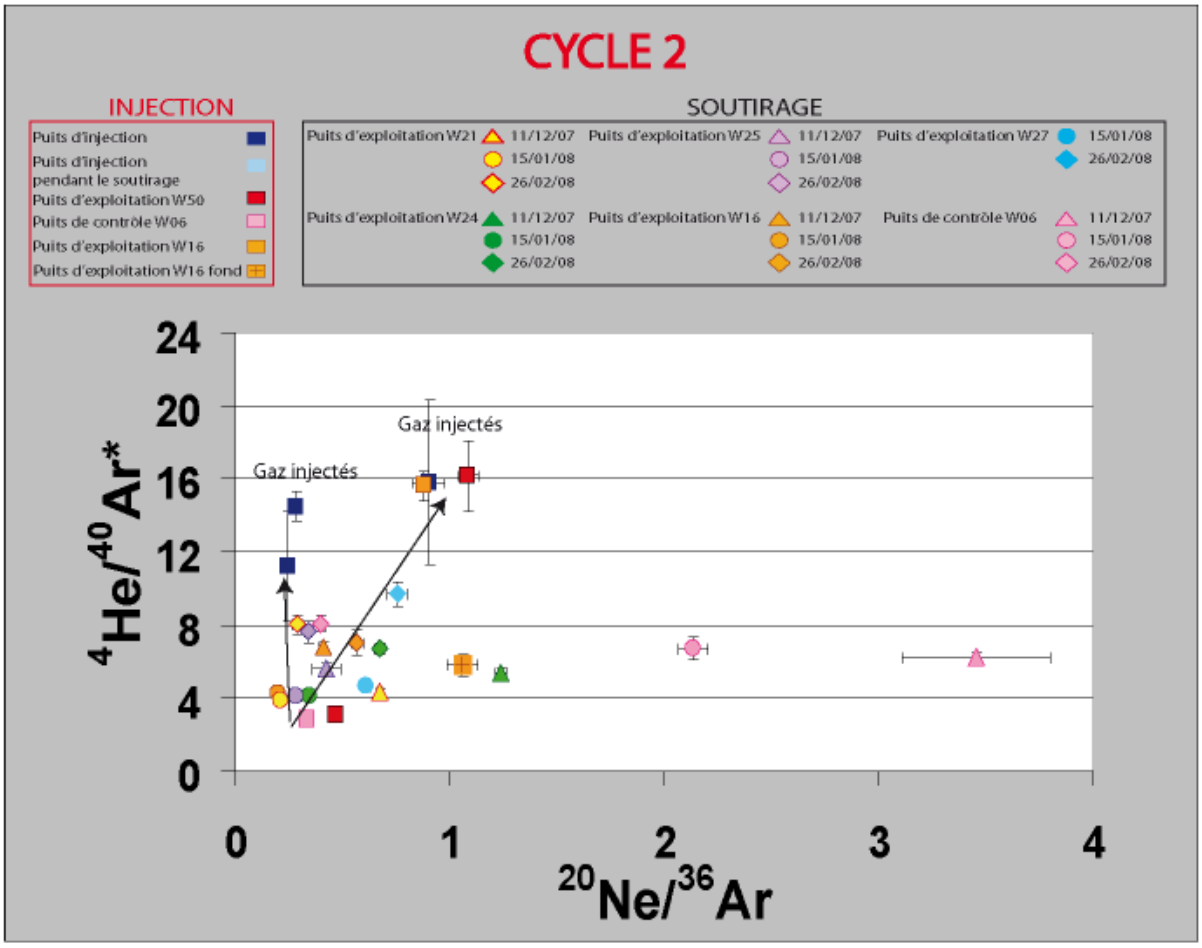


Figure 4.49: *$^{4}He/^{40}Ar^{*}$ versus $^{20}Ne/^{36}Ar$ (cycle 2).*

De même, les relations entre les gaz rares radiogéniques et atmosphériques ne nous permettent pas de trancher de manière définitive entre l'influence de processus de solubilisation et de processus de mélange. En effet, les interprétations formulées à partir des résultats obtenus sur les deux cycles de production du gaz diffèrent d'un cycle à l'autre.

11) Gaz rares et éléments majeurs

L'utilisation de diagrammes combinant les données de la géochimie des gaz rares et de la géochimie des espèces carbonées peut également aboutir à la déconvolution des processus affectant le gaz dans le réservoir.
Le diagramme $CO_2/^{3}He$ versus CO_2, fréquemment utilisé pour affiner la caractérisation génétique des gaz, peut ici être utilisé en termes de processus ***(Figures 4.50 et 4.51).***

A. Cycle 1

Les points expérimentaux correspondant aux gaz soutirés lors du cycle 1 ***(Figure 4.50)*** ne sont ici pas répartis sur l'hyperbole de mélange définie par les deux pôles d'injection (gaz injectés le 27/07/06 et le 29/08/06).

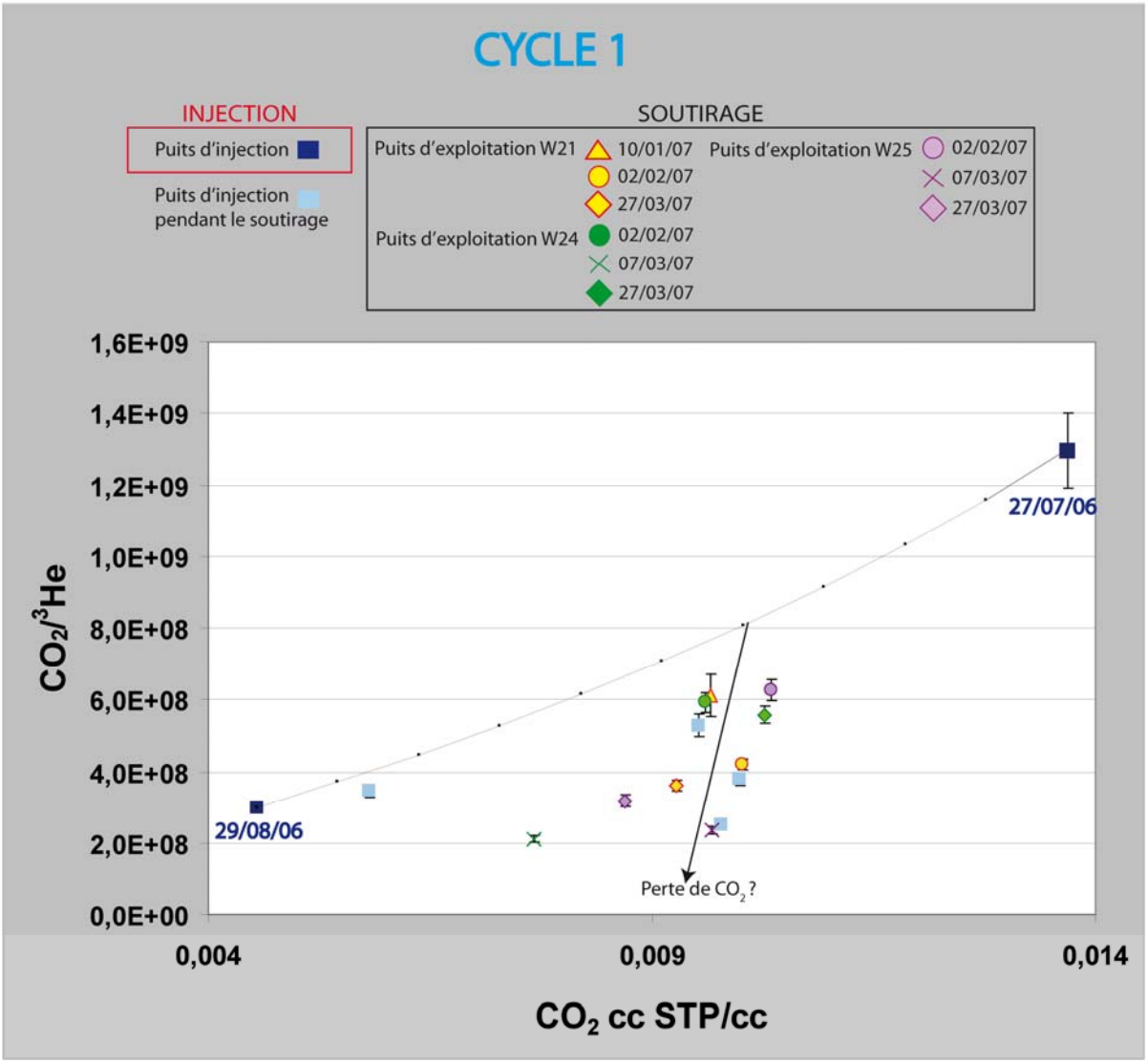


Figure 4.50*: Diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 (cycle 1)*

Un processus de perte de CO_2 par dissolution du CO_2 dans l'eau et/ou par précipitation de carbonates peut être proposé pour expliquer la diminution du rapport $CO_2/^3He$ versus CO_2 et la légère perte de CO_2, bien que ce dernier constitue pour tous les gaz échantillonnés une très faible fraction du gaz total.

B. Cycle 2

Le diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 du cycle 2 indique au contraire que les processus de mélange semblent dominer davantage, les points expérimentaux étant répartis sur les différentes hyperboles de mélange ***(Figure 4.51)***.

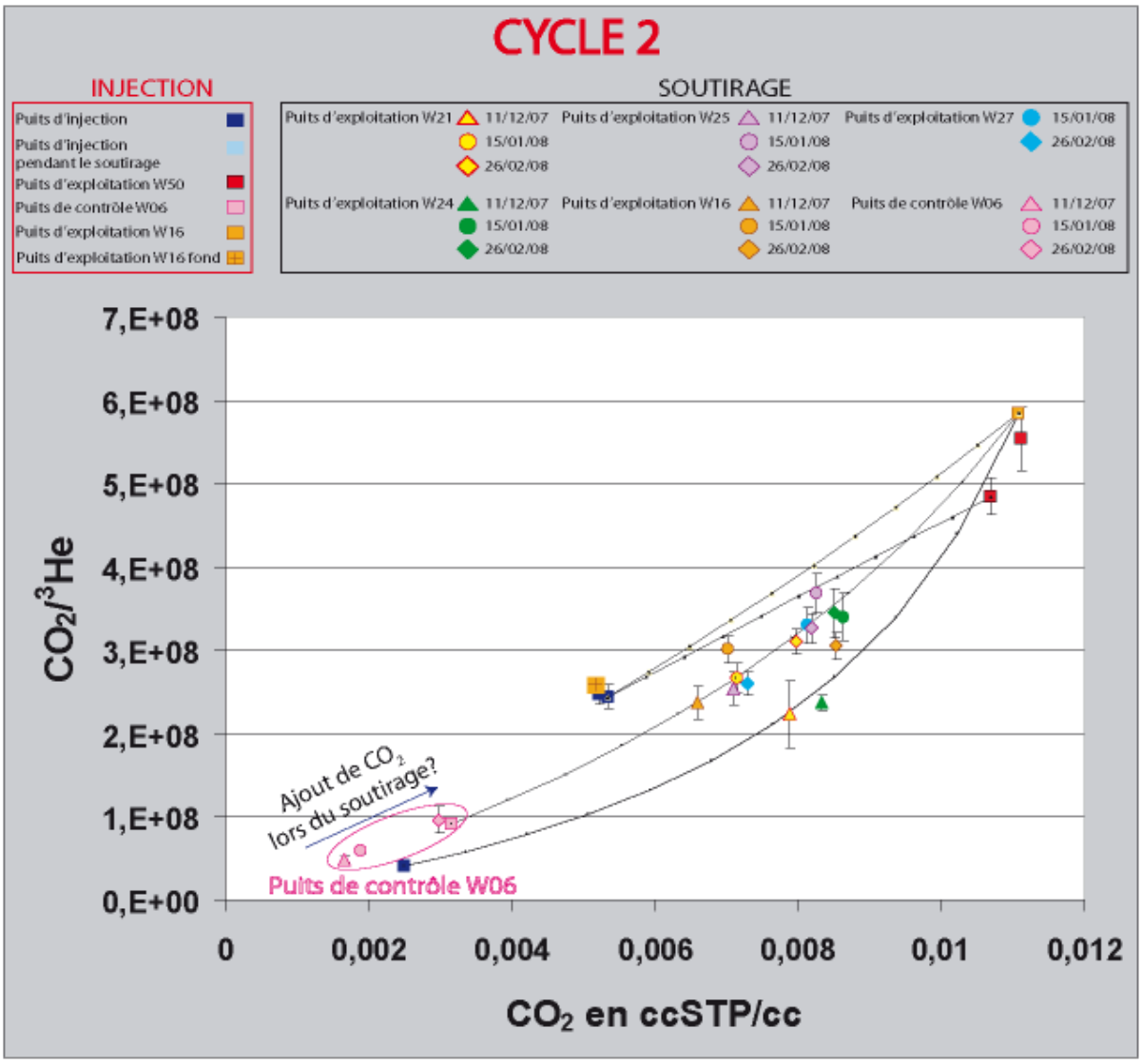


Figure 4.51: *Diagramme $CO_2/^3He$ versus CO_2 (cycle 2)*

Il est donc nécessaire de nuancer notre interprétation formulée pour le cycle 1 et de préciser que des lacunes d'échantillonnage du pôle injecté peuvent masquer des processus de mélange. Compte tenu de cette incertitude, il est ainsi délicat de distinguer un processus éventuel de précipitation/dissolution d'un processus de mélange, tout comme les autres diagrammes le suggéraient déjà.

C. Cas du puits de contrôle W06

Les gaz du puits de contrôle W06 ne sont pas répartis sur les hyperboles de mélange ***(Figure 4.51)***.
Sur le gaz de ce puits, les rapports $CO_2/^3He$ sont inférieurs à tous ceux des gaz injectés et soutirés, et sont compris entre 4,94 (± 0,31).10^7 et 9,64 (± 1,59).10^7.
Les concentrations en CO_2 mesurées sur les gaz de ce puits sont inférieures à celles des autres gaz. Le CO_2 constitue pour ces gaz entre 0,17 et 0,32% du gaz total.

Face à ces observations, nous pouvons tester les hypothèses précédemment formulées.

Si le gaz du puits W06 correspond bien à un ancien gaz injecté chassé à la périphérie de la zone à gaz par les gaz plus récemment injectés dans la structure, alors un processus de perte de CO_2 doit être évoqué, car le rapport $CO_2/^3He$ du gaz injecté le 27/07/06 est plus élevé (de l'ordre de 26 fois plus élevé). En effet, le rapport $CO_2/^3He$ du gaz injecté le 27/07/06 est de 1,30 (± 0,10).10^9 ***(Figure 4.50)***.

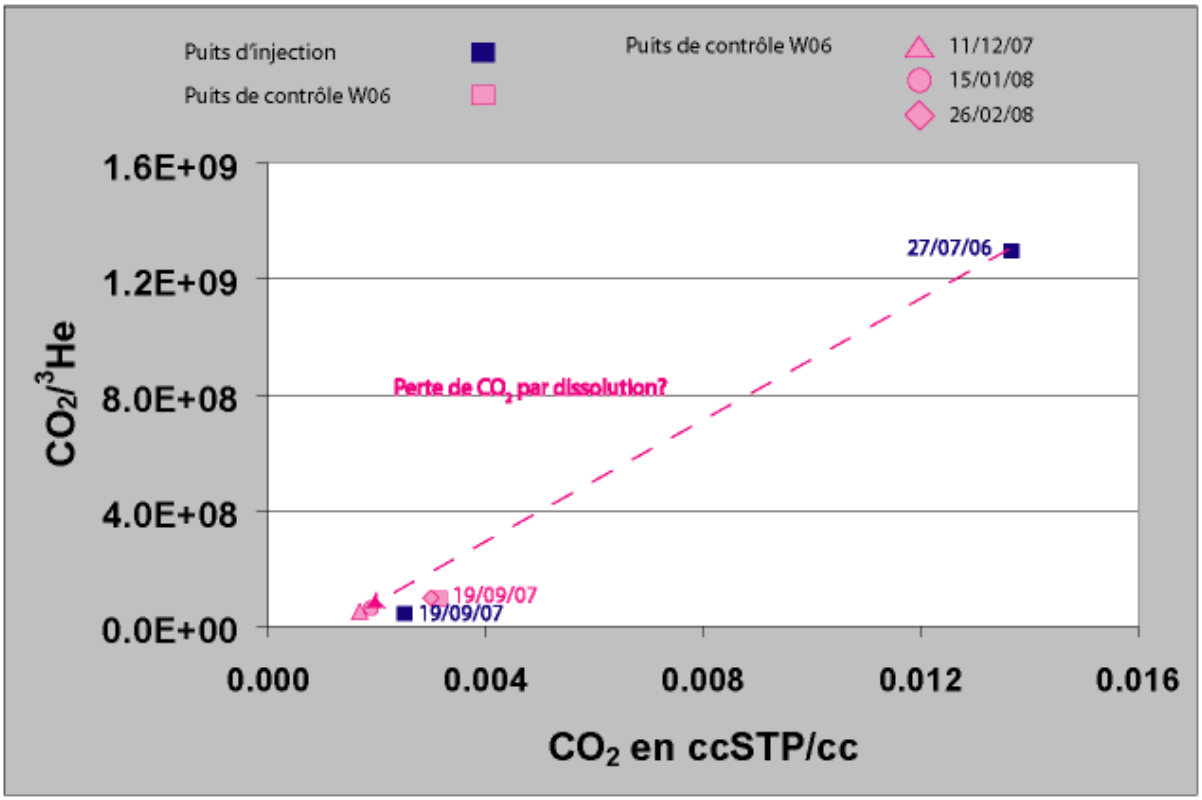
De même, la concentration en CO_2 du gaz injecté le 27/07/06 est environ 8 fois plus élevée que la concentration en CO_2 mesuré sur le gaz du puits W06 le 11/12/07.
Le CO_2 constitue en effet 1,37% du gaz total du gaz injecté le 27/07/06 et 0,17% du gaz total du gaz du puits W06 prélevé le 11/12/07.

Cette perte de CO_2 serait dans ce cas attribuée à un transfert du CO_2 du gaz vers l'eau, le CO_2 étant très soluble dans l'eau ***(Figure 4.3)***.

Sur le $\delta^{13}C(CO_2)$ ***(Figure 4.52)***, l'augmentation du $\delta^{13}C$ est cohérente avec un processus de dissolution. En effet, selon Vogel (1970), l'introduction d'une phase de CO_2 gazeux dans l'eau va se traduire par une diminution du rapport $CO_2/^3He$ et une légère augmentation du $\delta^{13}C(CO_2)$ dans la phase gaz.

De plus, un processus de précipitation du CO_2 sous forme de carbonates ne peut être incriminé compte tenu des faibles teneurs en CO_2 dans le gaz injecté. Ce processus pourrait être décelé plus facilement sur les futurs stockages de CO_2 où le CO_2 est la phase gazeuse majeure. En outre, la précipitation aurait pour conséquence de diminuer significativement le $\delta^{13}C(CO_2)$ dans la phase gaz, et de changer légèrement le rapport $CO_2/^3He$, ce qui n'est ici pas le cas (Gilfillan, 2006).

Ainsi, le gaz échantillonné le 11/12/07 sur le puits W06 pourrait bien correspondre à un gaz ancien chassé à la périphérie de la zone à gaz et ayant subi un processus de perte de CO_2 par dissolution dans l'eau.



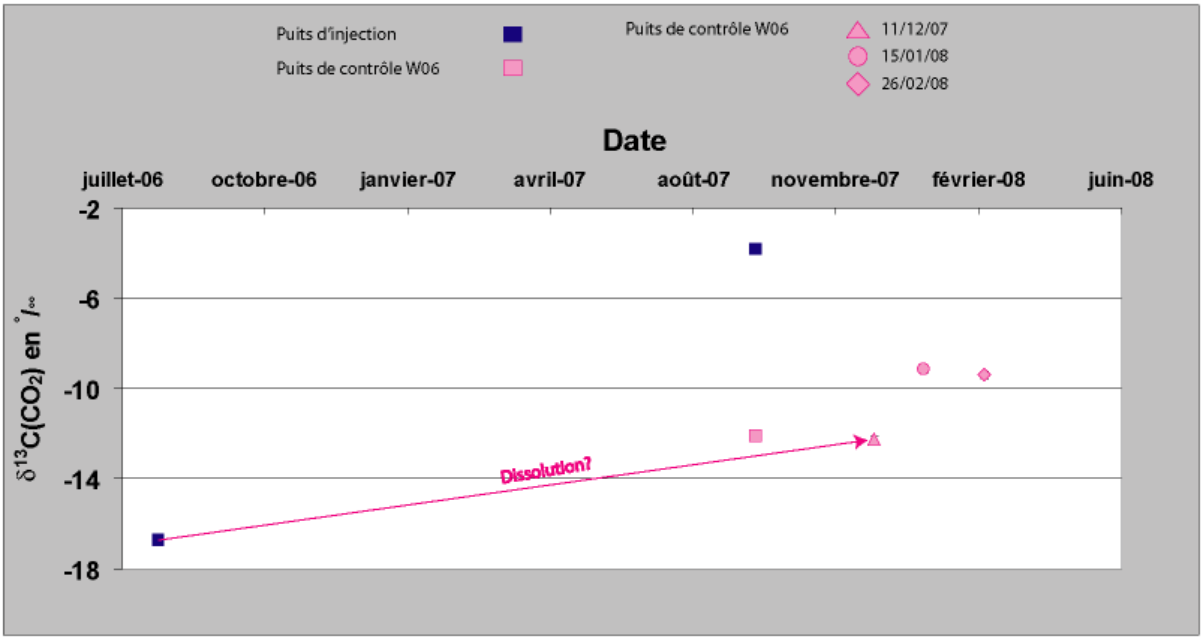


Figure 4.52: *Evolution des rapports $CO_2/^3He$ et du $\delta^{13}C(CO_2)$ au cours du temps pour le gaz injecté et les gaz prélevés sur le puits de contrôle W06.*

Au niveau des gaz rares, toujours partant de l'hypothèse que le gaz échantillonné le 11/12/06 sur le puits W06 correspond à un ancien gaz injecté, une diminution de la concentration en néon (de 0,710 (± 0,009) à 0,5 (± 0,3) ppm entre le gaz des deux puits) et notable, ainsi qu'une légère diminution du rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$ ($^{20}Ne/^{36}Ar$ de

4,20 (± 0,15) pour le gaz injecté le 27/07/06 et égal à 3,46 (± 0,35) pour le gaz du puits W06 prélevé le 11/12/07) ***(Figure 4.53)***.

Ces diminutions nous indiquent que le néon de la phase gaz est transféré vers l'eau par solubilisation, aboutissant *in fine* à diminuer le rapport $^{20}Ne/^{36}Ar$.

Les concentrations en argon sont relativement constantes et sont de 83,56 (± 2,50) ppm, pour le gaz injecté le 27/07/06 et de 79,71 (± 1,40) ppm pour le gaz prélevé le 11/12/07 sur le puits W06 ***(Figure 4.53)***.

Ainsi, 95% de l'argon initial et 76% du néon resteraient dans le gaz. La solubilité de l'argon dans l'eau étant plus importante que celle du néon, davantage d'argon devrait partir vers la phase aqueuse, ce qui n'est pas le cas.

Là encore, les concentrations en argon dans la phase gaz pourraient être proches des concentrations d'équilibre. De même, les concentrations en néon doivent être très faibles dans l'eau, pour expliquer un transfert de néon vers l'eau, malgré sa plus faible solubilité.

Si notre hypothèse de départ est exacte, un comportement différent est donc notable entre le CO_2 et les gaz rares, pour lesquels un processus de solubilisation se traduirait de manière moins flagrante sur les concentrations en gaz rares, le CO_2 ayant une solubilité supérieure au gaz rares de l'ordre d'un facteur 100 ***(Figure 4.3)***.

De plus, pour ce puits W06, une augmentation des rapports $CO_2/^3He$ corrélée à une augmentation des concentrations en CO_2 est observée au cours du soutirage ***(Figure 4.51)***.

La diminution de pression inhérente au soutirage pourrait expliquer le transfert de CO_2 de la phase eau dans lequel il avait été préalablement dissous vers la phase gaz, comme nous l'avions déjà modélisé pour l'argon.

Toutefois, au niveau des gaz rares, l'effet de la pression devrait concourir à augmenter les concentrations en gaz rares dans la phase gaz. Au contraire, nous observons une diminution des concentrations en gaz rares au cours du temps pour les gaz du puits de contrôle W06.
Cependant, si l'on considère que l'ajout de CO_2 peut aboutir à diluer les gaz rares dans la phase gazeuse qui s'est enrichi en CO_2, une diminution de la concentration en gaz rares dans les gaz de ce puits doit être attendue. De même, la diminution des concentrations en néon est plus importante que celle des concentrations en argon, ce qui peut encore s'expliquer par un possible appauvrissement de l'eau en néon.
Ainsi, le puits de contrôle W06 présente des rapports $CO_2/^3He$ particuliers, qui pourrait être le reflet d'un ancien gaz injecté qui, au contact avec l'eau, a perdu du CO_2 par solubilisation.
Du fait de la forte réactivité du CO_2, ce processus est plus marqué sur la géochimie du CO_2 (composition chimique et isotopique), que sur la géochimie des gaz rares

(concentrations et rapports élémentaires). Les transferts des gaz rares d'une phase à l'autre doivent être infiniment sensibles à toutes variations de milieu, et fortement dépendants des concentrations en gaz rares dans la phase gazeuse et aqueuse.

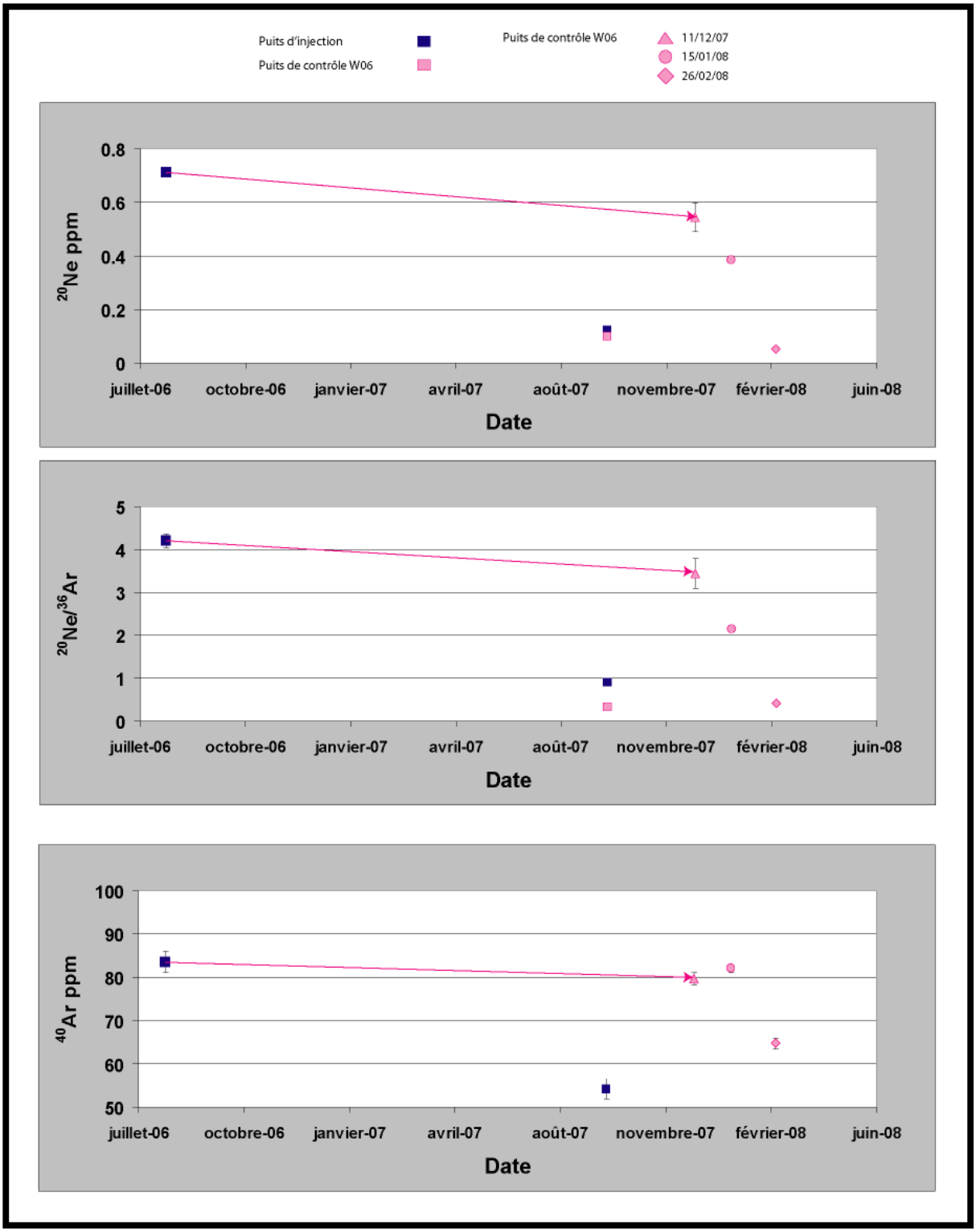


Figure 4.53: *Evolution des concentrations en ^{20}Ne, ^{40}Ar et du rapport élémentaire $^{20}Ne/^{36}Ar$ au cours du temps pour le gaz injecté et les gaz prélevés sur le puits de contrôle W06.*

V) Conclusions

L'expérience de monitoring géochimique réalisée au cours de ces trois années montre des résultats prometteurs.

Tout d'abord, l'observation de variations au cours du temps des compositions isotopiques des espèces carbonées et des compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares est en soit un fait capital, car cela démontre la possibilité de suivre des variations des paramètres géochimiques dans un stockage de gaz, et ce à l'échelle humaine.
Cette variabilité est majoritairement liée au fait que les gaz injectés dans la structure présentent des compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares et des espèces carbonées variables, la composition chimique du gaz demeurant plus constante au cours des cycles de production. Les gaz soutirés représentent ainsi généralement des mélanges en proportions variables de ces différents gaz injectés.

A la fin du soutirage, les compositions élémentaires et isotopiques sont plus homogènes, démontrant que les gaz sont davantage mélangés les uns avec les autres à la fin du cycle. Toutefois, le mélange complet des gaz ne peut se faire à l'échelle d'un cycle (6 mois d'injection, 6 mois de soutirage).
En outre, du fait de cette absence d'homogénéisation complète des compositions isotopiques et élémentaires des gaz, les gaz prélevés en fin de soutirage peuvent avoir la composition d'un gaz préalablement injecté, généralement le plus ancien. Cet effet peut également expliquer que les gaz du puits de contrôle peuvent présenter des compositions similaires à des gaz injectés l'année précédente, les gaz nouvellement injectés étant soutirés, et les gaz anciennement injectés chassés en périphérie de la zone à gaz, à proximité du contact avec l'eau.

L'identification des processus de mélange est facilitée par un échantillonnage le plus complet possible des gaz injectés.
Les lacunes d'échantillonnage aboutissent parfois à mettre en compétition les processus de mélange avec d'autres processus, comme par exemple des processus de dissolution du CO_2 dans l'eau. Ces deux processus demeurent tous deux envisageables, sans que nous ne puissions trancher de manière définitive pour l'un ou l'autre. Ainsi, la comparaison des résultats obtenus sur les deux cycles de production s'est donc avérée précieuse pour nuancer nos interprétations.
Ces compétitions inter-processus sont particulièrement bien illustrées par l'identification éventuelle d'un processus de solubilisation avec distillation, le gaz étant la phase résiduelle. La solubilisation, envisageable théoriquement et par modélisation, impliquerait le transfert de gaz rares du gaz vers une eau appauvrie en gaz rares, probablement par contact avec les gaz injectés depuis plusieurs décennies.

Quels que soient les processus envisagés, les paramètres géochimiques semblent hyper sensibles à toutes variations de milieu (pression, température, concentrations…) lors du soutirage, ce qui se traduirait à l'échelle humaine par des variations des compositions élémentaires et isotopiques des gaz rares et des espèces

carbonées. Nous enregistrerions alors des processus se déroulant en régime transitoire.

D'un point de vue méthodologique, une attention toute particulière doit être portée sur l'échantillonnage du gaz injecté, d'autant plus si sa composition est variable en fonction des différents approvisionnements en gaz. De plus, il est apparu important de réaliser des échantillonnages *in situ* du gaz injecté, afin de les comparer aux échantillons prélevés avant injection et traduire de ce fait l'influence du milieu géologique sur la composition du gaz injecté.
La fréquence d'échantillonnage (≈ 1 mois) apparaît en outre comme acceptable pour pouvoir déceler des variations géochimiques.
L'échantillonnage du puits de contrôle s'est également avéré judicieux pour détecter la signature de gaz anciens dans la structure. Des processus de perte de CO_2 du gaz vers l'eau au niveau de ce puits ont pu en outre être proposés.

CONCLUSIONS GENERALES

A. Conclusions

Les résultats obtenus sur nos deux axes d'étude (analogues naturels et analogue industriel) sont particulièrement complémentaires, car donnent la possibilité d'envisager des phénomènes sur le court terme (échelle humaine) et sur long terme (échelle géologique).

Dans un premier temps, le fait de dégager des comportements systématiques des paramètres géochimiques dans les analogues naturels permet de disposer d'une palette d'outils aptes à distinguer différents processus physiques (mélange, exsolution, précipitation, migration, partitionnement avec distillation huile/eau/gaz….). De plus, des critères d'identification d'une absence de confinement ou au contraire de bon confinement des sites ont pu être déterminés.

Pour chacun des sites étudiés, la source du CO_2 a pu être déterminée l'aide de la géochimie des gaz rares et des isotopes du carbone.
En plus de ces informations génétiques, des informations sur les phénomènes post-génétiques ont été obtenues. Par exemple, l'accumulation d'isotopes radiogéniques (et parfois nucléogéniques) a permis de traduire par des critères géochimiques l'accumulation d'un gaz dans un réservoir, pendant un certain temps de résidence à l'échelle des temps géologiques.
En outre, le fractionnement de masse constaté sur les rapports isotopiques de gaz rares des sites présentant un mauvais confinement atteste de la rapide migration du gaz vers la surface, accompagné de l'exsolution du gaz à la surface. Ce type de fractionnement constitue donc un bon outil de diagnostic de fuite.
Les rapports élémentaires des gaz rares atmosphériques ont également mis en évidence des processus variés, tels que des processus de mélange, de solubilisation dans l'eau (parfois avec distillation), ou encore des interactions eau/gaz/huile.
La géochimie des travertins s'est également avérée être un bon outil de détection des fuites et des paléo-fuites, qui peut être utilisé dans le cadre de la construction des paléo-systèmes CO_2.

Dans un second temps, le traçage géochimique du stockage de gaz naturel a permis de tester la faisabilité d'un monitoring sur un site où les infrastructures industrielles étaient déjà en place, et ouvert une voie pour le monitoring des futurs sites de stockage de CO_2.
Nous avons ainsi pu montrer qu'il était possible d'observer des variations des paramètres géochimiques sur une échelle de temps très courte et tenter de les interpréter en termes de processus physiques.
Des processus de mélange ont été clairement distingués mais ne sont pas complets, car une absence d'homogénéisation des concentrations et des compositions isotopiques des gaz rares au cours d'un cycle de production a été constatée. Il en est de même pour les compositions isotopiques des espèces carbonées.
Ceci a permis de tracer des anciens gaz injectés chassés à la périphérie de la structure et soutirés en dernier au cours du cycle de production.

De plus, un processus de solubilisation eau/gaz, avec distillation, a pu être proposé sans être tout à fait validé de manière certaine, du fait de la prédominance des phénomènes de mélange. Des transferts de gaz rares de la phase gaz à la phase eau se dérouleraient tout au long du cycle de production, et seraient particulièrement sensibles aux concentrations en gaz rares dans les deux phases impliquées. Ces résultats témoignent de la potentialité d'observer des phénomènes transitoires se déroulant à l'échelle humaine dans le réservoir.
En guise de synthèse, les processus identifiables à court et long termes mis en lumière par notre étude sont présentés ***Figure 5.1***.

D'un point de vue méthodologique, un échantillonnage plus régulier du gaz injecté, devrait garantir une identification complète des processus, et est donc un préalable pour un traçage optimal du CO_2 dans les futurs sites de stockage. Pour le premier cycle de production étudié, des lacunes d'échantillonnage des gaz injectés, dont les compositions chimiques et isotopiques sont très variables, nous ont contraints à supposer l'existence de pôles de gaz injectés inconnus. Pour cette raison, la comparaison des résultats obtenus au cours des deux cycles de production s'est avérée judicieuse.

Ainsi, les gaz rares et les isotopes du carbone constituent des outils de toute première importance pour tracer le comportement du CO_2 dans un réservoir et identifier les fuites éventuelles. Le stockage du CO_2 verra donc sans doute l'avènement de l'utilisation des traceurs des fluides crustaux.

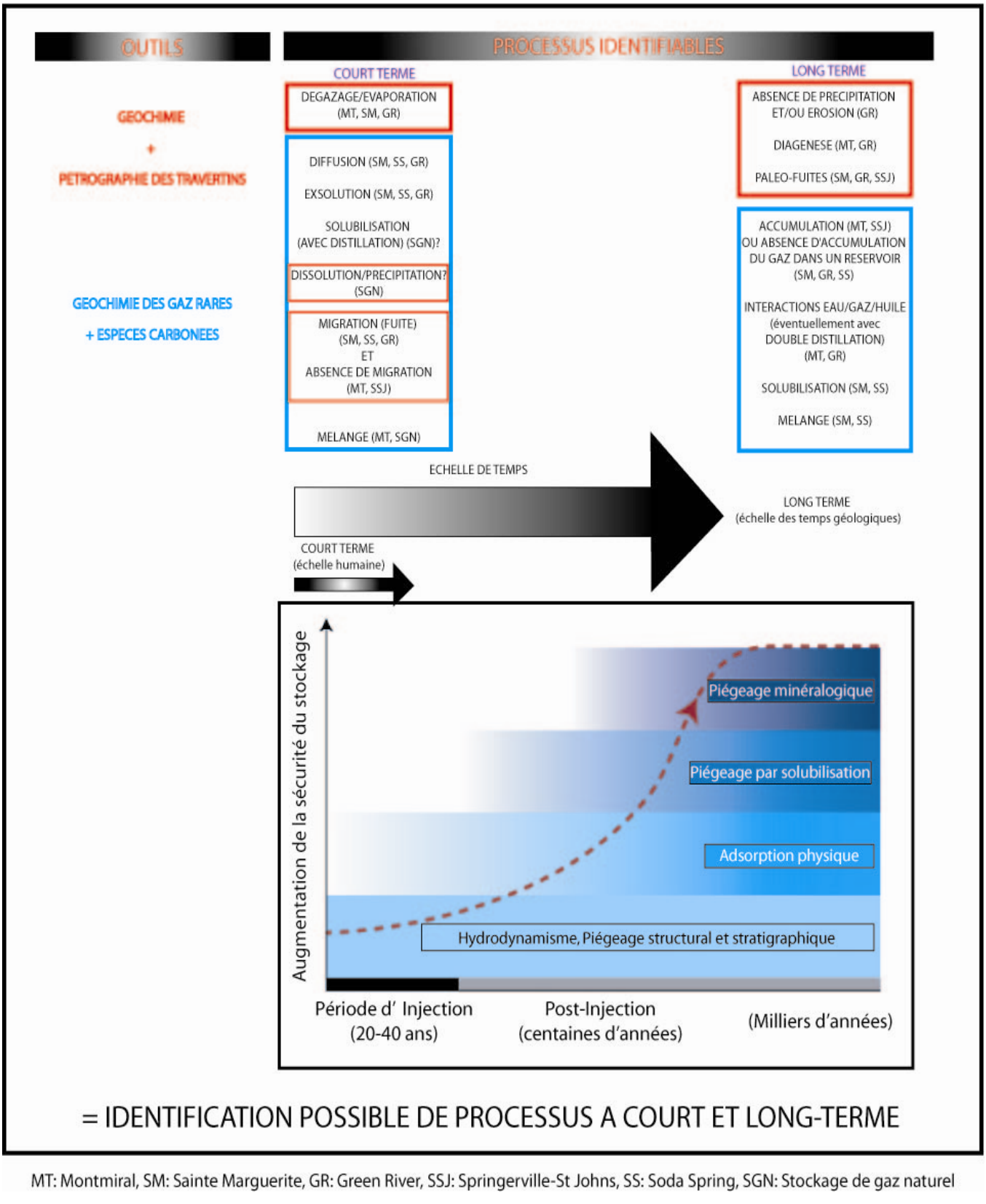


Figure 5.1 : *Synthèse : processus identifiables à court et à long terme à l'aide de la géochimie des gaz rares et des espèces carbonées, ainsi que la géochimie des travertins révélés par notre étude. Ces outils permettront d'identifier potentiellement ces mêmes processus lors des opérations de monitoring des futurs sites de stockages de CO_2, à court et à long terme.*

B. Proposition d'application de cette méthode et perspectives

Les résultats obtenus autour de cette étude permettent d'envisager une utilisation des gaz rares en tant que traceurs des futurs sites de stockage de CO_2.

• Avant et pendant l'injection

Dans un premier temps, les compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares et des isotopes du carbone présents dans le gaz (principalement du CO_2 issu des processus de capture) devront être analysés pour marquer la composition initiale du gaz avant injection. Dans le cas où les concentrations sont très faibles et/ou les compositions isotopiques sont peu caractéristiques, des gaz rares de compositions isotopiques et élémentaires particulières pourront être ajoutés au CO_2 avant son injection dans la structure géologique.

Compte tenu du fait que les différentes injections CO_2 seront issues de processus industriels et de capture similaires, il est légitime de s'attendre à ce que les problèmes rencontrés dans le cadre du monitoring des stockages de gaz naturels ne se rencontrent pas dans le cas du stockage géologique du CO_2. A ce stade, une attention toute particulière devra donc être portée sur la nature variable ou non de la composition des gaz injectés.

• Après l'injection

Une fois que l'injection arrive à son terme, les gaz pourront être prélevés en tête de puits sur les puits de contrôle. Leurs caractéristiques géochimiques pourront refléter l'effet du milieu d'injection (interactions avec les eaux de formation par exemple, dans le cas des aquifères salins profonds).

Le traçage pourra permettre à la fois de caractériser les processus se déroulant pendant la période d'injection (quelques dizaines d'années), mais également à plus long terme (1000 ans). Des échantillonnages fréquents et sur une longue période de temps devront donc être envisagés.

• Perspectives

Ces réflexions suggèrent que l'automatisation des moyens analytiques déjà disponibles (spectromètre de masse ou spectromètre quadripolaire gaz rares, micro-chromatographe à gaz..), apparaît comme un moyen de réaliser un monitoring efficace. Les efforts R&D pourront donc se tourner vers la réalisation de dispositifs analytiques plus compacts, et pouvant être utilisés directement sur le terrain, afin d'effectuer des mesures de traceurs *in situ*.

Dans un cadre plus générale, les résultats de nos expériences de monitoring seraient parfaitement complémentaires des modélisations géologiques et géochimiques du comportement géologique du CO_2.

Par exemple, les résultats obtenus sur les analogues naturels bénéficieraient sans nul doute de l'apport de la modélisation de bassin, afin de reconstruire l'histoire des paléo-systèmes CO_2 de manière optimale. Les études pluridisciplinaires couplant la géologie et la géochimie apparaissent donc comme indispensables à la compréhension de ces systèmes complexes.

Dans le cadre du suivi d'un site de stockage, notre méthodologie pourrait parfaitement s'intégrer dans un modèle de réservoir simulant l'injection du CO_2 dans les futurs sites de stockage.
Les données gaz rares introduites dans de tels modèles pourraient ainsi décrire l'évolution des processus se déroulant dans le site de stockage, depuis le mouvement de la bulle de gaz, puis la dissolution du CO_2 dans l'eau, et enfin, éventuellement, à plus long terme, traduire la précipitation du CO_2 dans le réservoir.
Une telle utilisation implique une meilleure prise en compte des volumes de gaz injectés, en vue d'une meilleure quantification des processus observés. De plus, dans le cadre de projets de monitoring futurs, l'échantillonnage de davantage de puits par date de prélèvements devrait permettre de visualiser la répartition des paramètres géochimiques en trois dimensions, et de réaliser des coupes interprétatives, à l'aide de ces outils de modélisation.

L'emploi de notre outil ne peut ainsi se concevoir que dans un programme intégré de monitoring utilisant un large panel d'outils investiguant l'ensemble de la pile sédimentaire, ainsi que la proche surface et la surface.
En effet, seule la combinaison d'outils variés pourra garantir l'efficacité du monitoring, et permettra d'apporter des réponses quant aux comportements du CO_2 dans les sites de stockage. Les expériences de suivi de sites pilotes devront donc à l'avenir être multipliées, pour apporter des évidences scientifiques de bon confinement du site. Elles seront indispensables pour valider et compléter les résultats d'ores et déjà obtenus.

Des missions de vulgarisation sont également la clé vers une compréhension de cette technique par le public. L'acceptabilité sociétale de la filière CCS passera donc par la communication et la concertation autour des techniques de surveillance des futurs sites de stockage de CO_2.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abou Akar A., Audibert N., Audigane P., Baranger P., Bonijoly D., Carnec C., Czernichowski I., Debeglia N., Fabriol H., Foerster E., Gaus I., Le Nindre Y.M., Michel K., Morin D., Roy., Sanjuan B. and D. Sayedi (2005). Stockage géologique du CO_2 : analyse des risques, surveillance et mesures. *Rapport final. BRGM/RP-53830-FR.*

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U. and R. Kipfer (1999). Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. Water Resour. Res., v. 35, p. 2779-2792.

Aeschbach-Hertig W., Peeters F., Beyerle U. and R. Kipfer (2000). Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature, v. 405, p. 1040-1044.*

Akdim B., Julia R. (2005). The travertine mounds of Tafilalet (Morocco): morphology and genesis based on present-day analogues. *Zeitschrift für Geomorphologie, NF Hauptbände, Band 49, Heft 3, p. 373-389*

Albarède F. (2008). Rogue Mantle Helium and Neon. *Science, v. 319, p. 943-945.*

Albarède F. (2005). Helium Feels the Heat in Earth's Mantle. *Science, v. 310, p. 1777-1778.*

Aldrich L.T. and A.O. Nier (1948). The occurence of ^3He en natural sources of helium. *Phys. Rev., v. 74 , p. 1590-1593.*

Ali A.A., Carcaillet C., Guendon J.-L., Quinif Y., Roiron P. and J.-F. Terral (2003). The Early Holocene treeline in the southern French Alps: new evidence from travertine formations. *Global Ecology & Biogeography, v. 12, p. 411-419.*

Allègre C.J., Staudacher T. and P. Sarda (1986/87). Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 81, p. 127-150.*

Allègre C.J., Staudacher T., Sarda P. and M. Kurz (1983). Constraints on evolution of Earth's mantle from rare gas systematics. Nature, v. 303.

Allis R., Bergfeld D., Moore J., McClure K., Morgan C., Chidsey T., Heath J. and B. McPherson (2005). Implications of results from CO_2 flux surveys over known CO_2 systems for long-term monitoring. *Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL.*

Allis R., Chidsey T., Gwynn W., Morgan C. White S. Adams M. and J. Moore (2004). Natural CO_2 Reservoirs on the Colorado Plateau and the Southern Rocky Mountains: Candidates for CO_2 sequestration. *http://geology.utah.gov/emp/co2sequest/pdf/reservoirs.pdf*

Allis R., Chidsey T., Gwynn W., Morgan C., White S., Adams M., Moore J. (2001). Natural CO_2 reservoirs on the Colorado Plateau and southern Rocky Mountains: Candidates for CO_2 sequestration. *Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy, Washington, D.C.*

Amundson R. and E. Kelly (1987). The chemistry and mineralogy of CO_2-rich travertine depositing spring in the California Coast Range. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2883-2890.*

Anderson D. L. (1998). A Model to Explain the Various Paradoxes Associated with Mantle Noble Gas Geochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences,v. 95, p. 9087-9092.*

Anderson T.F. and M.A. Arthur (1983). Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and palaeoenvironmental problems. *In Arthur M.A., Anderson T.F. and Kaplan (eds.).*

Andrews J.E. (2006). Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. *Earth-Science Reviews, v. 75, p. 85– 104.*

Andrews J.E., Brasier A.T. (2005). Seasonal records of climate change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science, v. 20 , p. 411 – 421.*

Andrews J.E. and R. Riding (2001). Depositional Facies and Aqueous-Solid Geochemistry of Travertine-Depositing Hot Springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.): Discussion. *Journal of Sedimentary Research, v. 71; n. 3 , p. 496-497.*

Andrews J.E., Pedley H.M. and P.F. Dennis (1994). Stable isotope record of palaeoclimate change in a British Holocene tufa. *Holocene, v. 4 , p. 349–355.*

Andrews J.N and R.L.F. Kay (1982). Natural production of tritium in permeable rocks. *Nature, v. 298 , p. 361-363.*

Annuziatellis A., Ciotoli G., Pettinelli E., Beaubien S.E. (2004). Geochemical and geophysical characterization of an active gas vent near the village of Latera, central Italy, *GHGT7, Vancouver.*

Arts R. and P. Winthaegen (2005). Monitor options for CO_2 storage, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations- *Results from the CO_2 Capture Project, v.2, Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification, S.M. Benson(ed.), Elsevier Science, London., p. 1001–1013.*

Atabey E. (2002). The formation of fissure ridge type laminated travertine-tufa deposits microscopical characteristics and diagenesis, Kirsehir, Central Anatolia. *Mineral Res. Expl. Bul., v. I., n. 123-124. p. 59-65.*

Audibert N. (2003). Limiter les émissions de CO_2 pour lutter contre le réchauffement climatique : Enjeux, prévention à la source et séquestration. *BRGM/RP-52406-FR.*

Bachu S., Gunter W. D. and E. H. Perkins (1994). Aquifer disposal of CO_2: hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Conversion and Management, v. 35 , p. 269-279.*

Baer J.L. and J.K. Rigby (1978). Geology of the Crystal Geyser and the environmental implications of its effluent, Grand County, Utah. *Utah Geology, v. 5 , p. 125-130.*

Bailey E.B. and W.J. McCallien (1937). Perthshire tectonics: Schiehallion to Glen Lyon. *Trans. Roy. Soc. Edinb., v. 59, p. 79-117.*

Bailly L. (2004). Séquestration minérale ex-situ du CO2 : inventaire français des roches basiques et ultrabasiques**.** *BRGM/RP-53511-FR.*

Baines S. and R.H. Worden (2004). The long term fate of CO2 in the subsurface: natural analogues for CO2 storage. *In: S Baines and R H Worden ed(s). Geological Storage of Carbon Dioxide. Special Publication of the Geological Society.*

Baines S. and R.H. Worden (2000). Geological CO2 Disposal: Understanding the Long Term Fate of CO_2 in Naturally Occurring Accumulations. *Fifth International Greenhouse Gas Control Conference, Cairns, Australia.*

Baker J.C., Bai G.P., Hamilton P.J., Golding S.D. and J.B. Keene (1995). Continental-scale magmatic carbon dioxide seepage recorded by dawsonsite in the Bowen–Gunnedah–Sydney Basin System, eastern Australia. *J. Sediment. Petrol., v. 65 , p. 22– 530.*

Ballentine C.J., Marty B., Sherwood Lollar B. and M. Cassidy (2005). Neon isotopes constrain convection and volatiles origin in the Earth's mantle. *Nature, v. 433, p.33-38.*

Ballentine C.J., Burgess R. and B. Marty (2002a). Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust. *In: Porcelli, D. R., Ballentine, C. J. and Weiler, R.,(eds.) Noble gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, p. 539-614.*

Ballentine C.J. and P.G. Burnard (2002b). Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *In: Porcelli, D. R., Ballentine, C. J. and Weiler, R.,(eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 47, p. 481-538.*

Ballentine C.J. and B.S. Sherwood-Lollar (2002c). Regional Groundwater Focusing of Nitrogen and Noble Gases into the Hugoton-Panhandle Giant Field, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta, v. 66 , n. 14 , p. 2483-2497.*

Ballentine C.J., Schoell M., Coleman D. and B.A. Cain (2001a). 300-Myr-old magmatic CO_2 in natural gas reservoirs of the west Texas Permian basin. *Nature, v. 409, p. 327-331.*

Ballentine C.J., Porcelli D. and R. Wieler, (2001b). Noble gases in mantle plumes. *Science, v. 291 , p. 226.*

Ballentine C. J. and C.M. Hall (1999). An inverse technique for calculating paleotemperatures and other variables using noble gas concentrations in groundwater. *Geochimica Cosmochimica Acta, v. 63 , p. 2315-2336.*

Ballentine C. J. (1997). Resolving the mantle He/Ne and crustal $^{21}Ne/^{22}Ne$ in well gases. *Earth and Planetary Science Letters, v. 152 , I. 1-4, p. 233-249.*

Ballentine C. J., O'Nions R. K. and M. L. Coleman (1996). A Magnus opus: Helium, neon, and argon isotopes in a North Sea oilfield. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v.* 60 , n. 5 , p. 831-849.

Ballentine C. J., Mazurek M. and A. Gautschi (1994a). Thermal constraints on crustal rare gas release and migration: Evidence from Alpine fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, I. 20,p. 4333-4348.*

Ballentine C.J. and R.K. O'Nions (1994b). The use of natural He, Ne and Ar isotopes to study hydrocarbon-related fluid provenance, migration and mass balance in sedimentary basins. *From Parnell J. (eds.), Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins. Geological Society, Special publication, v. 78 , p. 347-361.*

Ballentine C. J. and R. K. O'Nions (1992). The nature of mantle neon contributions to Vienna Basin hydrocarbon reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters, I. 113, n. 4, p. 553-567.*

Ballentine C. J., O'Nions R. K., Oxburgh E. R., Horvath F. and J. Deak (1991). Rare-gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater-flow in the Pannonian Basin. *Earth and Planetary Science Letters, v. 105 , I. 1-3, p. 229-246.*

Ballentine C.J. (1991). He, Ne and Argon isotopes as tracers in crustal fluids. *PhD dissertation, Cambridge, UK.*

Barford D. N., Ballentine C. J., Halliday A. N. and J. G. Fitton (1999). Noble gases in the Cameroon line and the He, Ne and Ar isotopic composition of high ψ (HIMU) mantle. *Journal of Geophysical Research, v. 104 , p. 29509-29527.*

Barnes I. and J.R. O'Neil (1971). Calcium-magnesium carbonate solid-solutions from Holocene conglomerate cements and travertine in the Coast Range of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 29 , p. 85-112.*

Baur H. (1980). Numerische Simulation und praktische Erprobung einer rotationssymmetrischen Ionenquelle für Gasmassenspektrometer. *Diplom Physik, ETH Zürich.*

Battani, A.; Jeandel, E.; Tocqué, E.; Sarda, Ph.; Benoit, Y. and K. Le Pierres, K. (2007a). Gas study from natural CO_2-degassing sources near Sainte Marguerite, Allier, France. *EGU General Assembly, Vienna, Austria.*

Battani, A., Jeandel, E., Deville, E. and Ph. Sarda (2007b). Noble gas geochemistry applied to CO_2 geological storage: Examples from French natural analogues . *4th Mini Conference on Noble gases in the Hydrosphere and Natural gas reservoirs (MiNoGa), Potsdam, Germany.*

Battani, A., Jeandel, E., Sarda Ph. And E. Deville (2007c). Learning about crustal CO_2 migration and leakage using natural analogues. *AGU Fall Meeting, San Francisco.*

Battani A., Sarda P. and A. Prinzhofer (2000). Geochemical Study of Pakistani Natural Gas Accumulations Combining Major Elements and Rare Gas Tracing. *Earth and Planet. Sci. Lett., v. 181 , p. 229-249.*

Battani A. (1999). Utilisation des gaz rares He, Ne et Ar pour l'exploration pétrolière et gazière: exemple des accumulations du Pakistan et de Macuspana (Mexique). *Ph.D. dissertation, Paris University, 156 p.*

Beaubien S.E., Ciotoli G. and S. Lombardi (2003). Carbon dioxide and radon gas hazard in the Alban Hills area (central Italy). *J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 123 , p. 63-80.*

Beaubien S.E., Lombardi S., Ciotoli G., Annunziatellis A., Hatziyannis G., Metaxas A. and J.M. Pearce. Potential hazards of CO_2 leakage in storage systems-learning from natural systems.

Beitler B., Chan M.A. and W.T. Parry (2003). Bleaching of Jurassic Navajo Sandstone on Colorado Plateau Laramide highs: evidence of exhumed hydrocarbon supergiants?. *Geology, v. 31, p. 1041-1044.*

Benson S.M. (2006). Monitoring Geological Storage of Carbon Dioxide, Carbon Capture and Geologic Sequestration: Integrating Technology, Monitoring, and Regulation.. *Wilson E.J and D. Gerard (eds.) Blackwell Scientific Publishing, Ames, Iowa, Chapter 4, in press.*

Benson S.M. (2005). Carbon dioxide capture and storage in deep geological formations, Part of a Solution to Global Warming? *Presentation to the 13th Annual David Snipes Clemson Hydrogeology Symposium.*

Benson S.M., Gasperikova E. and G.M. Hoversten (2004). Overview of Monitoring Techniques and Protocols for Geologic Storage Projects. *IEA Greenhouse Gas R&D Programme Report.*

Benson S.M., Apps J., Hepple R., Lippman M., Tsang C.F. and C. Lewis, (2003). Health, safety and environmental risk assessment for geologic storage of carbon dioxide: Lessons learned from industrial and natural analogues. *In J.Gale and Y.Kaya, (eds.) Proceeding of the Greenhouse Gas Control Technologies Conference (GHGT5) October 2002, Kyoto, p. 243-246.*

Benson S.M., Hepple R., Apps J., Tsang C.-F. and M. Lippmann (2002a). Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbon dioxide in deep geological formations. *Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-51170.*

Benson S.M. and L. Myer (2002b). Monitoring to Ensure Safe and Effective Geologic Storage of Carbon Dioxide. *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Workshop on Carbon Sequestration, Regina, Saskatchewan, Canada.*

Bergfeld D., Goff F. and C.J. Janik (2001). Elevated carbon dioxide flux at the Dixie Valley geothermal field, Nevada; relations between surface phenomena and the geothermal reservoir. *Chemical Geology, v. 177 , I. 1-2, p. 43-66.*

Bernard B.B., Brooks J.M. and W.M. Sackett (1977). A Geochemical Model for Characterization of Hydrocarbon Gas Sources in Marine Sediments. *In Offshore Technology Conference, OTC 2934, p. 435-438.*

Beyerle U. (1999). Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with $^3H/^3He$, noble gases and CFCs. *J. Hydrol., v. 220, p. 169-185.*

Biek R.F., Willis G.C., Hylland M.D. and H.H. Doelling (2000). Geology of Zion national park, Utah. *In: Geology of Utah's National Parks and Monuments,*

Utah Geological Association Publication, v. 28, p. 107-138.

Biju-Duval B. (1999). Géologie sédimentaire: Bassins, environnements de dépôts, formation du pétrole. *Technip, Publications de l'Institut français du pétrole. École du pétrole et des moteurs, 735 p.*

Birkholzer J., Pruess K., Lewicki J., Rutqvist J., Tsang C.-F. and A. Karimjee (2005). Large releases from CO_2 storage reservoirs: analogs, scenarios, and modeling needs. *Lawrence Berkeley National Laboratory, Paper LBNL-58883.*

Blavoux B. and J. Dazy (1990). Caractérisation d'une province à CO_2 dans le basin du Sud-Est de la France. *Hydrogéologie, n. 4, p. 241-252.*

Blavoux B., Dazy J. and J. Sarrot-Reynauld (1982). Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran, and southeast France. *J. Hydrol., v. 56, p. 23-38.*

Blencoe J.D., Cole D.R., Horita J., and G. Moline (2001). Experimental Geochemical Studies Relevant to Carbon Sequestration. *Proceedings of the First National Symposium on Carbon Sequestration, U. S. National Energy Technology Laboratory, Washington DC.*

Blum J.D. (1995). Isotopic decay data. *In: Global Earth physics: a handbook of physical constants Ahrens TJ (ed) American Geophysical Union*, v. 46.

Bonijoly D. (2007). Le stockage géologique du CO_2 en France – Contexte et perspectives. *Conférence Charbon propre - Mythe ou réalité, Le Havre.*

Bonijoly D., Barbier J., Robelin C., Kervevan C., Thiery D., Menjoz A., Matray J.M., Cotiche C. and Herbrich (2003). Feasibility of CO_2 storage in geothermal reservoirs example of the Paris Basin (France). *Final report. BRGM/RP-52349-FR.*

Bosch A. and E. Mazor (1988). Natural gas association with water and oil as depicted by atmospheric noble gases: case study from the southeastern Mediterranean Coastal Plain. *Earth and Planetary Science Letters, v. 87 , p. 338-346.*

Boulos M.S. and O.K. Manuel (1971). The xenon record of extinct radioactivities in the earth. *Science, v. 174, p. 1334–1336.*

Broadhead R. F. (1993). Carbon dioxide in northest New Mexico. *West Texas Geological Society Bulletin, v. 32, p. 5-8.*

Burnard P. (1999). Eruption dynamics of "popping rock" from vesicle morphologies. *Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 92, p. 247–258.*

Burnard P., Graham D. and G. Turner (1997). Vesicle-specific noble gas analyses of "popping rock": Implications for primordial noble gases in earth. *Science, v. 276 , p. 568-571.*

Butler W.A., Jeffery P.M., Reynolds J.H. and G.J. Wasserburg (1963). Isotopic variations in terrestrial xenon. *J. Geophys. Res., v. 68, p. 3283–3291.*

Caffee M. W., Hudson G. U., Velsko C., Huss G. R., Alexander E. C. and A. R. Chivas (1999). Primordial noble cases from Earth's mantle: Identification of a primitive volatile component. *Science, v. 285, p. 2115-2118.*

Cappa J. and D. Rice (1995). Carbon dioxide in Mississippian Rocks of the Paradox Basin and adjacent areas, Colorado, Utah, New Mexico, and Arizona. *U.S. Geological Survey Bulletin, 2000-H.*

Casey .A.L. (1983). Helium potential of the Four Corners area. *In: Oil and Gas Fields of the Four Corners Area, Fassett J.E. (ed.), 3, Four Corners Geological Society.*

Castro M.C., Patriarche D. and P. Goblet (2005). 2-D numerical simulations of groundwater flow, heat transfer and ^{4}He transport — implications for the He terrestrial budget and the mantle helium–heat imbalance. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 237, p. 893–910.*

Castro M. C., Jambon A., de Marsily G. and P. Schlosser (1998a). Noble Gases as Natural Tracers of Water Circulation in the Paris Basin. 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin. *Water Resources Research, v. 34 ,n. 10 , p. 2443-2466.*

Castro M. C., Goblet P., Ledoux E., Violette S. and G. de Marsily (1998b). Noble Gases as Natural Tracers of Water Circulation in the Paris Basin. 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resources Research, v. 34 ,n. 10 , p. 2467-2483.*

Castro M.C. (1995). Transfert des gaz rares dans les eaux des bassins sédimentaires: exemple du Bassin de Paris. *Thèse, Université Paris VI, 239p.*

Celia M.A., Kavetski D., Nordbotten J.M., Bachu S., Gasda S. (2006). Implications of abandoned wells for site selection. *Proceedings CO_2SC 2006, International Symposium on Site Characterization for CO_2 Geological Storage, Berkeley CA.*

Cerón J.C., Pulido-Bosch A. and C. S. de Galdeano (1998). Isotopic identification of CO_2 from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain. *Chemical Geology, v. 149, I. 3-4, p. 251-258.*

Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N. and J.R. Goldsmith (1991). Oxygen and carbon isotope fractionations between CO_2 and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 55 , I. 10 , p. 2867-2882.*

Chadwick R.A., Arts R. and O. Eiken (2005). 4D seismic quantification of a growing CO_2 plume at Sleipner, North Sea. *In: A.G. Dore and B. Vining (eds.), Petroleum Geology: North West Europe and Global Perspectives - Proceedings of the 6th Petroleum Geology Conference. Petroleum Geology Conferences Ltd. Published by the Geological Society, London, 15 p. (in press).*

Chadwick R.A., Zweigel P., Gregersen U., Kirby G.A., Holloway S. and P. N. Johannesen (2003). Geological characterization of CO_2 storage sites: Lessons from Sleipner, northern North Sea. *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y.*

Kaya (eds.), Kyoto, Japan, Pergamon, v.I , p. 321–326.

Chafetz H.S. and S. Guidry (1999). Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. *Sedimentary Geology, v. 126, p. 57–74.*

Chafetz H. S., Akdim B., Julia R. and A. Reid (1998). Mn- and Fe-rich black travertine shrubs: Bacterially (and nanobacterially) induced precipitates. *JSP, v. 6 8,p.* 404-412.

Chafetz H.S and R. Lawrence (1994). Stable isotopic variability within modern travertines. *Géographie physique et Quaternaire, v. 48 , p. 257–273.*

Chaftez H.S., Utech N.M. and S.P. Fritzmaurice (1991a). Differences in the $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ signatures of seasonal laminae comprising travertine stromatolites. *Journal of Sedimentary Petrology, v. 61 , p. 1015-1028.*

Chaftez H.S., Rush P.F. and N.M. Utech (1991b). Microenvironmental controls on mineralogy and habit of $CaCO_3$ precipitates: an example from an active travertine system. *Sedimentology, v. 38 , p. 107-128.*

Chaftez H.S. and R.L. Folk (1984). Travertines: Depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *J. Sed. Petrol., v. 54 , p. 289-316.*

Chan M.A., Parry W.T. and J.R. Bowman (2000). Diagenetic hematite and manganese oxides and fault-related fluid flow in Jurassic sandstones, southeastern Utah. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 84 , p. 1281-1310.*

Charlou J.L., Fouquet Y., Bougault H., Donval J.P., Étoubleau J., Jean-BaptiSte Ph., Dapoigny A., Appriou P. and P.A.Rona (1998). Intense CH_4 Plumes Generated by Serpentinization of Ultramafic Rocks at the Intersection of the 15°20'N Fracture Zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 62 , n. 13, p. 2323-2333.*

Charlou J.L. and J.P. Donval (1993). Hydrothermal Methane Venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *Journal of Geophysical Research, v. 98, B. 6, p. 9625-9642.*

Chiodini G., Frondini F., Cardellini C., Granieri D., Marini L. and G. Ventura (2001). CO2 degassing and energy release at Solfatara volcano, Campi Flegrei, Italy. *J. Geophys. Res., v. 106,n. 16 , p. 213-221.*

Chiodini G., Frondini F., Cardellini C., Parello F. and L. Peruzzi (2000). Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of the central Apennine, Italy. *J. Geophys. Res., v. 105 , p. 8423-8424.*

Chiodini G., Frondini F., Kerrick D.M., Rogie J., Parello F., Peruzzi L. and A.R. Zanzari (1999). Quantification of deep CO_2 fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing. *Chem. Geol., v. 159, p. 205-222.*

Chiodini G., Cioni G. R., Guidi M., Raco B. and L. Marini (1998). Soil CO_2 flux measurements in volcanic and

geothermal areas. *Appl. Geochem., v. 13 , p. 543–552.*

Chiodini G., Frondini F. and B. Raco, (1996). Diffuse emission of CO_2 from the Fossa Crater, Vulcano Island Italy. *Bull. Volcanol., v. 58 , p. 41–50.*

Chiodini, G., Frondini, F. and F. Ponziani (1995). Deep structures and carbon dioxide degassing in Central Italy. *Geothermics, v. 24 , p. 81-94.*

Ciotoli G., Lombardi S. and F. Zarlenga (2006). Natural leakage of helium from Italian sedimentary basins of the Adriatic structural margin. *Advances in Geological Storage of Carbon Dioxide, Lombardi S., Altunina K.L. and S.E. Beaubien (eds.), NATO Science Series, Springer Publishing, Berlin, v. 65 , p. 191-202.*

Clayton C. (1991). Carbon isotope fractionation during natural gas generation from kerogen. *Marine and Petroleum Geology*, v. 8 , p. 232-240.

Cole D.R. and T.J. Phelps (n.d.). Application of natural and introduced tracers for optimizing value-added sequestration technologies.

Cole D.R., Horita J., van Soest M.C., Kennedy B.M. and M.F. Morea (2004a). Gas chemistry and isotopic monitoring during the CO_2 injection test at Lost Hills, CA. *Applied Geochemistry, submitted.*

Cole J.M., Rasbury E.T., Montanez I.P., Pedone V.A., Lanzirotti A., Hanson G.N. (2004b). Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA. *Sedimentology, v. 51 , n. 3.*

Cole D.R. (2000). Isotopic Exchange in Mineral-Fluid Systems IV, The Crystal Chemical Controls on Oxygen Isotope Exchange Rates in Carbonate-H2O and Layer Silicate-H2O Systems. *Geochimica Cosmochimica Acta, v. 64 , p. 921-931.*

Condit C.D., Crumpler L.S., Aubele J.C. (1994). Thematic geologic maps of the Springerville volcanic field, east-central Arizona, U. S. Geological Survey, Miscellaneous Investigation. *Series Map I-2431, scale 1:100,000.*

Condit C.D., Crumpler L.S., and J. C. Aubele. Lithologic, age group, magnetopolarity, and geochemical maps of the Springerville Volcanic field, east central Arizona. *U.S. Department of the Interior to accompany map I-2431 U.S. Geological Survey.*

Copin-Montégut G. Le système des carbonates. http://www.obs-vlfr.fr/Enseignement/enseignants/copin/Sydecar.pdf

Craig H., and R.J. Poreda (1986). Cosmogenic ^3He in terrestrial rocks: The summit lavas of Maui. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA, v. 86, p. 1970-1974.*

Craig H. (1965). The measurement of oxygen isotope palaeotemperatures. *Tongiorgi E. (eds.), Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Palaeotemperatures, Consiglio Nazionale Della Richerche, Laboratorio de Geologia Nucleare, Pisa, p. 161– 182.*

Craig H., Gordin L.I. and Y. Horibe (1963). Isotopic exchange effects in the evaporation of water: low temperature results. *Journal of Geophysical Research, v. 68 , p. 5079-5087.*

Crosby B.T. (2002). An Evaluation of Fossil Tufa as a Geochronologic and Paleoclimatic Tool: Naukluft Mountains, Namibia. *Unpublished*.

Crossey L.J., Fischer T.B., Patchett P.J., Karlstrom K.E., Hilton D.R., Newell D.L., Huntoon P. and A.C. Reynolds (2006). Dissected hydrologic system at the Grand Canyon: Interaction between deeply derived fluids and plateau aquifer waters in modern springs and travertine. *Geology, v. 34 , p. 25-28.*

Crossey, L. (2002). Active springs and Quaternary travertines in Grand Canyon. *Geol. Soc. America Ann. Mtg. Abs.,p.* 175-176.

Crovetto R., Fernandez-Prini R. and M. Laura Japas (1982). Solubilities of inert gases and methane in H_2O and in D_2O in the temperature range of 300 to 600K. *Journal of Chemical Physics, v. 76 , p. 1077-1086.*

Crumpler L.S., Aubele J.C., Condit C.D. (1994). Volcanoes and neotectonic characteristics of the Springerville volcanic field, Arizona. *In: Chamberlin R.M., Kues B.S., Cather S.M., Barker J.M., McIntosh W.C. (eds.), New Mexico Geological Society Guidebook, 45th Field Conference, Mogollon Slope, West-Central New Mexico and East-Central Arizona, p. 147– 164.*

Czernichowski-Lauriol I.; Rochelle C.A.; Gaus I; Azaroual M; Pearce J.M.; Durst P. (2006). Geochemical interactions between CO_2, pore-waters and reservoir rocks : lessons learned from laboratory experiments, field studies and computer simulations. *In: Lombardi S; Altunina S.E.; Beaubien S.E., (eds.)* Advances in the geological storage of carbon dioxide : international approaches to reduce anthropogenic greenhouse gas emissions. *Dordrecht, Springer, p. 157-174.*

Czernichowski-Lauriol I., Pauwels H., Vigouroux P. and Y.-M. Le Nindre (2003). The French carbogaseous province: an illustration of natural processes of CO_2 generation, migration, accumulation and leakage. *Proceedings of the 6th international conference on greenhouse gas control technologies (GHGT-6, Kyoto), v. 1 , p. 411-416.*

Czernichoski-Lauriol I., Pauwels H., Vigouroux P. and Y.M. Le Nindre (2002a). The French carbogaseous province: an illustration of natural processes of CO_2 generation, migration, accumulation and leakage. *GHGT-6 - Kyoto - Japon, v. I , p. 411-416.*

Czernichoski-Lauriol I., Pauwels H., Vigouroux P., Le Nindre Y.M., Riding J.B., Lombardi S., Quattrocchi F., Rochelle C.A. , Savage D. and N. Springer (2002b). The IEA Weyburn CO_2 monitoring and storage project. *The european dimension, GHGT-6 - Kyoto - Japon, Gale J. and Y. Kaya (eds), v. II , p. 1629-1632.*

Czernichowski-Lauriol I., Sanjuan B., Rochelle C., Bateman K., Pearce J., and P. Blackwell (1996). Analysis of the geochemical aspects of the underground disposal of CO_2. Deep Injection Disposal of Hazardous and Industrial Waste. *Academic Press*.

D'Alessandro W., Giammanco S., Bellomo S. and F. Parello (2007). Geochemistry and mineralogy of travertine deposits of the SW flank of

Mt. Etna (Italy): Relationships with past volcanic and degassing activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research, v.165 , I. 1-2, p. 64-70.*

Dai J., Song Y., Dai C., and D. Wang (1996). Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China. *AAPG Bulletin, v. 80, n. 10, p. 1615–1626.*

Deines P. (1980). The isotopic composition of reduced organic carbon. *In: Fritz, P. and Fontes, J., eds., Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, p. 329–406.*

Deines P., Langmuir D. and R.S. Harmon (1974). Stable carbon isotopes and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 38, p. 1147 - 1184.*

Delemelle P. and J. Stix (1999). Volcanic gases. *Encyclopedia of Volcanoes, H. Sigurdsson (eds.), p. 803-16.*

Des Marais D.J. and J.G. Moore (1984). Carbon and its isotopes in mid-ocean ridge basaltic glasses. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 69 , p. 43–57.*

Dewonck S. (2000). Géochimie isotopique des gaz rares dans les roches sédimentaires et les eaux souterraines de l'est du bassin parisien: contribution aux transferts massiques intrabassinaux. *PhD. dissertation, Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, 247 p.*

Dickson J.A. (1965). A modified staining technique for carbonate in thin section. *Nature, v. 205 , p. 587.*

Dilsiz C., Marques J. and P. Carreira (2004). The impact of hydrological changes on travertine deposits related to thermal springs in the Pamukkale area (SW Turkey). *Environmental Geology, v. 45 , n. 6 , p. 808-817.*

Dobbin C.E. (1935). Geology of natural gases rich in helium, nitrogen, carbon dioxide, and hydrogen sulfide. *In Ley H.A. (eds.), Geology of natural gas, Tulsa, Oklahoma, The American Association of Petroleum Geologists, p. 1053–1072.*

Dockrill B. and Z.K. Shipton (in press) Structural controls on leakage from a natural CO_2 geologic storage site: central Utah, U.S.A. *AAPG Special Publication on carbon dioxide sequestration in geological media.*

Dockrill B. (2006). Understanding leakage from a fault-sealed CO_2 reservoir in east-central Utah: A natural analogue applicable to CO_2 storage. *phD thesis, University of Dublin.*

Dodson A., DePaolo D. and B. Kennedy (1998). Helium isotopes in lithospheric mantle: Evidence from Tertiary basalts of the western USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta,v. 62 , n. 23-24 , p. 3775-3787.*

DOE (1999). Environmental benefits of Advanced Oil and Gas Exploration and Production Technology. *Washington D.C.*

Doelling H. (1994). Tufa deposits in western Grand County. *Survey Notes - Utah Geological Survey, v. 26 , n. 8-10, p. 13.*

Doelling H. (2001). The Geologic map of the Moab and eastern San Rafael Desert 30x60′ quadrangles. *Utah Geol. Surv. Map M-180.*

Doughty C., Pruess K., Benson S.M., and B.M. Freifeld (2005). Hydrological and Geochemical Monitoring for a CO_2 Sequestration Pilot in a Brine Formation. *LBNL-55104.*

Draut A.E. (2005). The Geology of central and southeastern Utah: Itinary for a one-day field trip. *Geological Society of America Penrose Conference Field Trip Guide.*

Drescher J., Kirsten T. and K. Schafer (1998). The rare gas inventory of the continental crust, recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project. *Earth and Planetary Science Letters, v. 119, p. 271-281.*

Duchi V., Minissale A., Vaselli O. and M. Ancillotti (1995). Hydrogeochemistry of the Campania region in southern Italy. *J. Volcanol. Geothermal Research, v.67, p. 313-328.*

Duchi V., Minissale A., Paolieri M., Prati F.and A. Valori (1992). Chemical relationship between discharging fluids in the Siena-Radicofani graben and the deep fluids produced by the geothermal fields of Mt. Amiata, Torre Alfina and Latera, central Italy. *Geothermics, v. 21 , p. 401-413.*

Duchi V., Minissale A. and R. Rossi (1986). Chemistry of thermal springs in the Larderello-Travale geothermal region, southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochem., v.1 , p. 659-667.*

Ducroux R. and P. Jean-Baptiste (2004). L'effet de serre. *CNRS Editions, Paris, 95. ISBN2-271-06268-3.*

Dunai T. J. and D. R. Porcelli (2002). Storage and transport of noble gases in the subcontinental lithosphere. *In: Porcelli, D. R., Ballentine, C. J. and Weiler, R., (eds.), Noble gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, p. 371-409.*

Dunaï T. J. and H. Baur (1995). Helium, neon, and argon systematics of the European subcontinental mantle: Implications for its geochemical evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, n. 13, p. 2767.*

Eberhardt P., Eugster O. and K. Marti (1965). A redetermination of the isotopic composition of atmospheric neon. *Z. Naturforsch, v. 20a , p. 4-623.*

Eikenberg J., Signer P. and R. Wieler (1993). U-Xe, U-Kr, and U-Pb systematics for dating uranium minerals and investigations of the production of nucleogenic neon and argon. *Geochimica et Cosmochimica Acta, p. 1053-1069.*

Elliot T., Ballentine C.J., O'Nions R.K. and T. Ricchiuto (1993). Carbon, Helium, Neon and Argon Isotopes in a Po Basin (Northern Italy) Natural Gas Field. *Chemical Geology, v. 106, p. 429-440.*

Emberley S., Hutcheon I., Shevalier M., Durocher K., Gunter W.D. and E.H. Perkins (2002). Geochemical monitoring of rock-fluid interaction and CO_2 storage at the Weyburn CO_2 - injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Proceedings of*

the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6), J. Gale and Y. Kaya (eds.), Kyoto, Japan, Pergamon, v. I, p. 365–370.

Embid E. H., Crossey L. J., Karlstrom K.E., Eagar, K.C., Fouch M.J., Crumpler, L. S. and J.C. Aubele (2006). Chemical volcanoes in the Springerville area, Arizona: using travertines, springs, and microseismicity to link water quality, paleohydrology and neotectonics. *Abstract to Rocky Mountain Section–58th Annual Meeting (17–19 May 2006).*

England W.A., Mackenzie A.S., Mann D.M., Quigley T.M. (1987). The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society, London, v. 144 , p. 327-347.*

Epstein S., Mayeda T. (1953). Variation of O-18 content of water from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 4, p. 213–224.*

Evans W. C., Sorey M. L., Cook A. C., Kennedy B. M., Shuster D. L., Colvard E. M., Wjite, L. D. and M. L. Huebner (2002). Tracing and quantifying magmatic carbon discharge in cold groundwaters: lessons learned from Mammoth Mountain, USA. *J. Volcanol. Geother, Res., v. 114 ,p. 291–312.*

Evans J.E. (1999). Recognition and implications of Eocene tufas and travertines in the Chadron Formation, White River Group, Badlands of South Dakota. *Sedimentology, v. 46 , n.5 , p. 771-789.*

Faber E., Stahl W.J. and M.J. Whiticar (1992). Distinction of Bacterial and Thermogenic Hydrocarbon Gases: Bacterial Gas. *Vially R. (eds.), p. 63-74.*

Fabriol H., Becquey M., Huguet F., Lescanne M., Pironon J., Pokryszka Z and D. Vu Hoang (2007). The Geocarbone-monitoring project: on going investigations to design a monitoring program for a CO_2 storage project in the Paris basin (France). *1st French-German symposium on geological storage of CO_2, Potsdam, Germany, p. 50.*

Fairchild I.J., Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spotl C., Mattey D., McDermott F. and Edinburgh Ion Microprobe Facility, Institute of Earth Science, School of Geosciences, University of Edinburgh (2006). Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth Science Reviews, v. 75, I. 1-4, p. 105-153.*

Fanale F. P. and W. A. Cannon (1971). Physical adsorption of rare gases on terrigenous sediments. *Earth and Planetary Science Letters, v.11 , p. 362-368.*

Ferrand J. (2007). Dynamique des systèmes de volcans de boue. *Thèse de l'Université Pari 6, 366 p.*

Fisher D.E. (1978). Terrestrial potassium and argon abundances as limits to models of atmospheric evolution. *In Terrestrial rare gases, Alexander E and M. Ozima (eds.), Center for Academic Publ. Japan, Tokyo, p. 173-183.*

Farley K.A., Natland J.H. and H. Craig (1992). Binary mixing of enriched and undegassed (primitive?) mantle components (He, Sr, Nd, Pb) in

Samoan lavas. *Earth and Planetary Science Letter, v. 111, p. 183-199.*

Folk R. L., Chaftez H.S. and P.A. Tiezzi (1985). Bizarre forms of depositional and diagenetic calcite in hot spring travertines. *Carbonate Cements, SEPM Special Pub., v. 36 .*

Folk R.L. and H.S. Chafetz (1983). Pisoliths (pisoids) in Quaternary travertines of Tivoli, Italy. *In: Peryt T.M. (eds.), Coated Grains, Springer, Berlin, p. 474–487.*

Fontes J.C., Andrews J.N. and F. Walgenwitz (1991). Evaluation de la production naturelle *in situ* d'argon-36 via le chlore-36: implications géochimiques et géochronologiques. *C.R. Academ., Paris, v. II, n. 313, p. 649-654.*

Ford T.D. and H.M. Pedley (1998). Tufas and travertine deposits of the Grand Canyon. *Cave and Karst Science, v. 24 , n. 3 , p. 107-116.*

Ford T. D., Pedley H. M. (1996). A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth-Science Reviews, v. 41 , p. 117-175.*

Ford, T.D. (1989). Tufa: a freshwater limestone. *Geol. Today, v. 5 , n. 2 , p. 60-63.*

Fortsch D.E., and P.K. Link (1999). Regional geology and fossil sites from Pocatello to Montpelier, Freedom, and Wayan, southeastern Idaho and western Wyoming. *In Hughes S.S. and G.D. Thackray (eds.), Guidebook to the Geology of Eastern Idaho: Pocatello, Idaho Museum of Natural History, p. 281-294.*

Fouillac C. and G. Michard (1979). Estimation des tempe´ratures des reservoirs alimentant les sources thermales de Limagne. *C.R. Acad. Sci. Paris, Série B 289, p. 289–292.*

Fouke B.W., Farmer J.D., Des Marais D.J., Pratt L., Sturchio N.C., Burns P.T. and M.K. Discipulo (2000). Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, USA). *Journal of Sedimentary Research, v. 70 , n. 3, p. 565-585.*

Franciskovic-Bilinski S., Barisic D., Vertacnik A., Bilinski H. and E. Prohic (2004). Characterization of tufa from the Dinaric Karst of Croatia: mineralogy, geochemistry and discussion of climate conditions. *Facies, v. 50 , n. 2., p. 183-193.*

Friedman I. (1970). Some investigations of the deposition of travertine from Hot Springs--I. The isotopic chemistry of a travertine-depositing spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 34 , I.12 , p. 1303-1315.*

Galimov E.M. (1988). Sources and Mechanisms of Formation of Gaseous Hydrocarbons in Sedimentary Rocks. *In Origins of Methane in the Earth, Chemical Geology, Special Issue, Schoell M. (eds.), v. 71 , p. 77-95.*

Garden I.R., Guscott S.C., Burley S.D., Foxford K.A., Walsh J.J. and J. Marshall (2001). An exhumed palaeo-hydrocarbon migration fairway. *Geofluids, v. 1 , p. 195-213.*

Gardner R.D., Crossey L.J., Groffman A. and J. Sterling (1996). Travertine Mound Springs Along the Eastern

Margin of the San Basin, Sandoval Co., NM: in New Mexico Geological Society Guidebook: Jemez Mtns. Region. *Goff F., Kues B., Rogers M., McFadden L. and J. Gardner (eds.), p. 12-13.*

Garnett E.R., Andrews J.E., Preece R.C. and P.F. Dennis (2004). Climatic change recorded by stable isotopes and trace elements in a British Holocene tufa. *Journal of Quaternary Science, v. 19 , p. 251-262.*

Gasda S.E., Bachu S. and M.A. Celia (2004a). The potential for CO_2 leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins. *Environmental Geology, v. 46 , n. 6–7, p. 707–720.*

Gasda S., Bachu S. and M. Celia (2004b). Spatial Characterization of the Location of Potentially Leaky Wells Penetrating a Deep Saline Aquifer in a Mature Sedimentary Basin. *Environmental Geology.*

Gasem K.A.M., Robinson R.M. and S.R. Reeves (2002). Adsorption of pure methane, nitrogen and carbon dioxide and their mixtures on San Juan Basin Coal. *U.S. Department of Energy Topical Report, Contract N°.DE-FC26-OONT40924, 83 p.*

Gaus I., Le Guern C., Pauwels H., Girard J.P., Pearce J., Shepherd T., Hatziyannis G. and A. Metaxas (2005). Comparison of long term geochemical interactions at two natural CO_2 analogues : Montmiral (Southeast basin, France) and messokampos (Florina basin, Greece) case studies. *Proceedings of the, 7th International Conference on Greenhouse Gas Contgrol Technologies, Rubin E.S., Keith D.W. and C.F. Gilboy (eds), v. 1 , p. 561-569.*

Gautheron C., Moreira M. and C.J. Allegre (2005). He, Ne and Ar composition of the European lithospheric mantle. *Chemical Geology, v. 217 , n. 1-2, p. 97-112.*

Gautheron C. and M. Moreira (2002). Helium signature of the subcontinental mantle. *Earth Planet. Sci. Lett, v. 199 , p. 39-47.*

Gautheron C. (2002). Le manteau lithosphérique sous-continental contraint par la systématique des gaz rares: apport à la géodynamique chimique des réservoirs terrestres. *Thèse de doctorat, Université Denis Diderot (Paris VII).*

Gaz de France (2006). Gaz de France : Un leader du stockage souterrain de gaz naturel en Europe Mars 2006, direction de la communication.

Gerling E.K., Mamyrin I.N., Tolstikhin I.N. and S.S. Yakovleka (1971). Helium isotope composition in some rocks. *Geochem. Int., v. 8 , p.755-761.*

Germann F.E.E. (1938). The occurrence of carbon dioxide with notes on the origin and relative importance of subterranean carbon dioxide. *Science, v. 87, n. 2267, p. 513–521.*

Giannesini S., Prinzhofer A., Moreira M. and C. Magnier (2007). Tracking CO_2 leakage with noble gases. *Goldschmidt Conference Abstracts 2007.*

Gibert R.O., Taberner C., Saez A., Alonso R.N. Ruiz T., Edwards R.L. and J.J. Pueyo (2005). Hot spring evolution recorded in pleistocene hydrothermal travertines, Salta, Puna of Argentina. *ISAG.International Symposium on*

Andean Geodynamics, n. 6. , Barcelone, p. 319-322.

Gibson-Poole C., Edwards S., Langford R. and B. Vakarelov (2007). Review of geological storage opportunities for Carbon Capture and Storage (CCS) in Victoria. *Oral presentation, Victorian Department of Primary Industries, Melbourne, Australia.*

Giggenbach W.F. (1992). Chemical techniques in geothermal exploration. *In: D'Amore, F. (eds.)., Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development. United Nations Institute for Training and Research_UNITAR., p. 119–144, E.92III.K.Man.10.*

Giggenbach W.F., Sano Y. and H.U. Schminke (1991). CO_2-rich gases from Lakes Nyos and Monoun, Cameroon; Laacher See, Germany; Dieng, Indonesia, and Mt. Gambier, Australia – variations on a common theme. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, v. 45 , p. 311-323.

Giggenbach W.F. (1990). Water and gas chemistry of Lake Nyos and its bearing on the eruptive process. *J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 42 , p. 337-362.*

Giggenbach W.F., Goguel R.L. (1989). Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. *New Zealand Chemistry Division, DSIR, Report No. CD2401, 81 p.*

Gilfillan S.M.V., Ballentine C.J., Holland G., Sherwood Lollar B., Blagburn D., Stevens S., Schoell M. and M. Cassidy (2008a). Natural CO_2 storage analogues: 1. The noble gas geochemistry of natural CO_2 reservoirs from the Colorado Plateau and Rocky Mountain provinces, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*

Gilfillan S., Ballentine C.J., Sherwood Lollar B., Stevens S., Schoell M. and M. Cassidy (2008b). Quantifying the Precipitation and Dissolution of CO_2 within Geological Carbon Storage Analogues. *Goldschmidt 2008.*

Gilfillan S.M.V. (2006). Deep Magmatic Degassing and the Colorado Plateau Uplift. *PhD dissertation, Manchester.*

Gilfillan S.M.V. (2005). Colorado's captured Carbon. *NERC Magazine: Planet Earth, Autumn Issue.*

Gonfiantini R. (1986). Environmental Isotopes in Lakes Studies. *In Fritz P. and J.C. Fontes, eds., Handbook of Environmental Isotope Geology: The terrestrial Environment, Part B: Amsterdam, Elsevier, v. 2 , p. 113-168.*

Gonfiantini R., Panichi C. and E. Tongiorgi (1968). Isotopic disequilibrium in travertine deposition. *Earth and Planetary Science Letters, v. 5, p. 55–58.*

Gouveia F.J., Johnson M.R., Leif R.N. and S.J. Friedmann (2005). Aerometric measurement and modeling of the mass of CO_2 emissions from Crystal Geyser, Utah. *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-TR-211870.*

Graham D. (2002). Noble Gas Isotope Geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalt: Characterization of Mantle Source Reservoirs. *In: Porcelli, D., Ballentine, C. J. and R.Wieler, (eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry, v. 47 , p.247-317.*

Griesshaber E., O'Nions R.K. and E.R. Oxburgh (1992). Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben, and Black Forest, F.R.G.. *Chem. Geol., v. 99 , p. 213-235.*

Gruszczynski M., B.J. Kowalski, R. Soltysik R. and H. Hercman (2004). Tectonic origin of the unique Holocene travertine from the Holy Cross Mts.: microbially and abiologically mediated calcium carbonate, and manganese oxide precipitation. *Acta Geologica Polonica, v. 54, n. 1 , p. 61-76.*

Gunter W.D., Perkins E.H. and I. Hutcheon (2000). Aquifer disposal of acid gases: modelling of water–rock reactions for trapping of acid wastes. *Applied Geochemistry, v. 15 , p. 1085-1095.*

Gunter W. D., Wong S., Cheel D.B. and G. Sjostrom (1998). Large CO_2 sinks: their role in the mitigation of greenhouse gases from an international, national (Canadian) and provincial (Alberta) perspective. *Applied Energy, v. 61 , p. 209–227.*

Gunter W.E., Wiwchar B. and E.H. Perkins (1997). Aquifer disposal of CO_2-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO_2-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology, v. 59 , p. 121-140.*

Guo L. and R. Riding (1999). Rapid facies changes in Holocene fissure ridge hot spring travertines, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology, p. 1145-1158.*

Guo Z., Wang X. and W. Liu (1997). Reservoir-Forming of Abiotic Gas in Songliao Basin. *Science in China, Series D, 40, 6, 621-626.*

Guo L. and J. Andrews (1996). Possible Microbial Effects on Stable Carbon Isotopes in Hot-spring Travertines. *Journal of Sedimentary Research, v. 66.*

Guo L. and R. Riding (1994). Origin and diagenesis of Quaternary travertine shrub fabrics, Rapolano Terme, central Italy. *Sedimentology, v. 41, n.3, p. 499-520.*

Guo L. and R. Riding (1992). Aragonite laminae in hot water travertine crusts, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology, v. 39 , p. 1067–1079.*

Hanan B.B. and D. W. Graham (1996). Lead and helium isotope evidence from oceanic basalts for a common deep source of mantle plumes. *Science, v. 272, p. 991-995.*

Hancock P.L., Chalmers R.M.L., Altunel E. and Z. Cakir (1999). Travitonics: using travertines in active fault studies. *Journal of structural geology, v. 21, n· 8-9 , p. 903-916.*

Hards V.L. (2005). Volcanic contributions to the global carbon cycle. *British Geological Survey Occasional Publications n.10, 26 p.*

Hays P.D., Grossman E.L. (1991). Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental palaeoclimate. *Geology, v. 19 , p. 441–444.*

Haszeldine R. S., Quinn O., England G., Wilkinson M., Shipton Z. K., Evans J. P., Heath J., Crossey L., Ballentine C. J. and C. M. Graham (2005). Natural

Geochemical Analogues for Carbon Dioxide Storage in Deep Geological Porous Reservoirs, a United Kingdom Perspective. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, v. 60 , n. 1 , p. 33-49.*

Heath J.E. (2004). Hydrogeochemical characterization of leaking carbon dioxide-charged fault zones in east-central Utah. *MS Thesis, Utah State University.*

Heath J.E., Lachmar T.E., Shipton Z.K., Nelson, S. and J.P. Evans (2002). Hydrogeochemical analysis of leaking CO_2-charged fault zones: the Little Grand Wash and Salt Wash fault zones, Emery and Grand counties, Utah. *Geological Society of America Abstracts with Programs, v 34, # 6, p 392.*

Heaton T. H. E. and J.C. Vogel (1981). "Excess air" in groundwater. *J. Hydrol., v. 50 , p. 201-216.*

Hennecke E. W. and O. K. Manuel (1975). Noble gases in CO_2 well gas, Harding County, New Mexico. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 27, p. 346-355.*

Hepple R. and S.M. Benson (2002). Implications of surface seepage on the effectiveness of geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy. *In Greenhouse Gas Control Technologies, J. Gale and Y. Kaya (eds.), Elsevier Science, New York, p. 261–266.*

Herzog H.J. (2001). Workshop Overview. *Proceedings of Workshop on Carbon Sequestration Science.*

Hintze, L.F. (1988). Geologic history of Utah. *Geology Studies Spec. Publ., v. 7 , Brigham Young Univ., Utah.*

Hiyagon H. and B. M. Kennedy (1992). Noble-Gases In CH_4-rich Gas-Fields, Alberta, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56 , n. 4 , p.1569-1589.*

Hiyagon H., Ozima M., Marty B., Zashu S. and H. Sakai (1992). Noble gases in submarine glasses from mid-oceanic ridges and Loihi seamount: constraints on the early history of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 5 , p. 1301-13016.*

Holloway S., Pearce J.M., Hards V.L., Ohsumi T. and J. Gale (2007). Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy, I. 7 , p. 1194-1201.*

Holloway S., Chadwick R.A., Kirby G.A., Pearce J.M., Gregersen U., Johannessen P.N., Kristensen L., Zweigel P., Lothe A. and R. Arts (2002). Final Report of SACS 1 Project. Saline Aquifer CO_2 Storage: A Demonstration Project at the Sleipner Field. *Technical report, The SACS Project.*

Honda M., McDougall I., Patterson D.B., Doulgeris A. and D. Clague (1991). Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature, v. 349 , p. 149-151.*

Hovorka S.D., Doughty C., Benson S.M. Pruess K. and P.R. Knox (2004a). The impact of geological heterogeneity on CO_2 storage in brine formations: a case study from the Texas Gulf Coast. *In Geological Storage of Carbon Dioxide, S.J. Baines and R.H. Worden (eds.), Geological Society, London, Special Publications, v. 233.*

Hovorka S.D., Holtz M.H., Myer L.R. and C. Doughty (2004b). Frio brine pilot carbon sequestration project. *Status report, Third Annual Conference on Carbon Sequestration, National Energy Technology Laboratory, Alexandria, Virginia.*

Hünemohr H. (1989). Edelgasz in U und Th reichen Mineralen und die Bistimmung der ^{21}Ne-Dicktarget der ^{18}O(α,n)^{21}Ne-Kernreaktion im Bereich. *PhD dissertation, Mainz.*

Hutcheon I., Durocher K., Shevalier M., Mayer B., Gunter W.D. and E.H. Perkins (2003). Carbon Isotope Evidence for CO_2 Dissolution and Fluid-Rock Interaction at the Weyburn CO_2-Injection Enhanced Oil Recovery Site, Saskatchewan, Canada. *Proceedings of 2nd National Conference on Carbon Sequestration.*

IEA (2005). A review of natural CO_2 occurrences and releases and their relevance to CO_2 storage.

IPCC (2005). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Metz B., Davidson O., de Coninck H. C., Loos M. and L. A. Meyer (eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 p.*

Irwin W.P. and I. Barnes (1982). Carbon dioxide rich springs and gas wells in the conterminous United States. *Miscellaneous Investigations Series I-1301, U.S. Geological Survey, p. 1–9.*

Jacoby R.H., Moris E.E. and R.J. Robinson (1969). Recovery of oils by means of enreached gas injection. *Pan American Petr. Corp., Report Number: US 3465823.*

Jaffe L.A., Hilton D.R., Fischer T.P. and U. Hartono (2004). Tracing magma sources in an arc-arc collision zone: Helium and carbon isotope and relative abundance systematics of the Sangihe Arc, Indonesia. *Geochemistry, Geophysics Geosystems, v. 5.*

Jähne B., Münnich K.O., Bösinger R., Dutzi A., Huber W. and P. Libner (1987). On the Parameters Influencing Air–Water Gas Exchange. *J. Geophys. Res., v. 92 , p. 1937–1949.*

James A.T. and B.J. Burns (1984). Microbial alteration of subsurface natural gas accumulations. *AAPG Bull., v. 6 8, n. 8, p. 957-960.*

Jamtveit B., Hammer Ø., Andersson C., Dysthe D.K., Heldmann J. and M.L. Vogel (2006). Travertines from the Troll thermal springs, Svalbard. *Norwegian Journal of Geology, v. 86 , p. 387-395.*

Javoy M. and F. Pineau (1991). The volatiles record of a popping rock from the mid-atlantic ridge at 14-degrees-N — chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters, **v. 107**, p. 598–611.*

Javoy M., Pineau F. and H. Delorme (1986). Carbon and Nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical Geology, v. 57 , p. 41-62.*

Jeandel E. and S. Lafortune. Multi-Geochemical monitoring investigations on Montmiral CO_2 field *(in prep.).*

Jeandel E., Sarda P. and A. Battani (2008a). Geochemical monitoring of an industrial analogue of CO_2 storage. *Goldschmidt Conference, Vancouver, Canada.*

Jeandel E., Battani A., Sarda P. (2008b). CO_2 storage monitoring using noble gas geochemistry. *EGU General Assembly, Vienna, Austria.*

Jeandel E., Battani A., Sarda P. and E. Tocqué (2007a). Geochemical monitoring of CO_2 storage: Natural analogues studies using isotopic composition of gases and travertines. *Goldschmidt Conference, Köln, Germany.*

Jeandel E., Battani A., Sarda P., Emmanuel L. and Tocqué E. (2007b). Natural analogues studies using noble gases geochemistry. *First french-german symposium on geological storage of CO_2, Potsdam, Germany.*

Jenden P.D., Hilton D.R., Kaplan I.R., and H. Craig (1993). Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. *In The future of energy gases, Howell D.G. (eds.), U.S. Geological Survey Professional Paper 1570, Washington, D.C., U.S. Government Printing Office, p. 31–56.*

Jenden P.D., Kaplan I.R., Poreda R.J. and H. Craig (1988). Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: evidence from helium, carbon, and nitrogen isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta, v. 52 , p. 851–861.*

Johnson J. W., Nitao J.J., Steefel C. and K.G. Knaus (2001). Reactive Transport Modeling of Geologic CO_2 Sequestration in Saline Aquifers; The Influence of Intra-Aquifer Shales and the Relative Effectiveness of Structural, Solubility, and Mineral Trapping During Prograde and Retrograde Sequestration. *First Annual Conference on Carbon Sequestration*.

Julia R. (1983). Travertines: Carbonate depositional environments. *AAPG memoir 33, Scholle P.A., Bebout D.G.., and C.H. Moore (eds.).*

Kaneoka I. and N. Takaoka (1985). Noble gas state in the Earth's interior. Some constraints on the present state. *Chemical Geology, v. 52, p. 75-95.*

Kano A., Matsuoka J., Kojo T. and H. Fujii (2003). Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 191 , p. 243-262.*

Kara S. (2004). Quantification des fractionnements physiques affectant le gaz naturel lors de sa migration dans les systèmes pétroliers. La modélisation du transport du méthane et du dioxyde de carbone par solubilisation/diffusion dans les milieux poreux. *Thèse Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).*

Katz D.L. and M.R. Tek (1981). Overview on underground storage of natural gas. *Journal of Petroleum Technology, p. 943–951.*

Kele S., Korpás L., Demény A., Kovács-Pálffy P., Bajnóczi B. and Zs. Medzihradszky (2006). Paleoenvironmental evaluation of the Tata Travertine Complex (Hungary), based on stable isotopic and petrographic studies. *Acta Geologica Hungarica, v. 49, n. 1, p.1-31*

Kele S., Vaselli O., Szabó Cs. And A. Minissale (2003). Stable isotope geochemistry of Pleistocene travertine from Budakalász (Buda Mts., Hungary). *Acta Geologica Hungarica, v. 46 , n. 2 , p. 161-175.*

Kelley V.C. (1958a). Tectonics of the region of the Paradox Basin. *In Sanborn, A.F., ed., Guidebook to the Geology of the Paradox Basin: Intermountain Association of Petroleum Geologists, p. 31–38.*

Kelley V.C. (1958b). Tectonics of the Black Mesa region of Arizona. *In Anderson, R.Y., and J.W. Harshbarger, eds., Guidebook of the Black Mesa Basin, Northeastern Arizona: New Mexico Geological Society, p. 137–144.*

Kennedy B. M., Torgersen T. and M. C. van Soest (2002). Multiple atmospheric noble gas components in hydrocarbon reservoirs: A study of the Northwest Shelf, Delaware Basin, SE New Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 66 , n. 16, p. 2807-2822.*

Kennedy B. M., Hiyagon H. and J. H. Reynolds (1990). Crustal Neon - A Striking Uniformity. *Earth And Planetary Science Letters, v. 98 , n. 3-4, p. 277-286.*

Kennedy B.M., Lynch M.A., Reynolds J.H. and S.P. Smith (1985). Intensive sampling of noble gases in fluids at Yellowstone: I. Early overview of the data, regional patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 49 , p. 1251-1261.*

Kharaka Y.K. and D.J. Specht (1988). The solubility of noble gases in crude oil at 25-100°C. *Applied Geochemistry, v. 3 , p. 137-144.*

Killops S.D., Allis R.G. and R.H. Funnell (1996). Carbon dioxide generation from coals in the Taranaki Basin, New Zealand: implications for petroleum migration on southeast Asian Tertiary basins. *AAPG Bull, v. 80 , p. 545–569.*

Killops S.D., Woolhouse A.D., Weston R.J. and R.A. Cook (1994). A geochemical appraisal of oil generation in the Taranaki Basin, New Zealand. *AAPG Bulletin, v. 78 , p. 160–1585.*

Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Peeters F. and M. Stute (2002). Noble gases in lakes and ground waters. *In: Porcelli, D. R., Ballentine, C. J. and R.Weiler, (eds.), Noble gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, p. 615-690.*

Kitano Y. (1963). Geochemistry of calcareous deposits found in hot springs. *Journal of Earth Sciences of the Nagoya University, v. 2 , p. 68-100.*

Klusman, R.W. (2005). Baseline studies of surface gas exchange and soil-gas composition in preparation for CO_2 sequestration research: Teapot Dome, Wyoming. *AAPG Bulletin, v. 89, p. 981-1003.*

Klusman R.W. (2003a). A geochemical perspective and assessment of leakage potential for a mature carbon dioxide–enhanced oil recovery project and as a prototype for carbon dioxide sequestration; Rangely field, Colorado. *AAPG Bulletin, v. 87, p. 1485-1507.*

Klusman, R. W. (2003b). Rate measurements and detection of gas microseepage to the atmosphere from an enlarged oil recovery/sequestration

project, Rangely, Colorado, USA. *Applied Geochemistry, v. 18, p. 1825-1838.*

Klusman R.W. (2003c). Computer modeling of methanotrophic oxidation of hydrocarbons in the unsaturated zone from an enhanced oil recovery/sequestration project, Rangely, Colorado, USA. *Applied Geochemistry, v. 18, p. 1839-1852.*

Knauss K.G., Johnson J.W. and C.I. Steefel (2003). Evaluation of the impact of CO_2, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO_2. *Chemical Geology., submitted.*

Krooss B.M. (1992). Diffusive Loss of Hydrocarbons through Cap Rocks. *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie/hydrocarbon Technology, v. 45, p. 387-396.*

Krooss B., Littke R., Müller B., Frielingsdorf J., Schochau K. and E.F. Idiz (1995). Geoeration of Nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulation. *Chemical Geology, v. 126 , p. 291-318.*

Krumbein W.E. (1979). Calcification by bacteria and algae. *In P.A. Trudinger and P.A. Swaine, (eds.), Biogeochemical Cycling of Mineral-forming Elements, Elsevier:New York, p. 47-68.*

Kurz M.D. (1986). Cosmogenic helium in terrestrial igneous rock. *Nature, v. 320, p. 435-439.*

Kyser K.T., Ryson W. (1982). Systematics of rare gas isotopes in basic lavas and ultramafic xenoliths. *J. Geophy. Res., v. 87 , p. 561-5630.*

Lafortune S. (2007). Apports de la géochimie des gaz rares à la surveillance des sites de séquestration géologique de CO_2. *Thèse de doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris.*

Lal D. (1991). Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models, *Earth and Planet. Sci. Lett., v. 104 , p. 424-439.*

Lal D. (1988). In situ produced cosmogenic isotopes in terrestrial rocks. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. v. 16 , p. 355-388.*

Langmuir C., Vocke R., Hanson G. and S. Hart (1978). A general mixing equation with applications to Icelandic basalts. *Earth Planet. Sci. Lett, v. 37*, p. 380-392

Lauritzen S.E. and J. Lundberg (1999). Calibration of the speleothem delta function: an absolute temperature record for the Holocene in northern Norway. *The Holocene, Vol. 9, n. 6, p. 659-669.*

Lavrushin V.Y., Kuleshov V.N. and O.E. Kikvadze (2006). Travertines of the northern Caucasus. *Lithology and Mineral Resources, v. 41 , n. 2.*

Le Guern C. and I. Gaus (2004). Modélisation des interactions géochimiques dans un gisement naturel de CO_2 : exemple de Springerville - Saint-Johns (USA). *Rapport final BRGM/RP-53391-FR, 42 p.*

Le Nindre Y.-M., Pauwels H., Shepherd T. J. and J. M. Pearce (2006). 3D geological modelling of a CO_2-bearing natural analogue, matching the geohistory. *66th EAGE Conference & Exhibition (Paris).*

Leslie A.B., Tucker M.E. and B. Spiro (1992). A sedimentological and stable isotopic study of travertines and associated sediments within Upper Triassic lacustrine limestones, South Wales, UK. *Sedimentology, v. 39 , n· 4 , p.613-629.*

Le Thiez P. (2004). La séquestration du CO_2. *Revue Panorama, IFP.*

Lewicki J.L., Birkholzer J.T. and C.-F. Tsang (2007). Natural and industrial analogues for leakage of CO_2 from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology, v. 52.*

Leya I. and R. Wieler (1999). Nucleogeinc production of Ne isotopes in Earth's crust and upper mantle induced by alpha particles from the decay of U and Th. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth, v. 104, p. 15439-15450.*

Liang J., Robertson E.P. and K.T. Raterman (2003). A Mechanistic Model for CO_2 Sequestration in Tiffany Coal Bed Methane Field. *The 2003 International Coal Bed Methane Symposium, USA.*

Libby W.F. (1946). Atmospheric helium-three and radiocarbon from cosmic radiation. *Phys. Rev.*, v. 69, p. 671-672.

Liu Z., Zhang M., Li Q. and S. You (2003). Hydrochemical and isotope characteristics of spring water and travertine in the Baishuitai area (SW China) and their meaning for paleoenvironmental reconstruction. *Environmental Geology.*

Lombardi S., Annunziatellis A., Beaubien S.E. and G. Ciotoli (2006). Near-Surface gas geochemistry techniques to assess geological sequestration sites. *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide, International Approaches to Reduce Anthropogenic Greenhouse Gas Emissions, v. 65, p. 141-156.*

Lombardi S., Altunina L.K., Beaubien S.E. (2004). Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide: International Approaches to Reduce Anthropogenic Greenhouse Gas Emissions. *Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences.*

Lorant F., Prinzhofer A., Béhar F. and A.Y. Huc (1998a). Isotopic (^{13}C) and Molecular Constraints on the Formation and the Accumulation of Thermogenic Hydrocarbon Gases. *Chemical Geology, v. 147 , p. 249-264.*

Lorant F., Prinzhofer A., Behar F. and A.Y. Huc (1998b). Carbon isotopic and molecular constraints on the formation and the expulsion of thermogenic hydrocarbon gases: *Chemical Geology, v. 147 , p. 249-264.*

Lu X. Watson A., Gorin A.V. and J. Deans (2005). Measurements in a low temperature CO_2-driven geysering well, viewed in relation to natural geysers. *Geothermics, v. 34, p. 389-410.*

Maisonneuve J. and J.-J. Risler (1979). La ceinture péri-alpine « carbo-gazeuse » de l'Europe occidentale.

Bulletin du B.R.G.M. (deuxième série) Section III, v. 2 , p.109-120.

Mamyrin B.A. and I.N. Totstikhin (*1984*). Helium isotopes in nature. *Amsterdan-Oxford- New York-Tokyo, Elsevier.*

Manfra L., Masi U. and B. Turi (1976). La composizione isotopica dei travertini del Lazio. *Geol. Romana, v. 15, p. 127–174.*

Marchetti C. (1977). On geoengineering and the CO_2 problem. *Climate Change 1, p. 59-68.*

Marechal J.C. and P. Lachassagne (2004). Réduction de l'effet de serre par séquestration géologique minérale in-situ de CO_2 au sein de roches basiques: Synthèse bibliographique et revue des potentialités en France**.** *Rapport final. BRGM/RP-53474-FR.*

Martel D.J., O'Nions R.K., Hilton D.R. and E.R. Oxburgh (1990). The role of element distribution in production and release of radiogenic helium: the Cammenellis Granite, southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 88 , p. 207–221.*

Marti K. and H. Craig (1987). Cosmic-ray-produced neon and helium in the summit lavas of Maui. *Nature, v. 325 , p. 335-337.*

Marty B., Yokochi R. and C.J. Ballentine, (2005). Neon isotope heterogeneity in the terrestrial mantle: implication for acquisition of volatiles elements in terrestrial planets. *Lunar and Planetary Science XXXVI.*

Marty B. and I. N. Tolstikhin (1998). CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. *Chemical Geology, v. 145 , I. 3-4, p. 233-248*

.

Marty B. and F. Humbert (1997). Nitrogen and Argon isotopes in oceanic basalts. *Earth And Planetary Science Letters, v. 152 , p. 101-112.*

Marty B. and A. Jambon (1987). C/^{3}He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics. *Earth Planet. Sci. Lett. 83, p. 16–26.*

Matsuoka J., Kano A., Oba T., Watanabe T., Sakai S. and K. Seto (2001). Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan. *Earth and Planetary Science Letters, v. 192 , p. 31–44.*

Matsumoto T., Honda M., McDougall I., O'Reilly S.Y., Norman M. and G. Yaxley (2000). Noble gases in pyroxenites and metasomatised peridotites from the Newer Volcanics, southeastern Australia: implications for mantle metasomatism. *Chemical Geology, v. 168 , p. 49-73.*

Matsumoto T., Honda M., McDougall I. and S.Y. O'Reilly (1998). Noble gases in anhydrous lherzolites from the Newer Volcanics, southeastern Australia: a MORB-like reservoir in the subcontinental mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 62, p. 2521-2533.*

Mattey D.P., Carr R.H., Wright I.P. and C.T. Pillinger (1984). Carbon isotopes in submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 70 , p. 196–206.*

Mayo A.L., Shrum D.B. and T.C. Chidsey Jr. (1991). Factors contributing to exsolving carbon dioxide in ground-water syStems in the Colorado Plateau,

Utah. *In: Chidsey, T.C, Jnr., (eds), Geology of east-central Utah. Utah Geological Association Publication, v. 19 , p. 335-342.*

Mazor E., Fouillac C., and G. Michard (1982). Noble gases in some mineral and warm waters in the Massif Central, France. *Geothermics, v. 11, n. 2, p. 81-92.*

Mc Connaughey T. (1989). ^{13}C and ^{18}O isotopic disequilibrium in biological carbonates II: In vitro simulation of kinetic isotope effects. . *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 163-171.*

Mc Grail B.P., Schaef 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, n. 111, B12201, p. 1–13.*

Mc Grail B.P., Schaef H.T., Spane F.A., Dahowski R.T (2005). Carbon Dioxide Sequestration in Flood Basalts: A Previously Overlooked Storage Option. *American Association of Professional Geologists, Calgary, Canada.*

Mc Grail B.P., Ho A.M., Reidel S.P. and H.T. Schaef (2003). Use and features of basalt formations for geologic sequestration. *In: J. Gale and Y. Kaya, (eds.), Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Elsevier Science Ltd., U.K., v. 2 , p. 1637–1640.*

Michon L. and O. Merle (2001). The evolution of the Massif Central rift: spatio-temporal distribution of the volcanism. *Bull. Soc. Géol. Fr., v. 172, p. 201–211.*

Michon L. (2000). Dynamique de l'extension continentale - Application au Rift Ouest-Européen par l'étude de la province du Massif Central. *Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 263 p.*

Miller J.C. (1938). Carbon dioxide accumulations in geologic structures. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, v. 129 , p. 439–468.*

Miner R. E., Nelson S. T., Tingey D. G. and M. T. Murrell (2007). Using fossil spring deposits in the Death Valley region, USA to evaluate palaeoflowpath. *Journal of Quaternary Science, v. 22; I. 4 , p. 373-386.*

Minissale A. (2004). Origin, transport and discharge of CO_2 in central Italy. *Earth Science Review, v.66, p. 89-141.*

Minissale A., Kerrick D.M., Magro G., Murrell M.T., Paladini M., Rihs S., Sturchio N.C., Tassi F. and O. Vaselli (2002). Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth and Planetary Science Letters, v. 203 , p. 709-728.*

Molenaar C.M. (1981). Mesozoic stratigraphy of the Paradox Basin—An overview. *In Wiegand D.L., ed., Geology of the Paradox Basin: Rocky Mountain Association of Geologists Guidebook, p. 119–127.*

Molenaar C.M. (1987). Correlation chart—Paradox Basin and vicinity. *In Campbell, J.A., ed., Geology of Cataract Canyon and Vicinity: Four Corners Geological Society, Field Conference, 10th, p. 17.*

Moore J., Adams M., Allis R.G., Lutz S. and S. Rauzi (2004). Mineralogical and geochemical consequences of the long term presence of CO_2 in natural reservoirs: An example from the Springerville-St. Johns field, Arizona and New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology, in press.*

Moore J, Allis R., Lutz S., and M. Adams (2003). Investigations of CO_2 mobility in natural reservoirs beneath the Colorado Plateau and Southern Rocky Mountains. *Second Annual Conference on Carbon Sequestration, NETL Proceedings, May 5-8, Alexandria, Virginia, 22, http://geology.utah.gov/*

Moreira M. and C.J. Allègre (2002). Rare gas systematics on Mid Atlantic Ridge (37-40¡N). *Earth Planet. Sci. Lett, v. 198, p. 401-416.*

Moreira M., Kunz J. and C.J. Allègre (1998). Rare Gas Systematics in Popping Rock: Isotopic and Elemental Compositions in the Upper Mantle. *Science 20, v. 279, n. 5354 , p. 1178 – 1181.*

Moreira M. (1997). Contraintes apportées par la systématique des gaz rares à la structure du manteau et à son mode de convection. *Thèse de doctorat, Université de Paris 7.*

Morrisson P. and J. Pine (1955). Radiogenic origin of the helium isotopes in rocks. *Ann. New York Acad. Sci., v. 62 , p. 71-92.*

Myer L., Benson S., Cole D., Doughty C., Foxall W., Gunter W., Hoversten M., Hovorka S., Knauss K., Knox P., Majer E., National Energy Technolog Laboratory (NETL) (2007). *Carbon Dioxide Capture from Existing Coal Fired Power Plants. DOE/NETL-401 110907.*

Nascent Program (2005). Natural Analogues for the Geological Storage of CO_2. *IEA Greenhouse Gas R&D Programme, Report Number 2005/6.*

Newmark R., Phelps T., Pruess K. and D. Vasco (2003). Monitoring and Verification at the Frio Pilot Test. *Proceedings of NETL Second Annual Conference on Carbon Sequestration, May 5-8, 2003, Alexandria, Virginia.*

Nelson C.R., Evans J.M., Sorensen J.A., Steadman E.N. and J.A. Harju (2005). Factors affecting the potential for CO_2 leakage from geologic sinks. *Plains CO_2 Reduction (PCOR) Partnership, Practical, Environmentally Sound CO_2 Sequestration.*

Newell D.L. and L.J. Crossey (2005a). Geochemistry of Travertine-depositing Springs of the Rio Grande Valley, New Mexico. *Summary Report to New Mexico Water Resources Research Institute.*

Newell D.L., Crossey L.J., Karlstrom K., Fischer T. and D. Hilton (2005b). Evidence for continental-scale links between the mantle and groundwater systems of the Western United States based on hydrogeochemistry of travertine-depositing springs and regional synthesis of helium isotopic data. *GSA Today, v. 15, n. 12 , p. 4-10.*

Niedermann S., Bach W., and J. Erzinger (1997). Noble gases evidence for a lower mantle component in MORBs from the southern East Pacific Rise: Decoupling of helium and neon isotopes systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 61 , p. 2697-2715.*

Nimz G.J. and G.B. Hudson (2004). The use of noble gas isotopes in monitoring leakage of geologically stored CO_2. *In S. M. Benson (ed.), CO_2 Capture Project Summary, v. 2, Elsevier.*

Nuccio V.F. and S.M. Condon (1996). Burial and thermal history of the Paradox Basin, Utah and Colorado, and the petroleum potential of the Middle Pennsylvanian Paradox Formation. *U.S. Geological Survey Bulletin 2000-O. 41p.*

O'Brien G., Kaufman D., Sharp W., Atudorei V., Parnell R. and L. Crossey (2006). Oxygen isotope composition of modern and mid-Holocene banded travertine, Grand Canyon, Arizona, USA. *Quaternary Research, v. 65 , p. 366-379.*

Oldenburg C.M. and J.L. Lewicki (2003). Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification. *Rep. LBNL-54089. Lawrence Berkeley Natl. Lab., Berkeley, CA.*

O'Nions R.K., Ballentine C.J., Turner G., Halliday A., McKenzie D.P. and M.L. Coleman (1993). Rare gas studies of basin scale fluid movement. Discussion. *Philosophical transactions-Royal Society of London, Physical sciences and engineering, v. 344, n. 1670 , p. 141-156.*

O'Nions R. K. and E. R. Oxburgh (1988). Helium, volatile fluxes and the development of continental crust. *Earth and Planetary Science Letters, v. 90, p. 331-347.*

O'Nions R. K. and E. R. Oxburgh (1983). Heat and helium in the Earth. Nature, *v. 306, p. 429-436.*

Orr Jr F.M. (2004). Storage of Carbon Dioxide in Geologic Formations. *SPE paper 88842, JPT, p. 90-97.*

Ozima M. and F.A. Podosek (2001). Noble Gas Geochemistry. *2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge.*

Ozima M. and K. Zahnle (1993). Mantle degassing and atmospheric evolution: Noble gas view. *Geochemical Journal,v. 27, p. 185-200.*

Ozima M. (1975). Ar isotopes and Earth-atmosphere evolution models. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 39 , I. 8, p. 1127-1134.*

Ozima M., and K. Kudo (1972). *Nature phys. Sci., v. 239, p. 23–24.*

Özkul M., Varol B. and M.C. Alçiçek (2002). Depositional environments and petrography of Denizli travertines. *Mineral Res. Expl. Bul., v. 125 , p. 13-29.*

Pallasser R. J. (2000). Recognising biodegradation in gas/oil accumulations through the $\delta^{13}C$ compositions of gas components. *Organic Geochemistry, v. 31 , I. 12, p. 1363-1373.*

Panichi C. and E. Tongiorgi (1976). Carbon isotopic composition of CO_2 from springs, fumaroles, mofettes and travertines of central and southern Italy. Preliminary prospection method of a geothermal area. *In: Proc. Second United Nations Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, p. 815–825.*

Parsons T. and J. McCarthy (1995). The active southwest margin of the Colorado Plateau: uplift of mantle

origin. *Geological Society of America Bulletin, v. 107 , n. 2, p. 139-147.*

Pauwels H., Gaus I., Le Nindre Y.M., Pearce J. and I. Czernichoski-Lauriol (2007). Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO_2 storage site (Montmiral, France): Lessons for CO_2-water-rock interaction assessment and monitoring. *Applied geochemistry, v. 22, n°12, p. 2817-2833.*

Pazdur A., Dobrowolski R., Durakiewicz T., Piotrowska N., Mohanti M. and S. Das (2002). $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ time record and paleoclimatic implications of the Holocene calcareous tufa from south-eastern Poland and eastern India (Orissa). *Geochronometria, v. 21, p. 97-108.*

Pearce J.M. (2006). What can we learn from natural analogues? *In Advances In the Geological Storage of Carbon Dioxide, S. Lombardi et al. (eds.), p. 129-139.*
[
Pearce J., Czernichowski-Lauriol I., Lobardi S., Bruned S., Nador A., Baker J., Pauwels H., Hatziyannis G., Beaubien S. and E. Faber (2004). A review of natural CO_2 accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. *In: S.J. Baines and R.H. Worden, Editors, Geological Storage of Carbon Dioxide, Geological Society, London, Special Publication, v. 233 , p. 59–85.*

Pearce J.M., Czernichoski-Lauriol I., Lombardi S., Brune S., Nador A., Baker J., Pauwels H., Hatziyannis G., Beaubien S. and C. Faber (2003a). A review of natural CO_2 accumulations in Europe as analogues for geological sequestration. *Journal of the Geological Society of London, p. 29-42.*

Pearce, J. M., Shepherd T. J., Girard J.-P., Le Nindre Y.-M., Kemp S., Pauwels H. and I. Czernichowski-Lauriol (2003b). CO_2-pore water-rock interactions from natural CO_2 gas pools- A case history from the southeast basin of France. *AAPG Annual Convention (Salt Lake City).*

Pearce J.M.; Holloway S.; Wacker H.; Nelis M.K.; Rochelle C. and K. Bateman (1996). Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide**.** *Energy Conversion and Management, v. 37, n. 6 , p. 1123-1128.*

Pedley H. M. (1990). Classification and environmental models of cool freshwater tufas. *Sedimentary Geology, v. 68 , p. 143-154.*

Pentecost A. (2005). Travertine. *Kluwer Academic pub, 445 p.*

Pentecost A. (1995a). Geochemistry of carbon dioxide in six travertine depositing waters of Italy. *J. Hydrol., v. 167, p. 263–278.*

Pentecost A. (1995b). The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. *Quaternary Science Reviews, v. 14, p. 1005–1028.*

Pentecost A. (1995c). Signifiance of the biomineralizing microniche in a *Lyngbya* (cyanobacterium) travertine. *Geomicrobiol. J., v. 13 , p. 213-222.*

Pentecost A. and H. Viles. (1994). A review and reassessment of travertine classification. *Géographie Physique et Quaternaire, v. 48 , p. 305–314.*

Pentecost A. (1990). The formation of travertine shrubs: Mammoth Hot

Springs, Wyoming. *Geological Magazine, v. 127 , p. 159–168.*

Pentecost A. and R. Riding (1986). Calcification en cyanobacteria. *In B.S.C. Leadbeater and R. Riding, (eds.), Biomineralization of Lower Plants and Animals. Systematics Association Spec., v. 30 , p. 73-90.*

Pepin R.O. and D. Porcelli (2002). Origin of Noble Gases in the Terrestrial Planets. *In: Porcelli, D., Ballentine, C. J. and Wieler, R.,(eds.) Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineraology and Geochemistry, v. 47 , p. 191-247.*

Pepin R.O. (1998). Isotopic evidence for a solar argon component in the Earth's mantle. *Nature, v. 394 , p. 664-667.*

Pernaton E. (1998). Fractionnements chimiques et isotopiques des gaz naturels lors de leur migration: Importance de la solubilisation et de la diffusion du méthane au cours des temps géologiques. *Thèse Université Paris VII.*

Pernaton E., Prinzhofer A. and F. Schneider (1996). Reconsideration of methane signature as a criterion for the genesis of natural gas: influence of migration on isotopic signature. *Revue de l'IFP, v. 51 , n. 5 , p.635-651.*

Pfennig G, Klewe-Nebenius H., Seelann-Eggebert W. (1998). Karlsruhe chart of the nuclides, 6th edition.

Phinney D., Tennyson J. and V. Frick (1978). Xenon in CO_2 well gas revisited. *Journal of Geophysical Research, v. 83 , p. 2313-2319.*

Picard M.D. and H.D. Holland (1962). Occurrence and origin of Mississippian gas in four corners region. *AAPG Bulletin, v. 46, n. 9 , p. 1681–1700.*

Pineau F. and M. Javoy (1983). Carbon isotopes and concentrations in mid-oceanic ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 62, p. 239–257.*

Pinti D. L., Wada N. and J. Matsuda (1999). Neon excesses in pumice: volcanological implications. *J. Volcanol. Geotherm. Res., v. 88 , p. 279–289.*

Pinti D. L. and B. Marty (1995). Noble-Gases In Crude Oils From The Paris Basin, France - Implications For The Origin Of Fluids And Constraints On Oil- Water-Gas Interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, n. 16, p. 3389-3404.*

Pinti D. (1993). Géochimie isotopique des gaz rares dans le pétrole du bassin parisien. Implications sur la migration des huiles et la circulation hydrodynamique. *Thèse de doctorat, Université Paris 6.*

Porcelli D. R. and C. J Ballentine (2002a). Models for the distribution of terrestrial noble gases and evolution of the atmosphere. *In: Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 47 , p. 411-480.*

Porcelli D., Ballentine C. J. and R. Wieler (2002b). An overview of noble gas - Geochemistry and Cosmochemistry. *In: Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 47 , p. 1-19.*

Porcelli D. and G. J. Wasserburg (1995). Mass transfer of helium, neon, argon, and xenon through a Steady-state upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59 , n. 23 , p. 4921-4937.*

Porcelli D.R., O'Nions R.K., Galer S.J.G., Cohen A.S., and D.P. Mattey (1992). Isotopic relationships of volatile and lithophile trace elements in continental ultramafic xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol., v. 110 , p. 528–538.*

Porcelli D.R., Stone J.O.H. and R.K. O'Nions (1987). Enhanced $^{3}He/^{4}He$ ratios and cosmogenic helium in ultramafic xenoliths. *Chemical Geology, v. 64 , p. 25– 33.*

Porcelli D.R., O'Nions R.K. and S.Y. O'Reilly (1986). Helium and strontium isotopes in ultramafic xenoliths. *Chemical Geology, v. 54 , p. 237- 249.*

Poreda R. J., Schilling J. G. and H. Craig (1986). Helium and hydrogen isotopes in ocean ridge basalts north and south of Iceland. *Earth and Planetary Science Letters, v. 78, p. 1–17.*

Price J. and B. Smith (2008). Geologic Storage of Carbon Dioxide – Staying Safely Underground. *Bluewave Resources, LLC. International Energy Agency.*

Prinzhofer A. and A. Battani (2003). Gas Isotopes Tracing: an Important Tool for Hydrocarbons Exploration. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, v. 58, n. 2, p. 299-311.*

Prinzhofer A. and A. Rojey (2001). Méthode de suivi quantitatif d'un gaz injecté dans un réservoir notamment dans un milieu naturel. *Brevet IFP.*

Prinzhofer A. (2001). Distinguishing Thermogenic and Biogenic Gases: the Past (Fingerprinting), the Present (Stable Isotopes and Geological Processes) and the Future (Noble Gas Isotope Signatures). *AAPG Hedberg conference, Veracruz, Mexico, (extended abstract).*

Prinzhofer A., Mello M.R. and T. Takaki (2000a). Geochemical Characterization of Natural Gas: a Physical Multivariable Approach and its Applications in Maturity and Migration Estimates. *AAPG Bull., v. 84, n. 8, p. 1152-1172.*

Prinzhofer A., Mello M.R., Da Silva Freitas L.C. and T. Takaki (2000b). New Geochemical Characterization of Natural Gas and its Use in Oil and Gas Evaluation. *In Petroleum systems of South Atlantic Margins, AAPG Memoir, v. 73, Mello M.R. and B.J. Katz (eds.), p. 107-119.*

Prinzhofer A., Guzman-Vega M.A., Battani A and M. Escudero (2000c). Gas Geochemistry of the Macuspana Basin, Mexico: Thermogenic Accumulations in Sediments Impregnated by Bacterial Gas. *Marine and Petroleum Geology, v. 17 , p. 1029-1040.*

Prinzhofer A. and E. Pernaton (1997). Isotopically Light Methane in Natural Gases: Bacterial Imprint or Segregative Migration?. *Chemical Geology, v. 142, p. 193-200.*

Prinzhofer A. and A.Y. Huc (1995). Genetic and Post-Genetic Molecular and Isotopic Fractionations in Natural

Gases. *Chemical Geology, v. 126, n. 3-4 , p. 281-290.*

Pruess K. (2006). On leakage from geologic storage reservoirs of CO_2. *Proceedings, CO_2C Symposium 2006, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California.*

Pruess K. and J. García (2002). Multiphase flow dynamics during CO_2 injection into saline aquifers. *Environmental Geology*, v. *42* , p. 282–295.

Raquin A., Moreira M.A. and F. Guillon (2008). He, Ne and Ar systematics in single vesicles: mantle isotopic ratios and origin of the air component in basaltic glasses. *Earth And Planetary Science Letters, v. 274, p. 142– 150.*

Rama S. N. I. and S. R. Hart (1965). Neon Isotope Fractionation During Transient Permeation. *Science, v. 147, n. 3659, p. 737-738.*

Rauzi S.L. (1999). Carbon dioxide in the St Johns-Springerville area, Apache County, Arizona. *Arizona Geological Survey Open-File Report 99-2.*

Reid M.R., Graham D.W. (1996). Resolving lithospheric and sublithospheric contributions to helium isotope variations in basalts from the southweStern US. *Earth And Planetary Science Letters, v. 144, p. 213–222.*

Renaut R.W. and B. Jones (2000). Microbial precipitates around continental hot springs and geysers. *In: Riding R.E. and S.M. Awramik (eds.), Microbial Sediments, Springer, Berlin, p. 187–195.*

Ricchiuto T. and M. Schoell (1988) Origin of Natural Gases in the Apulian Basin in South Italy: a Case history of Mixing of Gases of Deep and Shallow Origin. *In Advances in Organic Geochemistry, Matavalli, L. Novelli, L. (Eds.), 311-318.*

Riding J.B., Czernichowski-Lauriol I., Lombardi S., Quattrocchi F., Rochelle C.A. and D. Savage (2002). The IEA Weyburn CO_2 monitoring and storage project. *In The european dimension, GHGT-6 - Kyoto - Japon, Gale.J. and Kaya.Y. (eds), Vol.II, p. 1629-1632.*

Riding R. (2000). Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. *Sedimentology, v. 47 , p. 179-214.*

Riding R. and L. Guo (1998). Hot-spring travertine facies and sequences, late Pleistocene, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology, v. 45 , n·1, p. 163-180.*

Riding R. and L. Guo (1992). Aragonite laminae in hot water travertine crusts, Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology, v. 39 , n.6 , p. 1067-1079.*

Rihs S., Condomines M. and J.-L. Poidevin (2000). Long-term behaviour of continental hydrothermal systems: U-series study of hydrothermal carbonates from the French Massif Central (Allier Valley). *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 64, n. 18 , p. 3189–3199.*

Rison W. (1980). Isotopic studies of the rare gases in igneous rocks: Implications for the mantle and atmosphere. *PhD dissertation, Berkeley, C.*

Rooney, M.A., Claypool G.E. and G.E. Chung (1995). Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratios of natural gas hydrocarbons. *Chemical Geology, v. 126 , I. 3-4, p. 219-232.*

Rojey A. and B. Durand (1994). Le gaz naturel: Production, traitement, transport. *Technip (eds.), 430 p..*

Sanders J.E. and G.M. Friedman (1967). Origin and occurrence of limestones. *In: Chilingar G.V. , Bissel H.J. and R.W. Fairbridge (eds.), Carbonate Rocks, Developments in Sedimentology, v. 9A , Elsevier, Amsterdam, p. 169–265.*

Sano Y. and B. Marty (1995). Origin of Carbon in Fumarolic Gas from Island Arcs. *Chemical Geology, v. 119 , p. 265-274.*

Sant'Anna L.G., Riccomini C. , Rodrigues-Francisco B.H., Sial A.N., Carvalho M.D. and C.A.V. Moura (2004). The Paleocene travertine system of the Itaboraí basin, Southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences, v. 18 , I. 1, p. 11-25.*

Sarda P. and M. Moreira (2002). Vesiculation and vesicle loss in normal Mid-Ocean Ridge Basalts: He, Ne, Ar elemental fractionation. *Geoch. Cosmoch. acta, v. 66, p. 1449-1458.*

Sarda P., Moreira M., Staudacher T., Schilling J.-G. and C.J. Allègre (2000). Rare gas systematics on the southernmost Mid-Atlantic Ridge: constraints on the lower mantle and the Dupal source. *J. Geophys. Res., v. 105 , p. 5973–5996.*

Sarda P., Staudacher T., Allègre C.J. and A. Lecomte (1993). Cosmogenic helium and neon at Reunion Island : measurement of erosion rate. *Earth And Planetary Science Letters., v. 119 , p.405-417.*

Sarda P. (1991). Aspects de la géochimie des gaz rares. *PhD. dissertation, Paris University*, 364 p.

Sarda P. and D. Graham (1990). Midocean ridge popping rocks — implications for degassing at ridge crests. *Earth and Planetary Science Letters, v. 97 , p. 268–289.*

Sarda P., Staudacher T. and C.J. Allègre (1988). Neon isotopes in submarine basalts. *Earth And Planetary Science Letters*, v. 91 , p. 73–88.

Schoell, M. (1983a). Isotope techniques for tracing migration of gases in sedimentary basins. *Journal Of The Geological Society, v. 140 , p. 415-422.*

Schoell M. (1983b). Genetic Characterization of Natural Gases. *AAPG Bulletin, v. 67, n. 12, p. 2225-2238.*

Schoell M. (1980). The Hydrogen and Carbon Isotopic Composition of Methane from Natural Gases of Various Origins. *Geochimica Cosmochimica Acta, v. 44, p. 649-661.*

Seber D., Barazangi M., Ibenbrahim A., Demnati A. (1996). Geophysical evidence for lithospheric delamination beneath the Alboran Sea and Rif-Betic mountains. *Nature, v. 379 , p. 785– 790.*

Sharif-Zade V.B., Shukolyukov Y.A., Gerling E.K. and G.Sh. Ashkinadze (1972). Neon isotopes in radioactive

minerals. *Geochem. Intl., v. 10 , p. 199-207.*

Sherwood Lollar B., Ballentine C. J. and R. K. O'Nions (1997). The fate of mantle-derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of C/He relationships and stable isotope signatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 61 , n. 11 , p. 2295-2308.*

Sherwood Lollar B., O'Nions R. K. and C. J. Ballentine (1994). Helium and neon isotope systematics in carbon dioxide-rich and hydrocarbon-rich gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58 , n. 23 , p. 5279.*

Shipton Z., Burnside N., Ellam R., and B. Dockrill (2008). Dating CO_2 leakage rates from a natural analogue for CO_2 storage.

Shipton Z.K., Evans J.P., Dockrill B., Heath J., Williams A., Kirchner D. and P.T. Kolesar, (2005). Natural leaking CO_2- charged systems as analogs for failed geologic storage reservoirs. *In: The CO_2 Capture and Storage Project (CCP), ll, D.C. Thomas and S.M. Benson (eds.), Elsevier, in press.*

Shipton Z.K., Evans J.P., Kirchner D., Kolesar P.T., Williams A.P. and J. Heath (2004). Analysis of CO2 leakage through "low-permeability" faults from natural reservoirs in the Colorado Plateau, southern Utah. *In: Baines, S. J. & Worden, R. H., (eds.), Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society, London, Special Publications, v. 233 , p. 43-58.*

Sirrine G.K. (1956). Geology of the Springerville-St Johns area, Apache County, Arizona. *University of Texas, Austin, unpublished PhD dissertation, 248 p.*

Smith S.P. (1985). Noble gas solubility in water at high temperature. *EOS, Trans Am. Geophys. Union, p. 66-397.*

Smith S. P. and J. H. Reynolds (1981). Excess ^{129}Xe In a Terrestrial Sample as Measured in a Pristine System. *Earth and Planetary Science Letters, v. 54 , n. 2 , p. 236-238.*

Sommer, S.E. (1972). Cathodoluminescence of carbonates, 2. Geological applications. *Chemical Geology., v. 9, p. 275-284.*

Sourdillon J.M. (1960). Test of use of titanium as getter. *Vacuum, v. 10 , p. 166-169.*

Spötl C. and D. Mattey (2006). Stable isotope microsampling of speleothems for paleoenvironmental studies: A comparison of microdrill, micromill and laser ablaion techniques. *Chemical Geology, v. 235 , p. 448-58.*

Stahl W.J. (1977). Carbon and Nitrogen Isotopes in Hydrocarbon Research and Exploration. *Chemical Geology, v. 20, p. 121-149.*

Stalker L., Boreham C. and E. Perkins (2006). The Role of Chemical Tracers in the Monitoring and Verification of Carbon Storage. *AAPG, Perth, Australia. Poster.*

Staudacher T. and C.J. Allègre (1993). The cosmic ray produced $^{3}He/^{21}Ne$ ratio in ultramafic rocks. *Geophysical Research Letters, v. 20, n°11, p. 1075-1078.*

Staudacher T. and C.J. Allegre (1991). Cosmogenic neon in ultramafic nodules from Asia and in quartzite from Antarctica. *Earth Planet. Sci. Lett.,v.106 , p. 87-102.*

Staudacher T., Sarda P., Richardson S.H., Allègre C.J., Sagna I. and L.V. Dimtriev (1989). Noble gases in basalt glasses from a Mid-Atlantic Ridge topographic high at 14°N : geodynamic consequences. *Earth and Planetary Science Letters, v. 96, p. 119-133.*

Staudacher T. (1987). Upper Mantle Origin For Harding County Well Gases. *Nature, v. 325, n. 6105, p. 605-607.*

Stauffer (1996). Invisible CO_2 Gas Killing Trees at Mammoth Mountain, California. *U.S. Geological Survey Fact Sheet, p. 172-196.*

Steiger R. and E. Jäger (1977). Subcommission geochronology: convention on the use of decay constants in geo-and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters, v. 36 , p. 359-362.*

Stevens S. H., Fox C.E., White T. and Melzer S. (2004) Natural CO_2 analogs for Carbon Sequestration. *Midterm Report for USDOE.*

Stevens S.H., Fox C.E., Melzer L.S. (2001a). McElmo Dome and St. John's natural CO_2 deposits: Analogues for geologic sequestration. *GHGT5, Victoria, Australia.*

Stevens S.H., Pearce J.M. and A.A.J. Rigg (2001b). Natural analogues for geologic storage of CO_2: An integrated global research program. *First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, D.C..*

Stevens S. H. and J.J. Gale (2000). Geologic CO_2 Sequestration. *Oil and Gas Journal, 98, May 15, p. 40-44.*

Stout V.L. and M.D. Gibbons (1955). Gettering of gas by titanium. *J. Appl. Phys, v. 26 , n. 12, p. 1488-1492.*

Sturchio N.C.; Pierce K.L., Murrell M.T.and M.L. Sorey (1994). Uranium-series ages of travertines and timing of the last glaciation in northern Yellowstone area, Wyoming Montana, USA. *Quat. Res, v. 41 , p. 265-277.*

Stute M. *et al.* (1995). Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the Last Glacial Maximum. *Science, v. 269 , p. 379-383.*

Szatmari P. (1989). Petroleum Formation by Fisher-Tropsch Synthesis in Plate Tectonics. *AAPG Bulletin, v. 73 ,p. 989-998.*

Takabashi T., Goldberg D. and J.C. Mutter (2000). Secure long-term sequestration of CO_2 in deep saline aquifers associated with oceanic and continental basaltic rocks. *SRI International Symposium, "Deep sea & CO2", Mitaka.*

Tait J. (1997). Integrated process for Coalbed brine and Methane Disposal. *Proceedings of the Natural Gas Conference, Emerging Technologies for the Natural Gas Industry.*

Tedesco D. and P. Scarsi (1999). Chemical (He, H_2, CH_4, Ne, Ar, N_2) and isotopic (He, Ne, Ar, C)variations at the Solfatara crater (southern Italy): mixing of different sources in relation

to seismic activity. *Earth Planet. Sci. Lett.,v. 171 , p. 465-480.*

Tedesco D. (1994). Chemical and isotopic gas emissions at Campi Flegrei: Evidence for an aborted period of unrest. *J. Geophys. Res., v. 99 , n. 15 , p. 623-631.*

Tocqué E., Benoit Y., Parlouar D., Jeandel E., Battani A., Deville E. and Faure J.L. (2007). ANR Géocarbone Monitoring : rapport final sur le monitoring géochimique du stockage de CO_2.

Tolstikhin I.N. (1975). Helium isotopes in the Earth's interior and in the atmosphere : a degassing model of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 26 , p. 88-96.*

Torgersen T., Kennedy B. and M. van Soest (2004). Diffusive separation of noble gases and noble gas abundance patterns in sedimentary rocks. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 226 , n. 3–4, p. 477–489.*

Torgersen T. and B. M. Kennedy (1999). Air-Xe enrichments in Elk Hills oil field gases: role of water in migration and storage. *Earth and Planetary Science Letters, v. 167 , I. 3-4, p. 239-253.*

Torgersen T. (1993). Defining the role of magmatism in extensional tectonics –helium 3 fluxes in extensional basin. *Journal of Geophysical Research., v. 98 , p. 16257-16269.*

Torgersen T., Kennedy B. M., Hiyagon H., Chiou K. Y., Reynolds J. H., and W. B. Clarke (1989). Argon accumulation and the crustal degassing flux of ^{40}Ar in the Great Artesian Basin, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett., v. 92 , p. 43–56.*

Toth J. (1980). Cross formational gravity flow of groundwater: a mechanism of the transport and accumulation of petroleum. *In: W.H. Roberts III and R.J. Cordell, Editors, Problems of Petroleum Migration, American Association of Petroleum Geologist Memoir, n. 10 , p. 121–169.*

Toth J. (1979). Cross-Formational Gravity-Flow of Groundwater : a mechanism of the Transport and accumulation of Petroleum (The generalized hydraulic theory of Petroleum Migration). *American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, n°10. Problems of petroleum migration, Roberts, III.W.H., Cordell, J.R. (eds.), p. 121-165.*

Trieloff M., Kunz J., Clague D., Harrison D. and C.J. Allègre (2000). The nature of pristine noble gases in mantle plumes. *Science, v. 288 , p. 1036-1038.*

Trumbore S. (2000). Age of soil organic matter and soil respiration: radiocarbon constraints on belowground dynamics. *Ecological Applications, v. 10 , p. 399–411.*

Turi B. (1986). Stable isotope geochemistry of travertines. *In: Fritz P. and J.Ch. Fontes (eds.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, v. 2, Elsevier, Amsterdam, p. 207–238.*

Usdowski E. , Hoefs J. and G. Menschel (1979). Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring—a model of chemical variations with

inorganic $CaCO_3$ precipitation. *Earth and Planetary Science Letters.*

Valbracht P., Staudacher T., Malahoff A and C.J. Allègre (1997). Noble gas systematics of deep rift zones glasses from Loihi seamount, Hawaii. *Earth and Planetary Science Letters, v. 150 , p. 399-411.*

Valero-Garcés B.L., Arenas C. and A. Delgado-Huertas (2001). Depositional environments of Quaternary lacustrine travertines and stromatolites from high-altitude Andean lakes, northwestern Argentina. *Canadian Journal of Earth Sciences, v. 38, n. 8, p. 1263-1283.*

Varekamp J.C., Kreulen R., Poorter R.P.E. and M.J. Vangergen (1992). Carbon-Sources in Arc Volcanism, with Implications for the Carbon-Cycle. *Terra Nova, v. 4 , p. 363-73.*

Veizer I.R. and J. Land (n.d.). Stable Isotopes in Sedimentary Geology. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Course Notes, v. 10 , p. 1-151.*

Verchovsky A.B. and Y.A. Shukolyukov (1976). Isotopic composition of neon in the crustal rocks and the origin of the ^{21}Ne rad in natural gases. *Geochem. Intl., v. 13 , p. 95-98.*

Viles H.A. and A.S. Goudie (1990). Tufas, travertines and allied carbonate deposits. *Progress in Physical Geography, v. 14 , p. 19–41.*

Vogel J. C., Grootes P. M. and W.G. Mook (1970). Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Physik, v. 230, p. 225-238.*

Voltattorni N., Caramanna G., Cinti D., Galli G., Pizzino L. and F. Quattrocchi (2006). Study of CO_2 natural emissions in different Italian geological scenarios: refinement of natural hazard and risk assessment. *Advances in Geological Storage of Carbon Dioxide, Lombardi S., Altunina K.L. and S.E. Beaubien (eds.), NATO Science Series, Springer Publishing, Berlin, v. 65 , p. 175-190.*

Von Weizsäcker C.F. (1937). †ber die Mšglochkeit eines dualen §- Zerfalls von Kalium. *Phys. Zeitschr., v. 38, p. 623-624.*

Wang X., Li C., Chen J., Xia X., Guo Z. and X. Hongsen (1997). On Abiogenic Natural Gas. *Chinese Science Bulletin, v. 42 , n. 16, p. 1327-1337.*

Wattine A. (2004). Evolution d'un environnement carbonaté lacustre à bioconstructions en Limagne bourbonnaise Oligo-miocene (massif central, France). *Thèse Université Paris 6.*

Welles J.M., Demetriades-Shah T.H. and D.K. McDermitt (2001). Considerations for measuring ground CO_2 effluxes with chambers. *Chemical Geology, v. 177 , n. 1 , p. 3-13.*

Werner C., Brantley S. (2003). CO2 emissions from the Yellowstone volcanic system. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 4 , n. 7.*

Wetherill G.W. (1954). Variations in the isotopic abundances of neon and argon extracted from radioactive minerals. *Phys. Rev., v. 96 , p.679-683.*

White D. (2005). Theme 2: Prediction, Monitoring and Verification of CO_2

Movements. *In IEA GHG Weyburn CO_2 Monitoring and Storage, Project Summary Report 2000-2004, M. Wilson and M. Monea (eds.), Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), Volume III, p. 73–148.*

White S.P., Allis R.G., Moore J., Chidsey T., Morgan C., Gwynn W., Adams M. (2005). Simulation of reactive transport of injected CO_2 on the Colorado Plateau, Utah, USA. *Chemical Geology, v. 217 , p. 387–405.*

White C.M., Straziser B.R., Granite E.J., Hoffman J.S. and H.W. Pennline (2003). Separation and capture of CO_2 from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association, v. 53, p. 645-715.*

Whiticar M.J., Faber E., Schoell M. (1986). Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. Acetate fermentation – Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta, v. 50 , p. 693-709.*

Wieler R. (2002). Noble gases in the solar system. *In: Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry, v. 47, p. 21-70.*

Wieler R. (1994). Q-gases as "local" primordial noble gas component in primitive meteorites. *In: "Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry", Matsuda J. Editor, Terra Scientific Publishing, Tokyo, p. 31-41.*

Wilkinson M., Gilfillan S.M.V., Haszeldine R. S. and C.J. Ballentine (2008 in press). Plumbing the depths - testing natural tracers of subsurface CO_2 origin and leakage, Utah, USA. *AAPG Special Publication on CO_2 sequestration, Grosse, M. (eds.).*

Wilson M. and M. Monea (2005). IEA GHG Weyburn Monitoring and Storage Project, Summary Report, 2000-2004. Petroleum Technology Research Center, Regina SK, Canada. *In Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7), v. 3 , Vancouver, Canada.*

Wilson J. T. (1973). Mantle plumes and plate motions. *Tectonophysics, v. 19 , n. 2 , p. 149-164.*

Winthaegen P., Arts R. and B. Schroot (2005). Monitoring Subsurface CO_2 Storage. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, v. 60 , n. 3 , p. 573-582.*

Worden R.H. and P.C. Smalley (1996). H2S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation Abu Dhabi. *Chemical Geology, v. 133 , p. 157–171.*

Wycherley H., Fleet A. and H. Shaw (1999). Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology, v. 16 , p. 489–494.*

Yatsevich I., Honda M. (1997). Production of nucleogenic neon in the Earth from natural radioactive decay. *Journ. Of Geophys. Resarch., v. 102 , p. 10291-10298.*

Yoshimura K. Liu ., Cao J., Yuan D., Inokura Y. and M. Noto (2004). Deep

source CO_2 in natural waters and its role in extensive tufa deposition in the Huanglong Ravines, Sichuan, China. *Chemical Geology, v. 205 , I. 1-2 , p. 141-153.*

Zartman R.E., Wasserburg G.J. and J.H. Reynolds (1961). Helium, Argon and Carbon in some Natural Gases. *Journ. of Geophys. Resarch, v. 66 , p. 277-306.*

Zhang T. and B.M. Krooss (2001). Experimental investigation on the carbon isotope fractionation of methane during gas migration by diffusion through sedimentary rocks at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, n. 1, p. 2723-2742.*

Zhou Z., Ballentine C. J., Kipfer R., Schoell M. and S. Thibodeaux (2005). Noble gas tracing of groundwater/coalbed methane interaction in the San Juan Basin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 69 , n. 23, p. 5413-5428.*

ANNEXE :

METHODES ANALYTIQUES

I) Échantillonnage des fluides gazeux

1) Les préleveurs

A. Préleveurs en inox

Les préleveurs choisis pour les analyses gaz rares sont des ampoules et des tubes en acier inoxydable Swagelok© munis de deux ou trois vannes ***(Figure A.1)***.
Les tubes fermés par deux vannes, utilisés pour les prélèvements sur évents naturels, ont une contenance de 20cc. Les tubes fermés par trois vannes, utilisés pour les prélèvements sur les puits, ont une contenance de 30cc ***(Figure A.1)***.
Les vannes permettent une ouverture et une fermeture aisée des tubes et la possibilité de faire plusieurs analyses sur un même échantillon.
Un système de vissage en "tout ou rien" garantit toute ouverture inopinée de l'échantillon au cours de son transport et de son stockage avant l'étape analytique. Un bouchon en inox prévient également toute fuite du gaz à l'extérieur du préleveur.

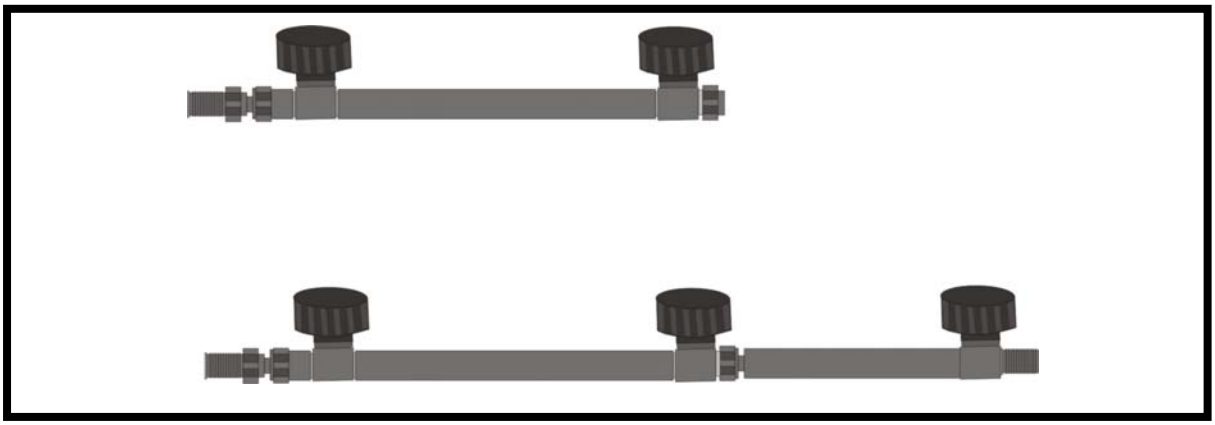


Figure A.1 : *Tubes en acier inoxydable Swagelok©, fermés par deux ou trois vannes, utilisés pour l'échantillonnage et l'analyse des gaz rares dans les gaz naturels.*

B. Vacutainers

Des vacutainers©, similaires à des tubes d'échantillonnage de fluides physiologiques sont utilisés comme préleveurs pour les analyses en GC-C-IRMS, qui nous permettent d'obtenir les compositions isotopiques et concentrations des différentes espèces carbonées.
Un vide secondaire ***(Table A.1)*** doit être réalisé préalablement à l'échantillonnage pour garantir un remplissage optimal des préleveurs, exempts de ce fait de toute contribution atmosphérique.

2) Échantillonnage de gaz sur des puits en exploitation

L'étude des gisements naturels de CO_2 exploités et du stockage de gaz naturel implique un échantillonnage des fluides présents dans le réservoir.

Dans une première étape, le tube en inox (3 vannes) qui doit contenir le gaz à échantillonner, est connecté à la tête de puits ***(Figure A.2)***.
Afin de limiter les risques de contamination atmosphérique, le gaz est drainé le long du flexible et du tube de connexion pendant un temps suffisamment long (5 minutes) pour que le gaz prélevé soit représentatif du fluide de fond et pour chasser l'air du tube.
En tête de puits, la pression du gaz correspond à une pression *in situ* dans le réservoir, cette dernière doit donc être diminuée pour ne pas endommager le système analytique sur lequel l'échantillon sera connecté. Un système de double détente a donc été conçu pour diminuer la pression en sortie de tête de puits. La conception du système est explicitée dans Battani (1999) ***(Figure A.2)***.
Le système d'échantillonnage est constitué d'un détendeur comportant deux manomètres successifs ***(Figure A.2)*** Le premier manomètre permet la lecture de la pression de sortie en tête de puits (0-300bars). Le second manomètre permet de faire une détente du gaz si la pression du puits est trop importante, c'est-à-dire de la régler *in fine* entre 0 et 5 bars.
La pression d'échantillonnage est supérieure à la pression atmosphérique (1,5 bars au-dessus de celle-ci). Cette légère surpression évite la contamination atmosphérique de l'échantillon au cours de son stockage dans le laboratoire.

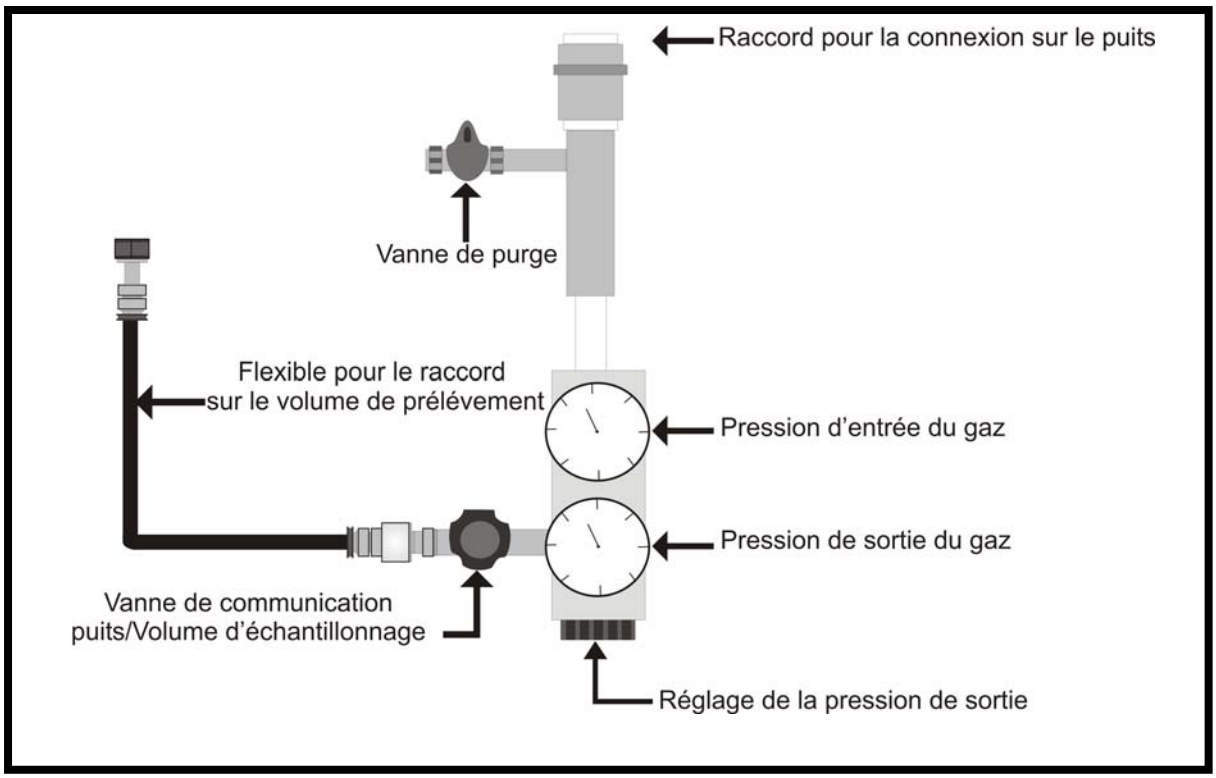


Figure A.2: *Échantillonnage de gaz à l'aide d'un double manodétendeur et de deux manomètres successifs. Modifié, d'après Battani (1999).*

Si l'utilisateur souhaite faire des analyses des espèces carbonées, il est nécessaire de disposer un vacutainer dans le flux de gaz du tube en inox, à l'aide d'une double aiguille dans laquelle on pique le préleveur ***(Figure A.3)***.
Quelques échantillons d'eau ont également été prélevés dans des tubes en inox en utilisant la même méthode d'échantillonnage.

Figure A.3: *Prélèvement de gaz de puits dans un vacutainer, à l'aide d'une double aiguille.*

3) Echantillonnage de gaz sur évents naturels

Le système d'échantillonnage utilisé pour les évents naturels (geysers, sources carbo-gazeuses) est une cloche en verre, percée à son sommet et fermée par un bouchon ***(Figure A.4)***.
Après immersion dans l'eau au niveau du point de bullage, la cloche se remplit de gaz, il est donc possible à ce stade de réaliser les prélèvements en évitant toute contamination atmosphérique par soulèvement des bords de la cloche ***(Figure A.4)***.

La typologie des prélèvements est fonction de l'analyse qui va être réalisée:

- **Pour les analyses des gaz rares**, les tubes en inox sont utilisés. Le bouchon, troué en son centre, est équipé d'un système de connexion ***(Figure A.4)***. Comme pour les prélèvements sur puits, le balayage du gaz dans le tube doit être répété pour garantir une absence de contamination atmosphérique.

- **Pour les analyses des espèces carbonées**, il est nécessaire de fermer la cloche avec un bouchon plein. Le système de double aiguille plantée dans le bouchon en caoutchouc de la cloche permet le remplissage du vacutainer, fermé par un septum.

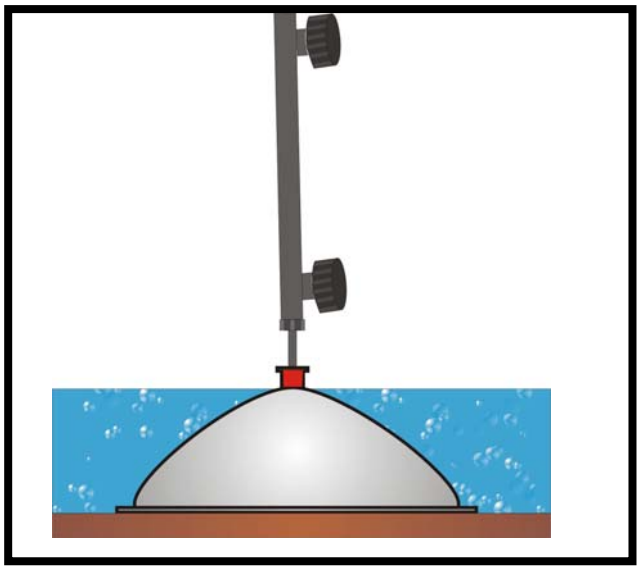


Figure A.4: *Système d'échantillonnage des évents naturels. Le gaz est prélevé à l'aide d'une cloche en verre équipée d'un système de connexion du tube en inox.*

II) Analyse des compositions isotopiques et élémentaires des gaz rares

Les analyses des concentrations et des compositions isotopiques des gaz rares ont été effectuées dans trois laboratoires, en fonction du type d'échantillons prélevés. Dans ces laboratoires, deux parties constituent l'appareillage: une ligne de purification/séparation des gaz et un spectromètre de masse.

1) Échantillons gazeux:

Les échantillons composés en majorité d'hydrocarbures ont été analysés à l'IFP, qui possède un laboratoire d'analyse dédié spécifiquement à l'analyse des gaz rares dans ce type d'échantillons.
Les échantillons constitués en quasi-totalité de CO_2 ont été analysés à l'IPGP, à la fois pour des raisons d'indisponibilité de la ligne gaz rares, voués à l'analyse d'échantillons contractuels, ou lors d'opérations de maintenance lourdes sur le spectromètre de masse de l'IFP, tel le remplacement de la pompe ionique.

2) Échantillons d'eaux

Quelques échantillons d'eaux ont été prélevés sur puits. Nous avons pu bénéficier de la construction de la ligne de purification/vaporisation des gaz rares dans l'eau à l'Université Paris Sud, sans toutefois avoir eu le temps d'analyser les échantillons prélevés.
Bien que l'aspect théorique de la préparation et de l'analyse soit sensiblement comparable dans ces différents laboratoires (purification, séparation et analyse), les protocoles expérimentaux diffèrent et seront décrits ci-après.

3) Principes généraux de la préparation des gaz

A. La ligne de purification/séparation des gaz rares

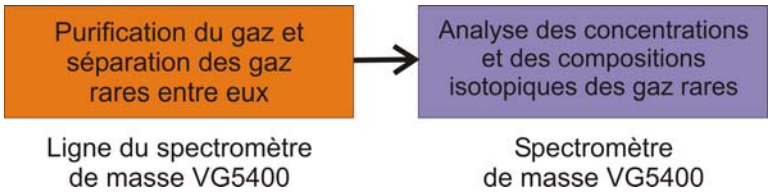
Les gaz échantillonnés sont des mélanges gazeux complexes, dont les gaz rares ne constituent qu'une très petite fraction. Les gaz majeurs sont généralement H_2O, CO_2, N_2 ou des hydrocarbures gazeux.
Pour réaliser des analyses des gaz rares (concentration et isotopie), il est nécessaire de se débarrasser de toutes les espèces réactives contenues dans le mélange initial. En effet, du fait de la faible abondance naturelle d'un grand nombre des isotopes des gaz rares dans nos échantillons, ces analyses exigent une grande sensibilité et une grande précision.

La préparation des mélanges gazeux consiste en une purification de l'échantillon initial, à l'aide de pièges, et une séparation des gaz rares entre eux, par désorption sélective.
La **purification** permet d'éviter l'endommagement du filament du spectromètre de masse et d'avoir une bonne précision analytique.
La **séparation** permet d'éviter, ou de minimiser, toute interférence des gaz rares entre eux au cours des mesures.

Pour réaliser la purification/séparation, le gaz est injecté préalablement dans un ensemble de volumes en inox ou en verre, généralement tubulaires, individualisés par un ensemble de vannes à étanchéité totale. Cet ensemble est communément appelé «ligne gaz rares» et fonctionne sous ultra-vide (10^{-8}-10^{-10} mbar).

A l'IPGP, nous avons pu bénéficier de la construction de la ligne Garodiox de Stéphane Lafortune (Lafortune, 2007), qui permet également l'analyse des gaz rares dissous dans l'eau. Deux lignes ont été successivement utilisées dans ce laboratoire: la ligne en inox Garodiox, et la ligne en verre du spectromètre de masse ARESIBO II.

A l'IFP, nous avons réalisé les étapes de purification et de séparation sur la ligne existante, associée au spectromètre de masse VG5400.



B. La purification des mélanges gazeux

i. Les fours à mousse de titane

Pour piéger les espèces autres que les gaz rares, le principe est d'exploiter la réactivité chimique des autres espèces. Il ne faut pas introduire et analyser dans le spectromètre de masse des espèces chimiques oxydées, qui endommageraient le filament (Sarda, 1991).
Des molécules telles que N_2, CO_2, H_2 et les gaz hydrocarbures réagiront avec le titane, qui présente une forte affinité pour ces composés réactifs, pour former des composés covalents (Stout et Gibbons, 1955; Sourdillon, 1960).
Les fours à mousse de titane, équipés d'une résistance chauffante, sont généralement des cylindres en *Inconel 600*©*, plus résistant aux fortes températures que l'inox normal.
Ils sont généralement placés en amont des lignes de purification des gaz rares, afin de disposer en fin de ligne du mélange gazeux le plus purifié possible.
Les pièges sont chauffés à 800°C lors de la purification des gaz et de l'étuvage. Après utilisation, ils sont dégazés à 800°C et mis en pompage sur une pompe turbo-moléculaire.
A chaud, O_2, N_2, CO_2, CO seront piégés (reactions ***(A.1)*** à ***(A.4)*** (Dewonck, 2000)).

$$Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$$
(A.1)
$$2Ti + N_2 \rightarrow 2TiN$$
(A.2)
$$2Ti + CO_2 \rightarrow TiO_2 + TiC$$
(A.3)
$$2Ti + CO \rightarrow TiO + TiC$$
(A.4)

* L'inconel est un super-alliage contenant principalement du nickel, mais aussi plusieurs métaux comme le chrome, le magnésium, le fer et le titane. Il est extrêmement résistant à la corrosion et résiste à des températures de plus de 800°C.

Une fois le four refroidi à température ambiante, l'eau et, dans une moindre mesure, l'hydrogène, sont également adsorbés par la mousse de titane (réactions ***(A.5)*** et ***(A.6)***).

$$Ti+H_2 \rightarrow TiH_2$$
(A.5)
$$3Ti+H_2O \rightarrow 2TiH_2+TiO$$
(A.6)

ii. Les pièges à Hydrogène: les SAES GETTER©

Afin de finaliser la purification, il est nécessaire de se débarrasser complètement de l'hydrogène, issu des molécules d'eau ou des hydrocarbures craqués sur les fours à mousse de titane à 800°C. Pour ce faire, des pièges nommés communément SAES GETTER©, du nom de leur fabricant, sont utilisés.

Ils sont non évaporables et sont composés d'un alliage métallique à structure poreuse, offrant une très grande capacité d'adsorption des gaz sur toute la surface.
Les gaz sont piégés en fonction de leurs affinités pour l'alliage, par chimisorption ou physisorption, et de la température. Ils constituent de véritables pompes, avec une pression limite de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-11} mbar.
Pour le VG5400 de l'IFP, l'alliage métallique est constitué de zirconium et d'aluminium.
Dans le cas de l'hydrogène; il se crée des liaisons de type Van der Waals, beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes, par un phénomène de physisorption réversible. Ce piégeage se fait à température ambiante.

C. La séparation des gaz rares par cryogénie

Après la purification, il devient dès lors nécessaire de séparer les gaz rares entre eux, afin d'obtenir in fine une pression partielle maximum du gaz rare à analyser pour une pression totale minimum du gaz initial en entrée du spectromètre de masse et éviter les interférences entre les pics des différentes masses des gaz rares.
La séparation des gaz rares entre eux est également nécessaire pour optimiser les temps d'analyses (il est impossible d'analyser les 22 masses successivement).
Pour réaliser cette étape, deux types de pièges cryogéniques peuvent être utilisés:

- des pièges à charbon actif, refroidis à la température de l'azote liquide

- un autre piège à charbon actif appelé tête froide, refroidi à l'hélium liquide, a été installé et calibré au cours de la thèse à l'IFP.

i. Adsorption gazeuse sur pièges à charbon actif

Les pièges à charbon actif consistent en un cylindre en inox ou en verre rempli de quelques grammes de charbon actif.
La température du piège est porté à –196°C, température de l'azote liquide. Les gaz dont le point d'ébullition est supérieur à celui de l'azote liquide seront piégés, c'est-à-dire l'argon (-185,86 °C à 1atm), le krypton (-153,35 °C) et le xénon (-108,10 °C), et également le CO_2.
Il fine, il est ainsi possible de séparer les gaz rares en deux fractions: la fraction de gaz rares légers (He/Ne) et la fraction de gaz rares dits lourds (Ar, Kr, Xe). Après utilisation, le charbon actif est régénéré par pompage et chauffage à 250°C.

ii. Adsorption gazeuse sur les têtes froides

La source des spectromètres de masse doit toujours être en mesure de fonctionner à un rendement maximal, ce qui suppose d'analyser de l'hélium pur, puis du néon pur…et ainsi de suite.
Les pièges cryogéniques de type « tête froide » permettent de séparer ces gaz rares entre eux. Ils seront ensuite analysés séquentiellement. La séparation est basée sur le piégeage sélectif par adsorption sur des grains de charbon actif.

Le piège froid est isolé dans une enceinte sous vide primaire pour éviter les pertes par convection. Il fonctionne à l'aide d'un cryostat à hélium comprimé, qui, par détente externe, permet de refroidir la tête froide jusqu'à 10K environ. A cette température, tous les gaz rares sont piégés.
Les gaz sont ensuite relâchés successivement à des températures de désorption croissantes. Les atomes de masses molaires les plus basses sont libérées les premières. La régulation de la température des grains de charbon actif et la montée progressive en températures sont assurées par une résistance électrique, externe à la tête froide et un thermo-couple, tous deux étant associés par un système électronique.

D. Autres éléments des lignes de purification/séparation

i. Les groupes de pompage

Plusieurs groupes de pompage sont placés judicieusement à différents endroits des lignes de purification/séparation, afin d'éviter l'effet mémoire de l'échantillon introduit dans la ligne, et de pouvoir commencer la purification d'un nouvel échantillon.
Ils maintiennent la ligne sous ultra-vide, et pompent les gaz après les analyses. En effet, du fait de la faible concentration des gaz rares par rapport à l'air, un ultra-vide dans la ligne et le spectromètre de masse est indispensable et doit être constamment maintenu.
Les différentes gammes de vide sont données ***Table A.1:***

Vide primaire	Le vide élevé (vide secondaire)	L'ultravide
de 1 à 1.10^{-3} mbar	de 1.10^{-3} à 1.10^{-7} mbar	de 1.10^{-7} à 1.10^{-12} mbar

Table A.1 : *Classification des degrés de vide.*

Les **pompes primaires**, généralement des pompes à palette placées en début de ligne, assurent un pompage grossier du gaz (vide primaire) ***(Table A.1)***.

Les **pompes turbo-moléculaire** assurent un vide secondaire dans la ligne ***(Table A.1)***.

Toutes deux permettent le pompage de la plus grosse partie du gaz, lors d'une remise à l'air par exemple, pour ne pas endommager les pompes ioniques. Elles participent également à la dilution de l'échantillon connecté pour obtenir des pressions conformes à injecter dans la ligne.

Dans la partie distale de la ligne, les **pompes ioniques** assurent un pompage plus efficace des gaz rares -surtout les gaz rares légers- que les pompes turbo-moléculaires, et permettent d'éviter toute pollution vers le spectromètre de masse. Elles assurent un vide de l'ordre de 10^{-9} mbar en dynamique.

ii. L'étuvage de la ligne gaz rares

Afin d'assurer l'absence d'adsorption de particules sur les parois de la ligne, l'inox est électro-poli, et la ligne gaz rares est étuvée régulièrement, à une température qui peut atteindre 250°C. Cette opération se fait généralement après le passage d'un échantillon et la nuit, à l'aide de cordons chauffants.

Ceci permet de libérer les gaz et impuretés, et dans notre cas, tout particulièrement des hydrocarbures, piégés sur les parois, et/ou dans les fours lors des analyses, évitant un effet mémoire de l'analyse précédente, et maintenant de ce fait un blanc de ligne correct.

E. La détermination des volumes

Les volumes de la ligne de l'IFP ont été calculés à la fois géométriquement et également par pesée, notamment pour prendre en compte le volume des vannes.

4) Protocole analytique de purification/séparation et analyse de l'IFP

A. La modification du protocole de purification/séparation des gaz

Deux protocoles analytiques de préparation du gaz correspondent à deux réglages de source du VG5400:

- Un réglage pour l'analyse de l'hélium et du néon (courant de trappe: 800 µA)
- Un réglage de source pour l'analyse de l'argon, du krypton et du xénon (courant de trappe: 200 µA).

Nous alternons régulièrement entre ces deux réglages en fonction du flux d'échantillons.
Ces deux procédures analytiques étaient associées à une préparation du gaz sur la ligne de purification/séparation ***(Figure A.5)***, spécifiquement à la fraction considérée.
Le protocole expérimental succinct est présenté ***Figure A.6***.

Nous avons choisi de conserver ces deux réglages, permettant d'optimiser le pouvoir d'ionisation sur les différentes fractions et donc de travailler avec des sensibilités maximales pour chaque gaz rare à analyser.
Un nouveau protocole analytique intégrant la séparation des gaz rares entre eux par piégeage sur du charbon actif, refroidi à l'hélium liquide a été mis au point dans le cadre de ce travail de thèse. La description du nouveau protocole est donnée ***Figure A.7***.

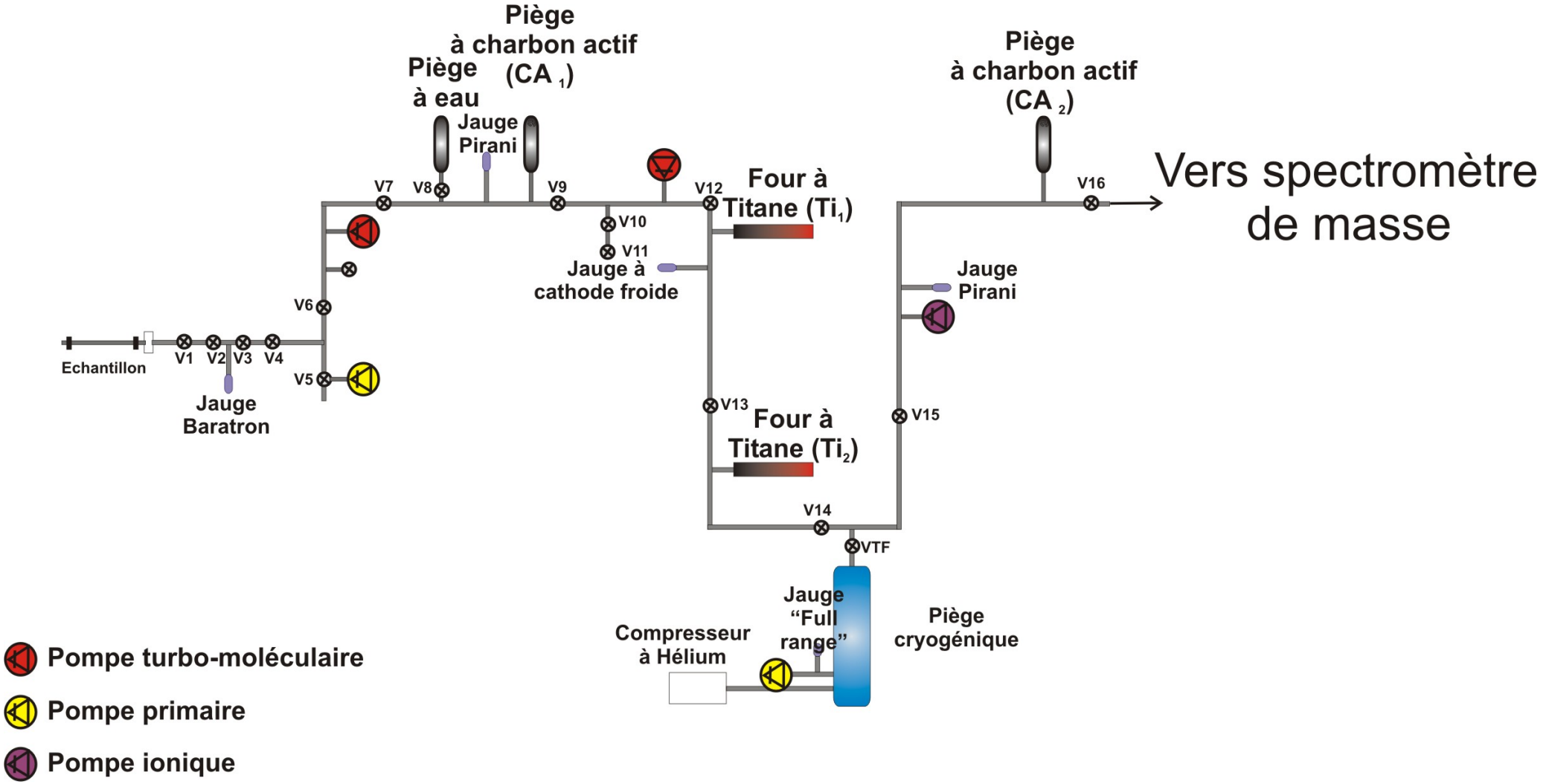


Figure A.5: *La ligne de purification/séparation des gaz de l'IFP.*

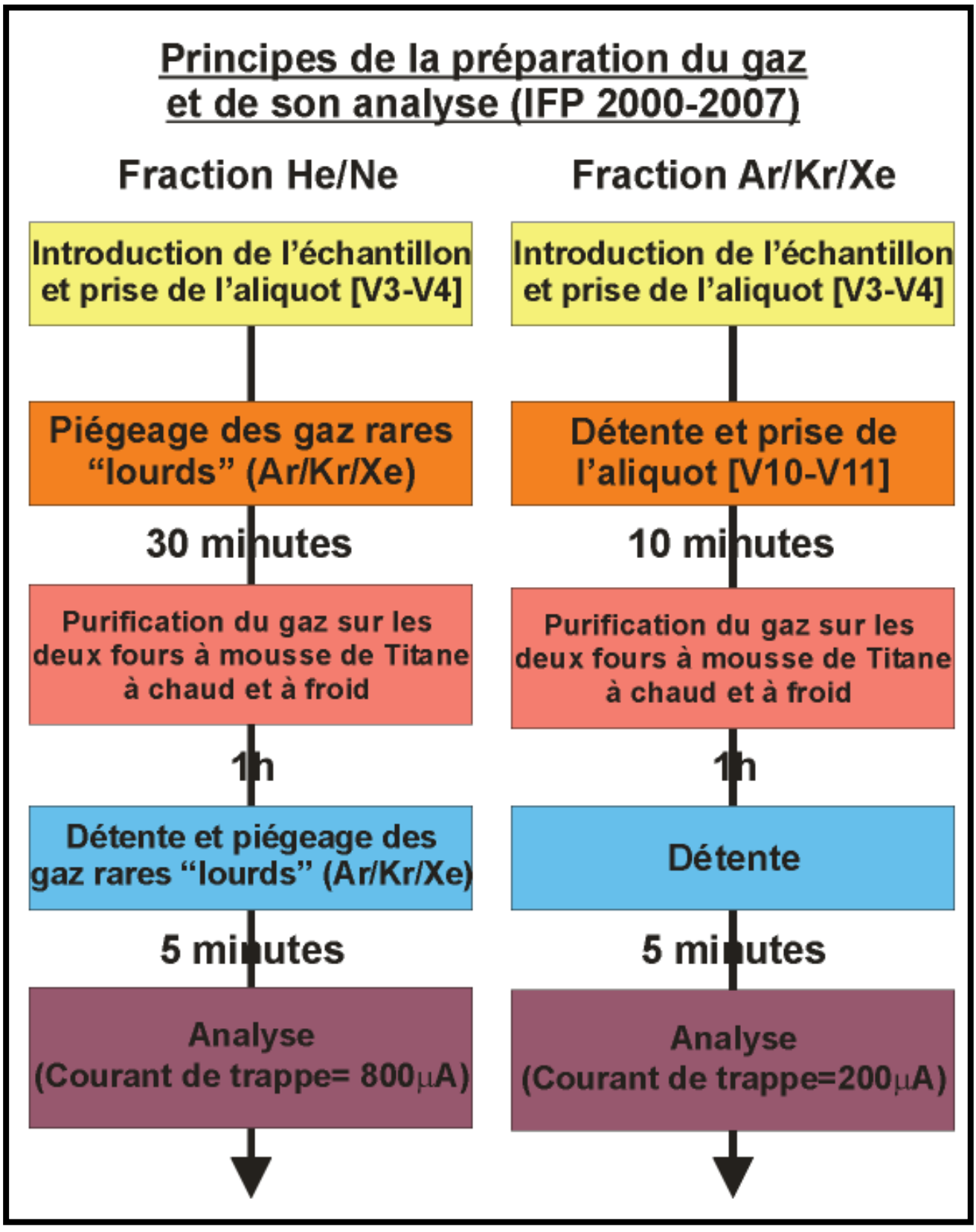


Figure A.6: *Protocole analytique de préparation du gaz sur la ligne de l'IFP (2000-2007).*

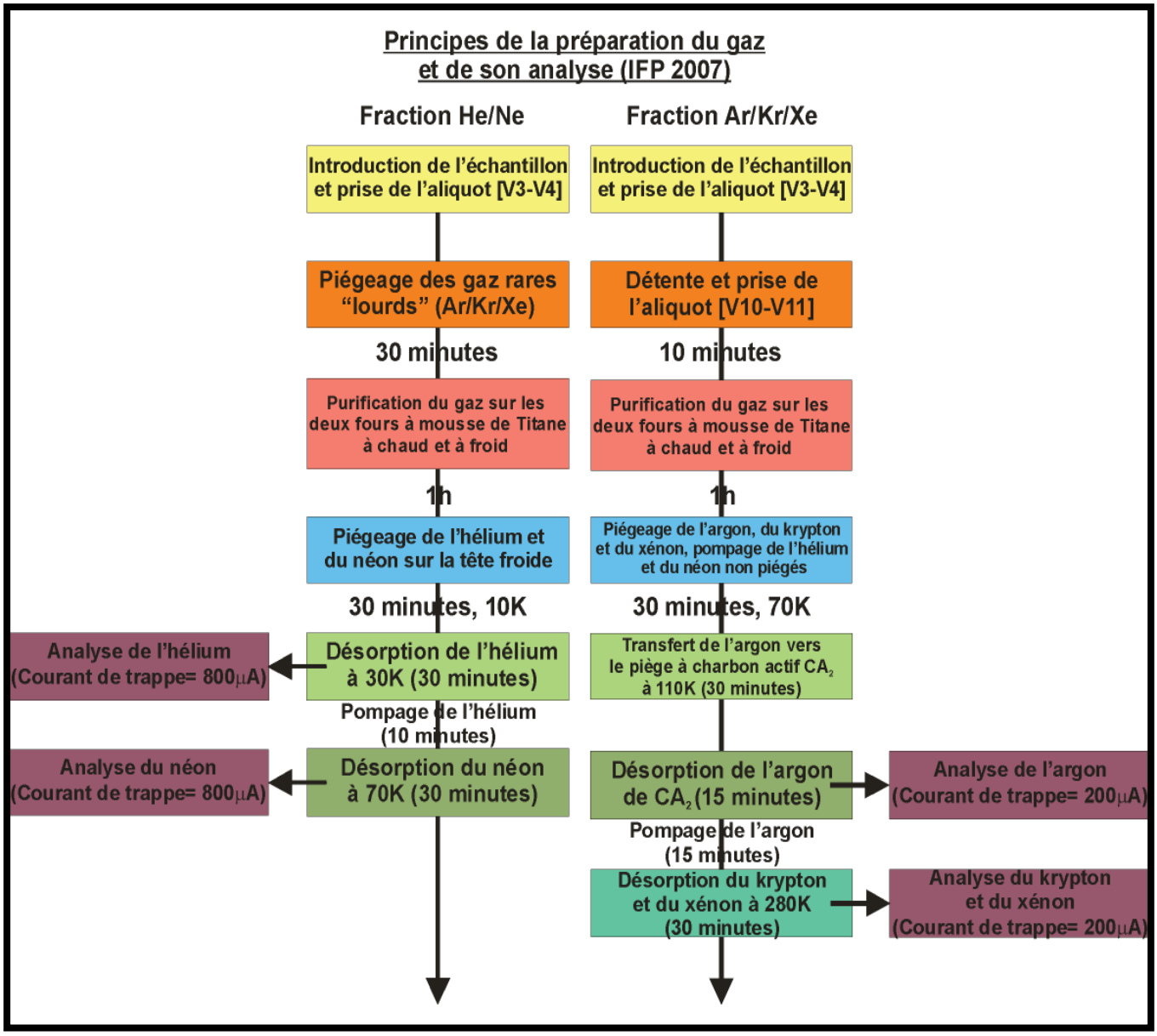


Figure A.7: *Nouveau protocole analytique de préparation du gaz sur la ligne de l'IFP (2007).*

B. Nouveau protocole de séparation des gaz rares entre eux

Au cours de la thèse, un piège cryogénique de marque ARS©, constitué d'une tête froide, d'un compresseur à hélium et d'un contrôleur de température Lakeshore© a été installé sur la ligne gaz rares.
Comme chaque appareillage est unique et spécifique dans sa conception, il a été nécessaire de calibrer le piège, afin de déterminer les températures de désorption des différents gaz rares lors de l'analyse. Le piège est régulièrement étalonné. Les courbes de désorption des différents gaz rares en fonction de la température sont présentées ***Figure A.8***.

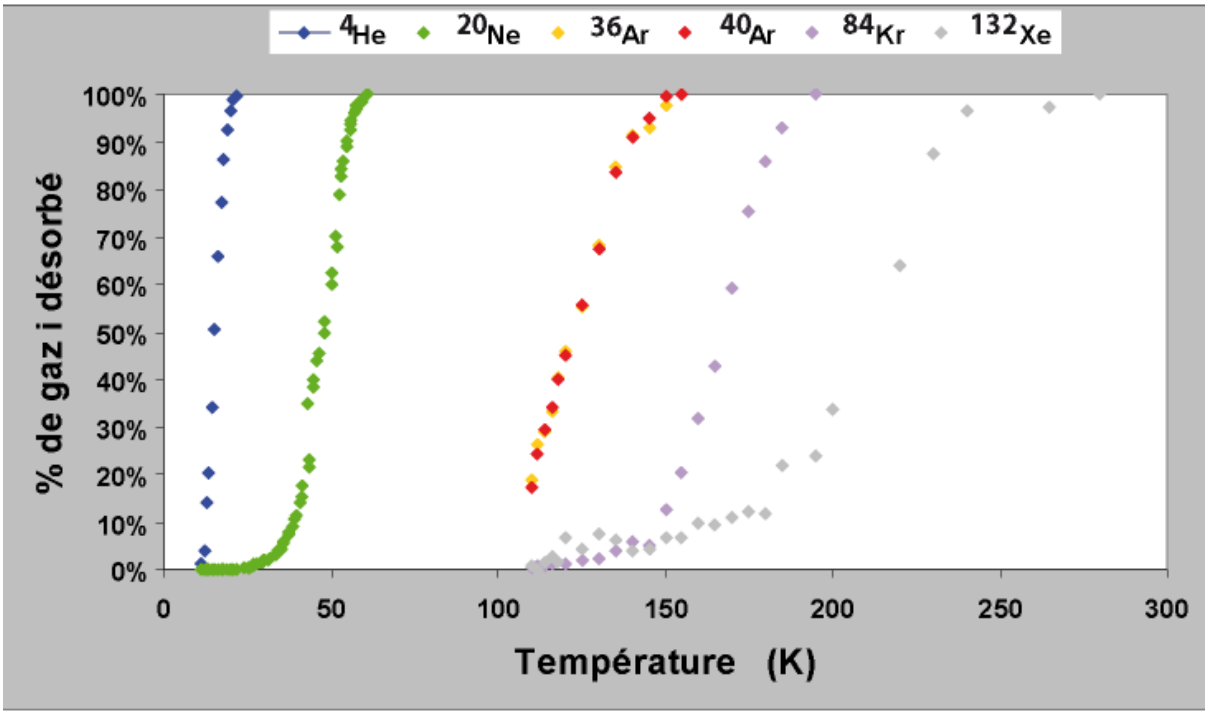


Figure A.8: *Courbes expérimentales de désorption des gaz rares.*

Les courbes de désorption de l'hélium et du néon ne se chevauchent pas ***(Figure A.8)***, il a ainsi été possible de séparer et d'analyser successivement les isotopes de l'hélium puis du néon. L'hélium, qui est piégé sur notre tête froide à une température de l'ordre de 10K, est libéré du piège froid pour analyse à une température où le néon est piégé sur les grains de charbon actif. Pour notre appareillage, la désorption de l'ensemble de l'hélium est effective à 30K ***(Figure A.7 et Figure A.8)***.
Après analyse, l'hélium est pompé de l'ensemble ligne+spectromètre de masse et le néon peut être désorbé. La température ou tout le néon est libéré des grains est de l'ordre de 70K.

L'analyse séquentielle des isotopes de l'argon et ceux du krypton et du xénon est en revanche plus délicate, car les courbes de désorption se chevauchent.
Une séparation classique par paliers de température ne peut donc être opérée. Nous avons donc effectué un transfert et une concentration de l'argon vers le piège à charbon actif CA_2 de la ligne gaz rares ***(Figure A.5)***.
Pour ce faire, la température de la tête froide est portée à la température de désorption commençante de l'argon, dans notre cas 115K ***(Figure A.8)***.
L'équilibre gaz adsorbé ⇔ gaz libre se déplace vers la droite (Sarda, 1991).

Le transfert de l'argon de la tête froide vers le piège à charbon actif CA_2 doit être suffisamment long (30 minutes) pour permettre une bonne séparation de la fraction argon par rapport à la fraction krypton/xénon.

L'argon est ensuite désorbé du piège à charbon actif et introduit vers le spectromètre de masse. Lors de son analyse, une mesure systématique de la fraction krypton/xénon est effectuée pour vérifier l'absence de désorption de ces gaz.
L'argon est ensuite pompé dans la ligne et le spectromètre de masse, afin de permettre une analyse optimisée du krypton et du xénon. Ces derniers sont totalement désorbés à 280K ***(Figure A.8)***.
De même, lors de l'analyse de la fraction krypton/xénon, l'efficacité de la séparation des deux fractions est contrôlée par mesure systématique de la fraction argon dans la fraction krypton/xénon.

Le taux de rendement du transfert de l'argon vers le piège à charbon actif a été calculé systématiquement et est considéré comme valide à partir de 60%. Généralement, les rendements ont été de l'ordre de 80%.

5) Protocole analytique de purification/séparation et analyse de l'IPGP

A. La ligne Garodiox (Lafortune, 2007)

La ligne de purification et analyse des gaz Garodiox (Lafortune, 2007) est vouée à la purification d'échantillons d'eau, d'où sont extraits les gaz rares dissous. Un système permettant l'introduction d'échantillons de gaz a donc été installé ***(n°1, Figure A.9)***

Le gaz subit deux étapes de purification: la première sur le piège Ti_1 (10 min à chaud, 10 min à froid) et la deuxième sur Ti_3 (10 min à chaud, 10 min à froid) ***(n°2 Figure A.9)***.

Il est possible de prélever successivement trois aliquots, à l'aide d'une croix équipée de trois volumes en inox calibrés de 50cc ***(n°3, Figure A.9)***.

Nous avons également utilisé le quadripôle QMS-200 ***(n°4, Figure A.9)*** pour faire une pré-analyse du gaz après ces premières étapes de purification, et donc pouvoir choisir le détecteur adapté pour l'analyse sur spectromètre de masse.

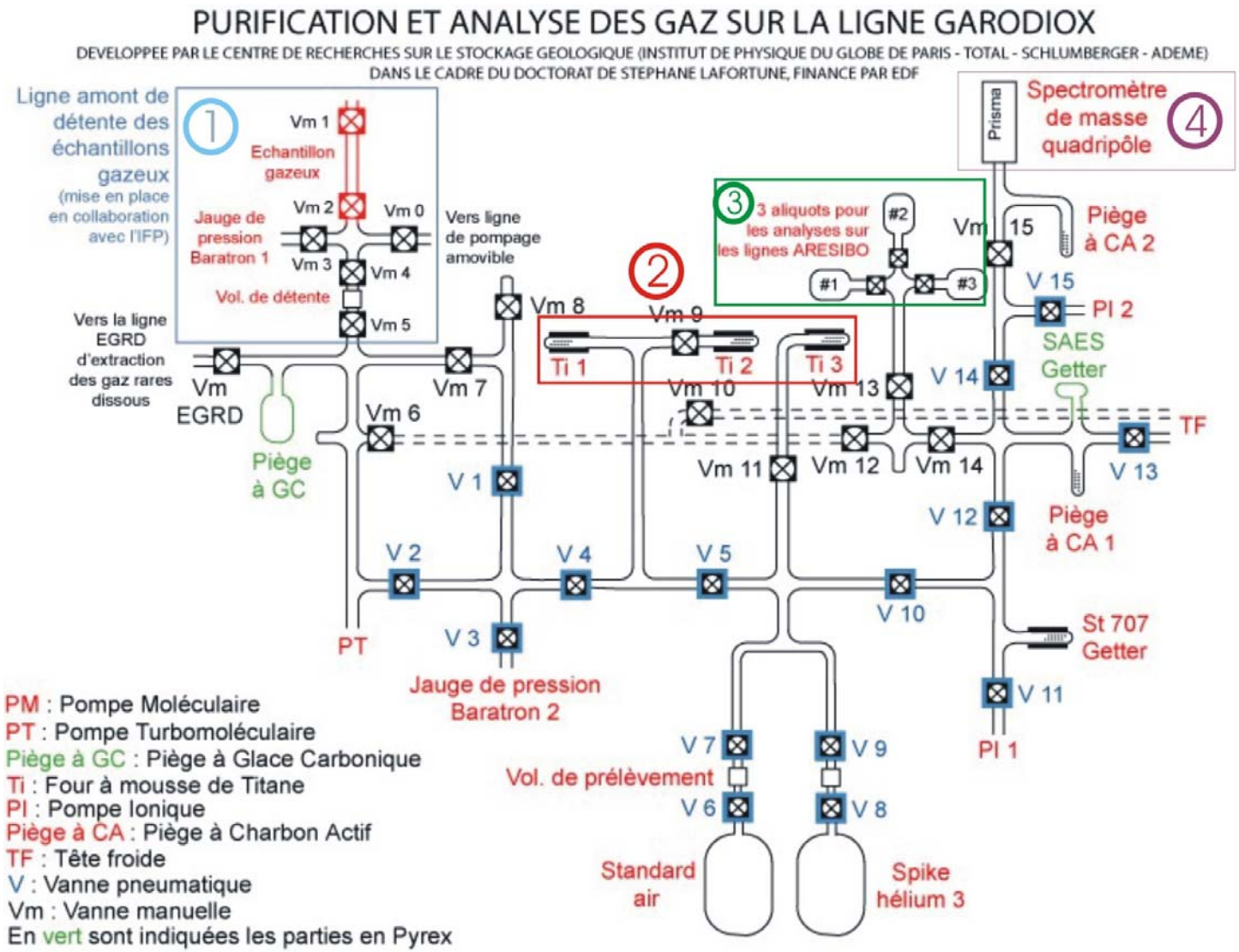


Figure A.9: *Purification et analyse des gaz sur la ligne Garodiox (Lafortune, 2007).*

B. La ligne et le spectromètre de masse ARESIBO II

Le spectromètre de masse ARESIBO II est équipé en amont d'une ligne en verre (kovar glass S747©) finalisant la purification/séparation du mélange gazeux. Les trois aliquots de gaz purifiés sur la ligne Garodiox peuvent être fixés à cette ligne ***(Figure A.10)***.

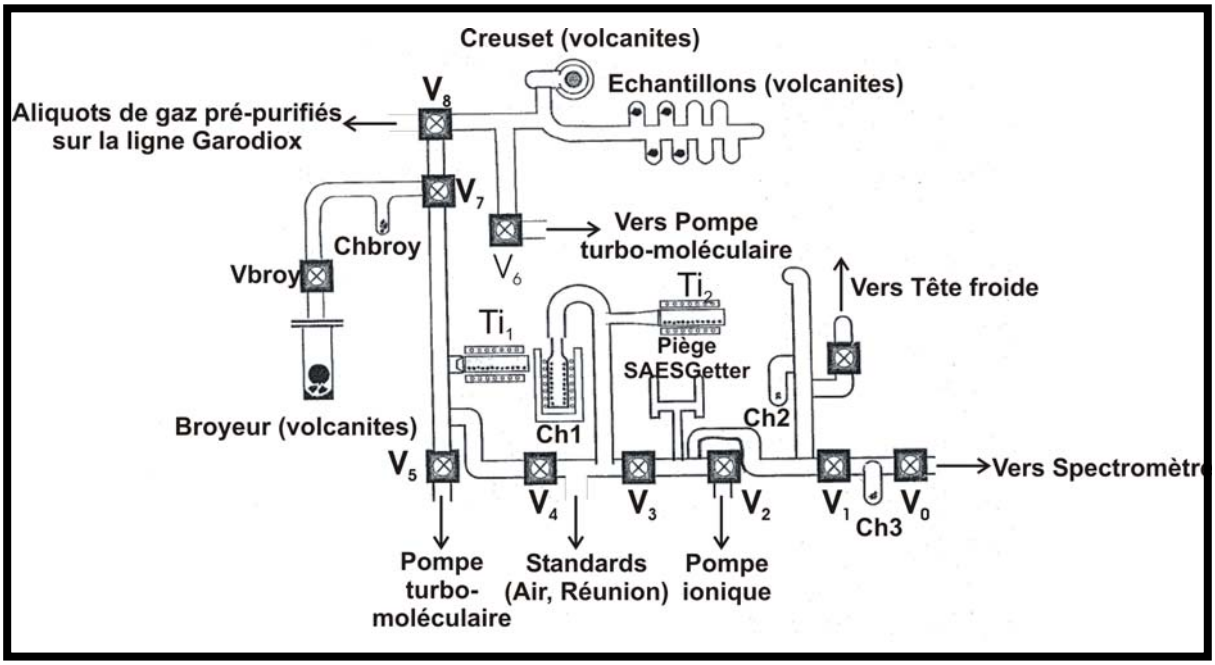


Figure A.10: *La ligne de purification du spectromètre de masse ARESIBO II.*

Une purification du gaz sur un four à titane (Ti_1) est tout d'abord opérée (10 min à chaud, 10 min à froid), dans un premier volume de purification [V_8-V_7-V_5], ce qui complète le piégeage des espèces gazeuses réactives ***(Figure A.10)***.

La finalisation de la purification est assurée par deux SAES Getters©. La purification sur ces pièges se déroule lors du transfert du gaz vers la tête froide (à 0K), pendant 15 minutes, dans le volume [V_5-V_4-V_3-V_2] ***(Figure A.10)***.

A 25°K, tous les gaz rares (néon, argon, krypton et xénon), sont adsorbés physiquement sur les grains de charbon actif, à l'exception de l'hélium, qui est la première espèce analysée.

A 70K, le néon est désorbé complètement et analysé sur le spectromètre de masse, tandis ce que l'argon, le krypton et le xénon sont encore piégés par le charbon actif. A 320K, l'argon, le krypton, et le xénon sont désorbés et analysés.

6) La ligne de vaporisation/purification des échantillons d'eaux (Université Paris Sud)

Certains échantillons d'eau ayant été prélevés, leurs analyses impliquent la vaporisation de l'eau en gaz.
Une ligne de vaporisation/purification a donc été construite tout au long de la thèse par l'équipe gaz rares de l'Université Paris Sud (Jean Marc Gbemehovi Aloumon, Philippe Sarda et Cécile Gautheron)
Cette ligne permet de préparer les échantillons, qui seront ensuite analysés sur le spectromètre de masse de l'IFP ***(Figure A.11)***.
Les échantillons d'eaux n'ont pu être analysés dans le temps imparti pour la thèse mais pourront l'être ultérieurement, du fait de la construction de cette ligne.

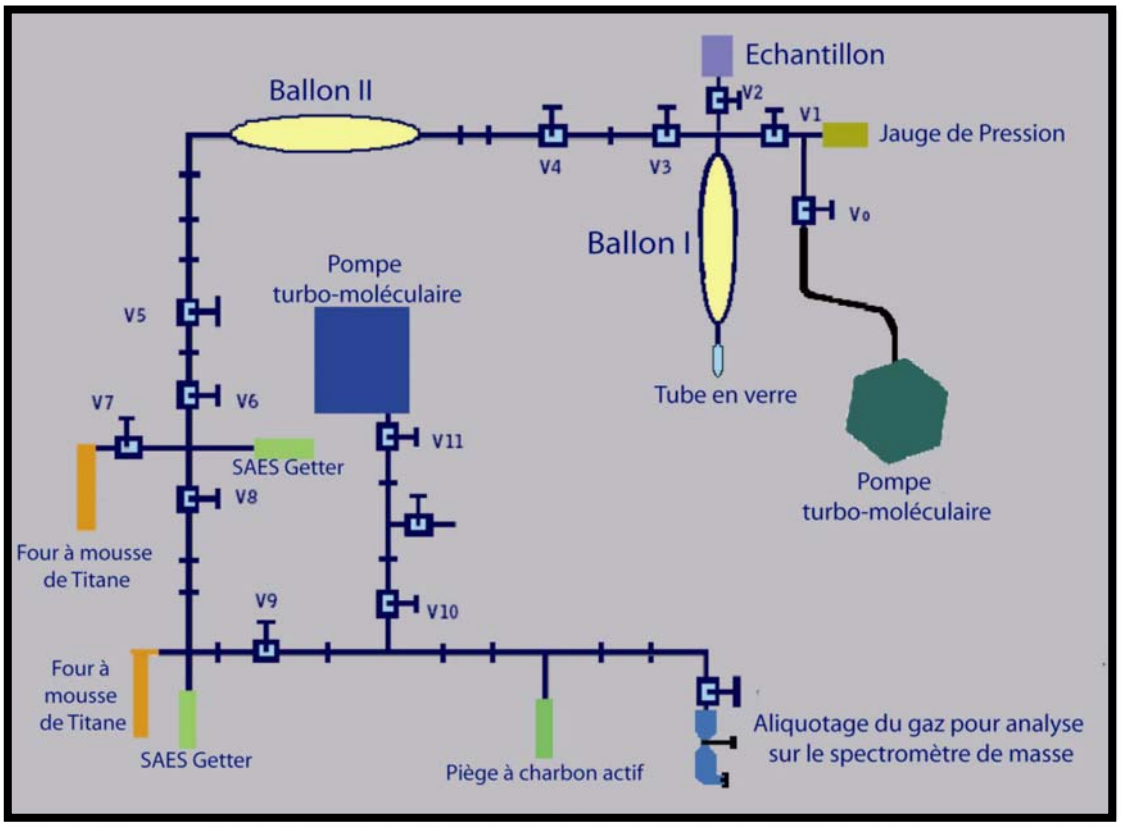


Figure A.11: *La ligne de vaporisation/purification de l'Université Paris Sud.*

Dans une première étape, l'eau est introduite dans la ligne et détendue dans le ballon I ***(Figure A.11)***. La mesure de la pression de la ligne permet de connaître le volume de gaz produit lors de la vaporisation. Le tube en verre ***(Figure A.11)*** permet de contrôler s'il subsiste ou non de l'eau liquide dans le tube en verre. Si c'est le cas, un chauffage assurera la vaporisation complète de l'échantillon.

Les étapes suivantes consistent à prélever un petit volume de gaz, qui sera purifié sur les fours à mousse de titane et les SAES Getters© de manière classique.

7) Principes généraux de l'analyse des gaz rares en spectrométrie de masse

A. Principe

Un spectromètre de masse est constitué successivement d'une **source** qui permet l'ionisation et la focalisation du gaz à analyser, d'un **analyseur** (ou de plusieurs analyseurs) pour séparer les divers ions produits suivant leurs rapports masse/charge, de **détecteurs** pour « compter » les ions produits et d'un **système informatique** d'acquisition et de traitement des données ***(Figure A.12)***.
Des groupes de pompage (pompe primaire, turbo-moléculaire et ionique) assurent l'ultra-vide dans le spectromètre de masse.

Il est à noter que la plupart des ions produits ont une charge qui correspond à la perte d'un électron, mais des ions doublement chargés peuvent également être produits.
Les analyses de la composition élémentaire et isotopique des gaz rares ont été effectuées avec le spectromètre de masse VG5400 de l'IFP pour les échantillons d'hydrocarbures prélevés sur puits ***(Figure A.13)***, et sur le spectromètre de masse ARESIBO II de l'IPG, à parois en verre, pour les échantillons de CO_2 provenant d'évents naturels ***(Figure A.14)***.

Nous décrirons plus en détail le spectromètre de masse VG5400 ***(Figure A.13)***, car c'est sur celui-ci que le plus grand nombre d'analyses de ce travail a été réalisé.

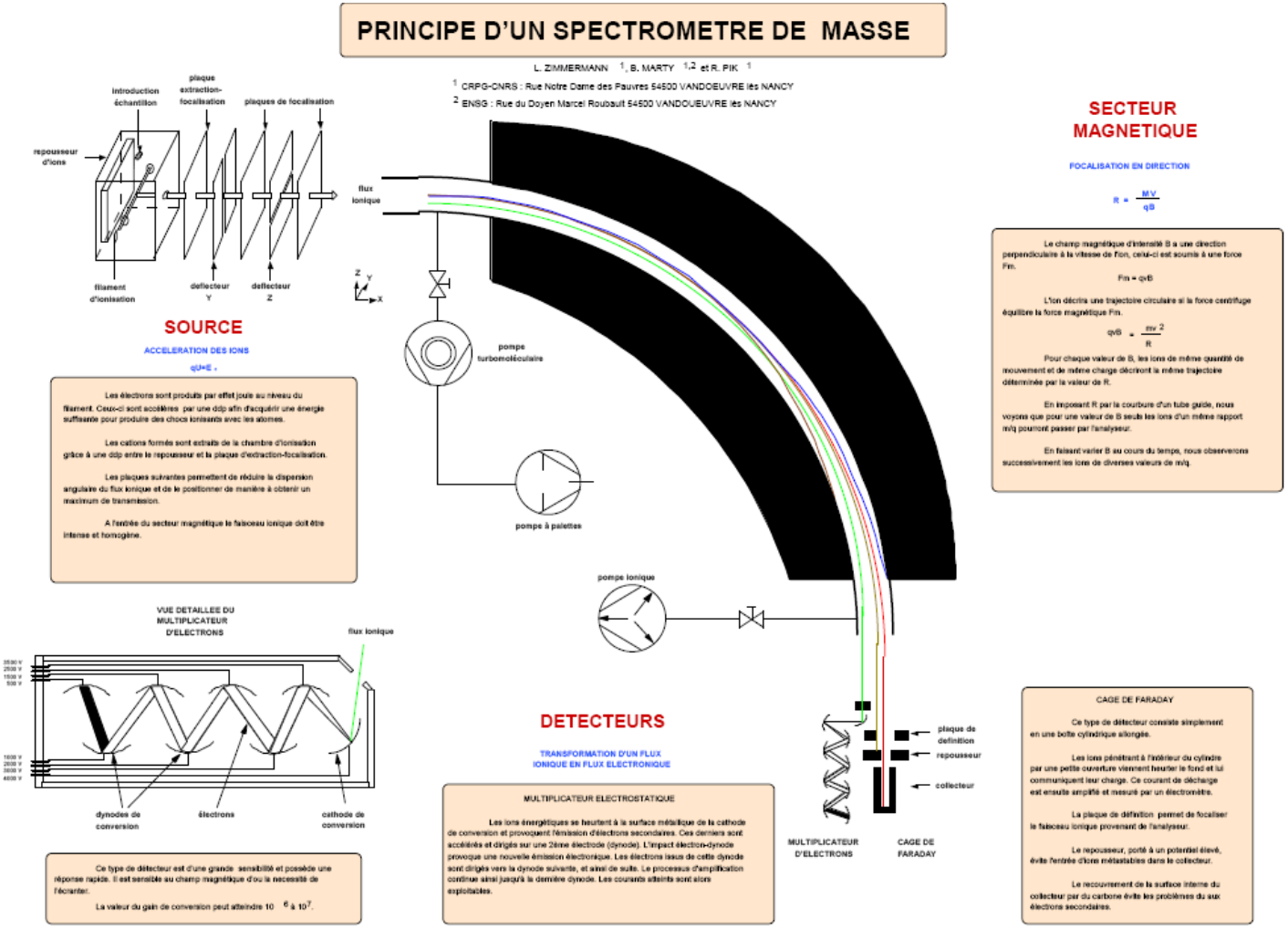


Figure A.12: *Principe d'un spectromètre de masse (Zimmermann, Marty et Pik)*

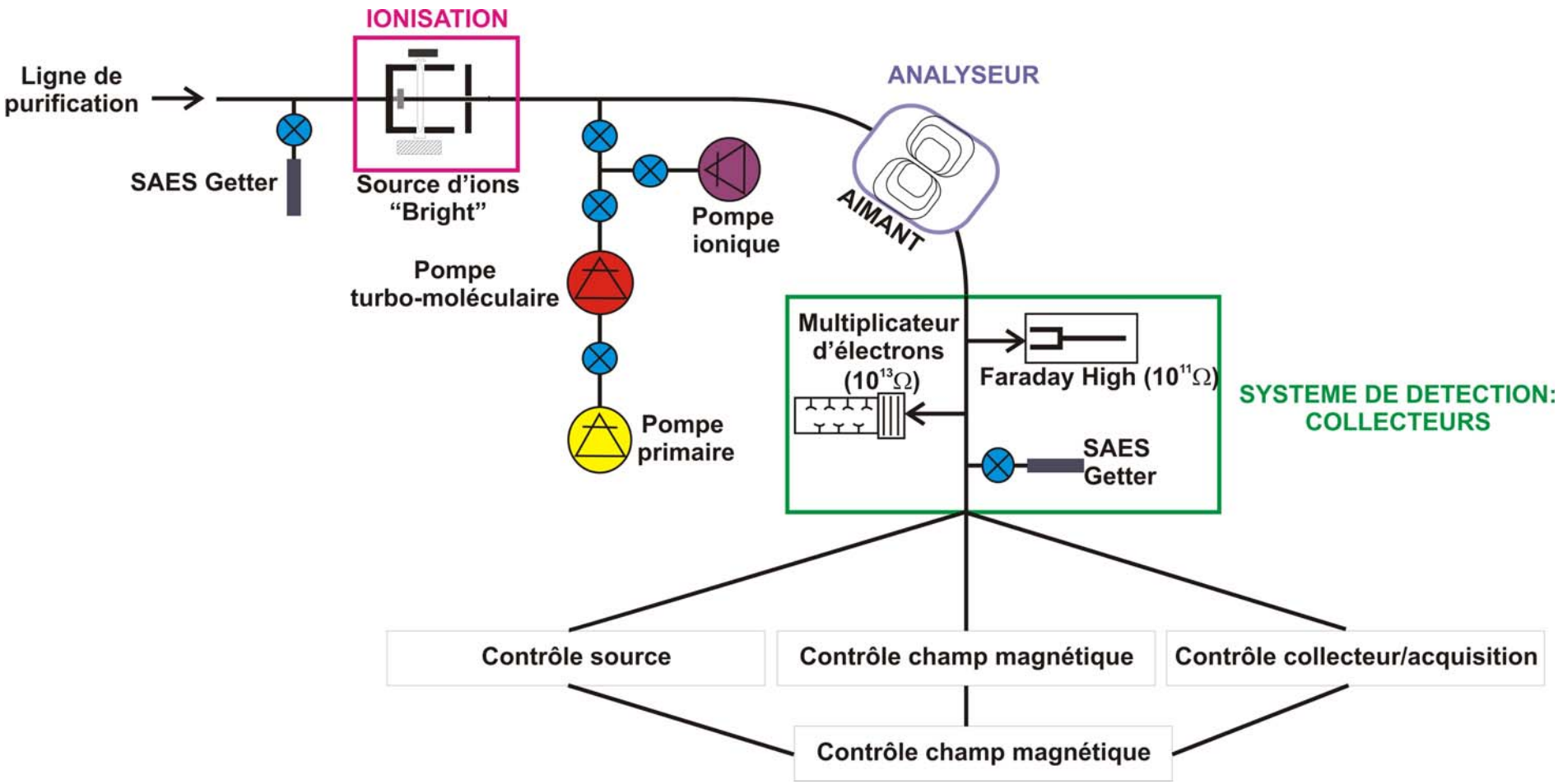


Figure A.13: *Le spectromètre de masse gaz rares VG5400 (IFP).*

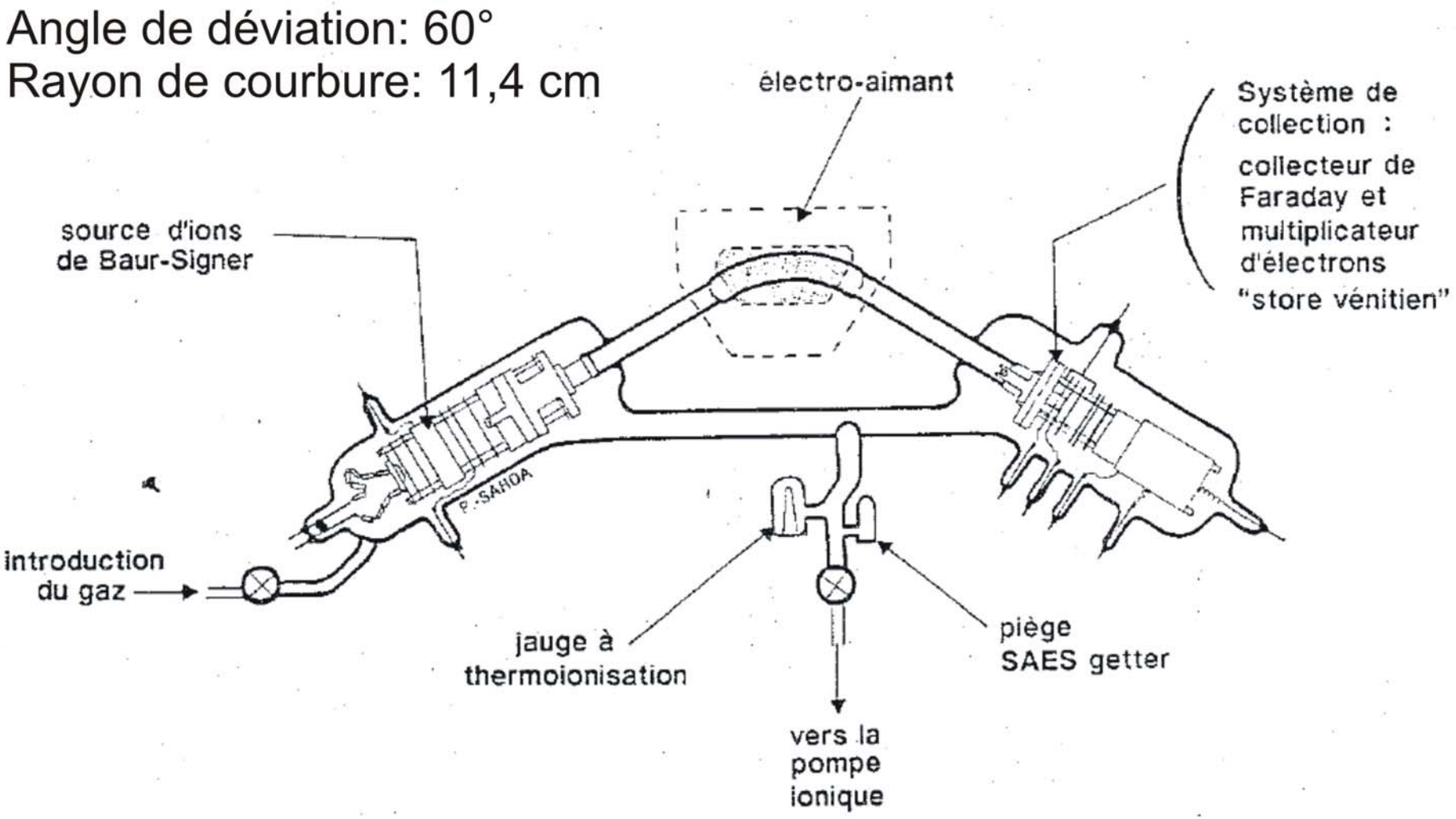


Figure A.14: *Le spectromètre de masse gaz rares ARESIBO II (IPGP).*

B. La source :

Les sources des spectromètres de masse destinées à ioniser des gaz sont généralement des sources à impact électronique de type Nier, c'est-à-dire comportant un aimant permanent dans la zone d'ionisation.
Chauffé, le filament de la source émet des électrons, qui, accélérés par une anode, vont percuter les atomes du gaz à analyser, ce qui produit des ions.

Grâce au champ magnétique de l'aimant permanent, les électrons émis par la source ont une trajectoire hélicoïdale, ce qui augmente la probabilité de collision entre les électrons et les atomes de gaz de la substance à analyser, c'est-à-dire le rendement de la source.
Le nombre d'ions produits est fonction de l'énergie des électrons. Pour la plupart des espèces, un nombre d'ions maximum est produit pour une énergie électronique de 70eV.
Ce type de source est très sensible à la pression de gaz à analyser, ce qui nécessite des calibrations précises.
A l'IFP, la source est de type Nier modifiée (Bright) et comporte un aimant permanent dans la zone d'ionisation. Elle permet d'avoir des sensibilités hautes, spécifiquement pour les analyses de l'hélium.

Sur ARESIBO II, la source est de type Baur-Signer, et ne comprend pas de champ magnétique. Elle permet ainsi de s'affranchir de la dépendance à la pression. Les paramètres géométriques de la zone d'ionisation ont été optimisés par H. Baur (1980), afin d'obtenir des rendements satisfaisants.

C. L'analyseur :

i. Généralités

Le champ magnétique de l'analyseur permet de sélectionner sur la trajectoire du spectromètre des ions ayant le même rapport m/q.
La gamme de valeurs du champ magnétique, qui peut varier de 0 à 8000 Gauss, permet l'analyse d'un large spectre de masse, et plus spécifiquement tout le spectre de masse des gaz rares, depuis l'hélium, jusqu'aux isotopes lourds du xénon. La valeur du champ magnétique est mesurée par une sonde à effet Hall.
Le spectromètre VG5400 est équipé d'un analyseur à secteur magnétique à balayage (électro-aimant), qui permet la détection successive des ions au cours du temps par le système de collection ***(Figure A.13)***.

De plus, il possède une optique à «géométrie étendue», qui permet de disposer d'un rayon de courbure fictif de 54 cm, alors qu'en réalité le rayon de courbure est de 27 cm, augmentant de ce fait la résolution d'un facteur 2.
En effet, les bords des pièces polaires de l'aimant sont non perpendiculaires au tube, ce qui optimise la résolution tout en gardant une bonne sensibilité. A l'IPGP, le spectromètre est également équipé d'un électro-aimant. L'angle de déviation est de 60°C, et le rayon de courbure est de 11,4 cm ***(Figure A.14)***.

ii. La résolution

La résolution R d'un analyseur correspond à sa capacité de fournir des signaux distincts pour deux ions de masse voisine. Le pouvoir séparateur ou résolution est défini selon l'équation ***(A.7)***:

$$R = \frac{\Delta L}{l} \times \frac{M}{\delta M}$$

(A.7)

Δl est l'écartement de deux pics correspondant à deux masses successives M_1 et M_2
M_1 et M_2 sont les masses nominales des pics considérés
δM est la différence entre les deux masses.
l est la largeur du pic

Deux pics successifs sont dits résolus s'ils ne sont superposés que sur un maximum de 10% de leur hauteur. Dans le cas du VG5400, une résolution de 600 est obtenue et est suffisante pour séparer HD et ^{3}He, dans les conditions d'analyse de l'hélium ***(Figure A.15)***.

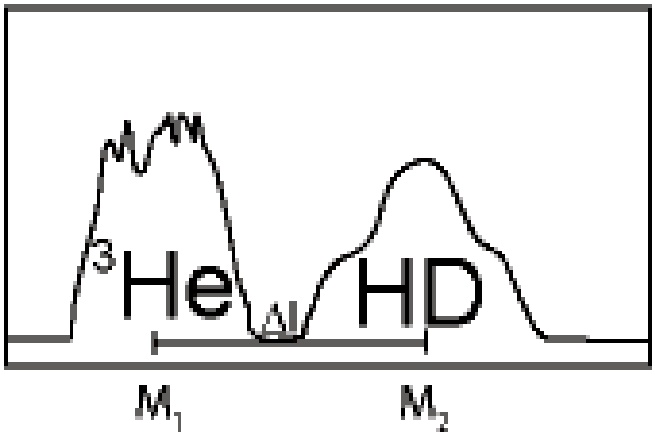


Figure A.15: *Séparation des pics d'hélium-3 et deutérium sur le VG5400.*

D. Le système de collection des ions

i. Généralités

Le faisceau d'ions en sortie d'analyseur doit être transformé en signal mesurable, via un système de collection des ions.
Le système de collection du spectromètre VG5400 et d'ARESIBO II comprend un collecteur de Faraday et un multiplicateur d'électrons de type store vénitien (Pfeiffer SEM 217, dans le cas du VG5400), qui va mesurer les courants ioniques.

La cage de Faraday, décalée par rapport au tube du spectromètre de masse et disposant d'une résistance de 10^{11}ohms (***Figure A.13***), permet une mesure directe des charges arrivant au détecteur. Les ions pénètrent par une fente à l'intérieur de la cage, puis en heurtent le fond. Généralement, ^{4}He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{36}Ar sont mesurés sur le collecteur de Faraday.

Pour les signaux particulièrement faibles (^{3}He, ^{21}Ne, ^{22}Ne, ^{38}Ar, ^{84}Kr, ^{132}Xe, ^{136}Xe), un multiplicateur d'électron est utilisé pour amplifier le signal initial par production d'électrons secondaires, produits en nombre croissant au fur et à mesure qu'ils vont percuter un système de dinodes successives ***(Figures A.13 et A.14)***.
Le multiplicateur est suivi d'un compteur d'ions (signal en coups/seconde), ce qui améliore la précision de la mesure. Le *temps mort*[*] est automatiquement pris en compte par le logiciel du VG5400.

[*] Temps mort : temps pendant lequel le détecteur est aveugle et ne peut détecter les ions qui arrivent. Le temps mort entraîne une perte de comptage liée à la non-détection d'une fraction des ions.

Il est possible de mesurer les signaux des différents isotopes sur différents collecteurs. La configuration choisie est fonction de la nature des échantillons analysés.
Par exemple, pour le rapport $^3He/^4He$, l'isotope le plus abondant (^4He) est mesuré sur le Faraday, tandis ce que l'isotope le moins abondant (^3He) est mesuré sur le multiplicateur d'électrons.

E. Le gain

Le gain entre les différents collecteurs peut être déterminé en mesurant un signal suffisamment faible pour pouvoir être mesuré à la fois sur la cage de Faraday et sur le multiplicateur d'électrons.
L'énergie des ions arrivant sur le multiplicateur diffère selon la masse, ce qui fait que le gain est différent selon le gaz considéré.
Dans le cas de l'hélium, le gain est de 230, lorsqu'on effectue des mesures sur le bruit de fond du spectromètre VG5400. Pour l'argon, il est de 680 (moyenne sur trois mesures).
Le Faraday est relié à un montage, comprenant, en parallèle, un amplificateur et deux résistances. Le choix des résistances détermine in fine l'amplification du signal. Lorsque le courant traverse la résistance, il se crée une tension aux bornes de celle-ci, mesurée au moyen d'un voltmètre. Cette tension est reliée à l'intensité du courant par une loi d'Ohm apparente.

F. Procédure analytique et corrections des données

Les valeurs de référence des paramètres analytiques clés (sensibilité, discrimination de masse, contributions parasites, blancs) décrits ci-après sont données uniquement pour le VG5400, dans la mesure où la plupart des analyses effectuées dans ce travail a été réalisée sur ce spectromètre de masse.

i. Les standards

Dans un premier temps, un standard est préparé sur la ligne de purification/séparation puis analysé sur le spectromètre de masse. Ceci permet ensuite de calculer les concentrations de gaz rares et les rapports isotopiques vrais des échantillons.
Généralement, le standard utilisé pour ces analyses est l'air ambiant. Tout comme pour les échantillons, une mesure de blanc (ligne+spectromètre de masse) est systématiquement associée à la mesure de standard.
Différents paramètres analytiques sont déterminés grâce à l'analyse du standard et doivent être pris en compte pour la calibration du spectromètre de masse et la correction des données.

- ✓ <u>La sensibilité</u>

La sensibilité correspond au rapport du courant ionique mesuré sur la pression partielle de gaz. Elle peut être calculée selon l'équation suivante ***(A.8)***:

$$Sensibilité = \left[\frac{Signal_{volts}}{Résis\tan ce_{collecteur} \times pression} \right] \text{(Sur le Faraday)} \qquad \textbf{(A.8)}$$

La sensibilité est théoriquement constante et ne dépend pas de la pression de gaz injectée, mais est fonction des paramètres de la source, qui sont changés régulièrement. Elle peut être exprimée en ccSTP/Volts ou en A/Torr ; ces deux unités étant inversement équivalentes.
La sensibilité peut être déterminée pour le spectromètre de masse uniquement, à chaque changement de réglage de source, à l'aide d'une pipette calibrée. Par exemple, pour l'hélium-4 elle est de $7*10^{-4}$A/Torr.

A chaque passage de standard, il est possible de déterminer la sensibilité de l'ensemble ligne/spectromètre, connaissant le volume de l'aliquot d'injection. La calibration de l'appareil peut donc être contrôlée très régulièrement (1 à 3 standards par semaine). Les sensibilités «inverses» moyennes pour les principaux isotopes mesurés sont données ***Table A.2***.

^{4}He mole/Volt	^{20}Ne mole/Volt	^{40}Ar mole/Volt	^{36}Ar mole/Volt	^{84}Kr mole/Volt	^{136}Xe mole/Volt
$4.1.10^{-11}$	**$3.5.10^{-11}$**	**$9.7.10^{-09}$**	**$1.0.10^{-08}$**	**$9.0.10^{-09}$**	**$8.0.10^{-08}$**

Table A.2: *Sensibilités « inverses » pour les principaux isotopes mesurés. Elles ont été calculées à partir du signal mesuré en Volt sur le spectromètre de masse pour chacun des isotopes, connaissant les volumes de la ligne et du spectromètre de masse, et donc le nombre de moles injectées dans l'ensemble ligne+spectromètre de masse.*

✓ La discrimination de masse

L'analyse du standard permet également de déterminer le fractionnement de masse provoqué lors de la création et du parcours des ions au sein du spectromètre.
La discrimination de masse correspond aux écarts obtenus entre les rapports isotopiques de l'air mesurés par rapport aux valeurs des rapports isotopiques de référence, donnés par Ozima et Podosek (2001). Le facteur de discrimination F est calculé selon la formule suivante ***(A.9)***:

$$F = \left[\left(\frac{s\,\text{tan}\,dard}{référence} \right) - 1 \right] \times 100 \qquad \textbf{(A.9)}$$

Une correction par ce facteur est appliquée pour chaque rapport isotopique mesuré dans nos échantillons. L'analyse du standard est nécessaire avant et après le passage d'une série d'échantillons, afin de vérifier la stabilité de la sensibilité et du facteur de discrimination de masse au cours du temps.

Pour les rapports isotopiques de l'argon et de l'hélium, le facteur correctif F n'est pas reproductible. Il est en moyenne de 18% pour le rapport ^{3}He/^{4}He et de 2% pour le rapport ^{40}Ar/^{36}Ar.
Nous avons donc systématiquement corrigé les valeurs de chaque échantillon à partir de la valeur obtenue pour le standard précédant directement le passage de l'échantillon, ou moyenné les valeurs obtenues pour le standard précédant et le standard suivant l'échantillon.

✓ Les contributions parasites

Dans la source, des imperfections d'ionisations peuvent provoquer des doubles ionisations, sources d'imprécisions influant sur la mesure de certains rapports isotopiques, spécialement ceux du néon.
Dans le cas précis de l'analyse des gaz rares, les contributions parasites peuvent intervenir sur les isotopes suivants (Pinti, 1993):

- ^{3}He, avec une contribution des pseudo-isomasses HD^{+} et H^{+3}
- ^{20}Ne, double ionisation de $^{40}Ar^{2+}$ et contribution de l'ion $H_2{}^{18}O^{+}$, de masse 20
- ^{21}Ne, contribution de $^{20}NeH^{+}$ et des hydrocarbures de masse 42 (C_3H_6)
- ^{22}Ne, double ionisation du $CO_2{}^{2+}$
- ^{78}Kr, contribution des hydrocarbures C_6H_6

La résolution élevée du VG5400 permet de séparer HD^{+} et ^{3}He (***Figure A.15***). De plus, le piégeage de l'hydrogène par les SAES Getter© diminue sa concentration.

De même, les hydrocarbures et l'eau sont piégés lors de la préparation du gaz, et les contributions parasites de $H_2{}^{18}O^+$, C_3H_6, C_6H_6, n'interviennent donc pas. Ceci a par ailleurs été régulièrement vérifié sur le spectromètre de masse.

Les contributions les plus importantes résultent de la double ionisation des ions $^{40}Ar^{2+}$ sur la masse 20, et celle du $CO_2{}^{2+}$ sur la masse 22.
Le facteur de double ionisation est défini comme suit (équations ***(A.10)*** et ***(A.11)***):

$$\alpha = 40^{++}/40^{+}$$
(A.10)
$$\text{et } \beta = 44^{++}/44^{+}$$
(A.11)

Le facteur α a été déterminé en introduisant uniquement de l'argon dans le spectromètre de masse, et ce dans les conditions de mesure du néon (courant de trappe : 800 µA). L'évolution du rapport α en fonction du signal d'argon est donnée ***Figure A.16***.

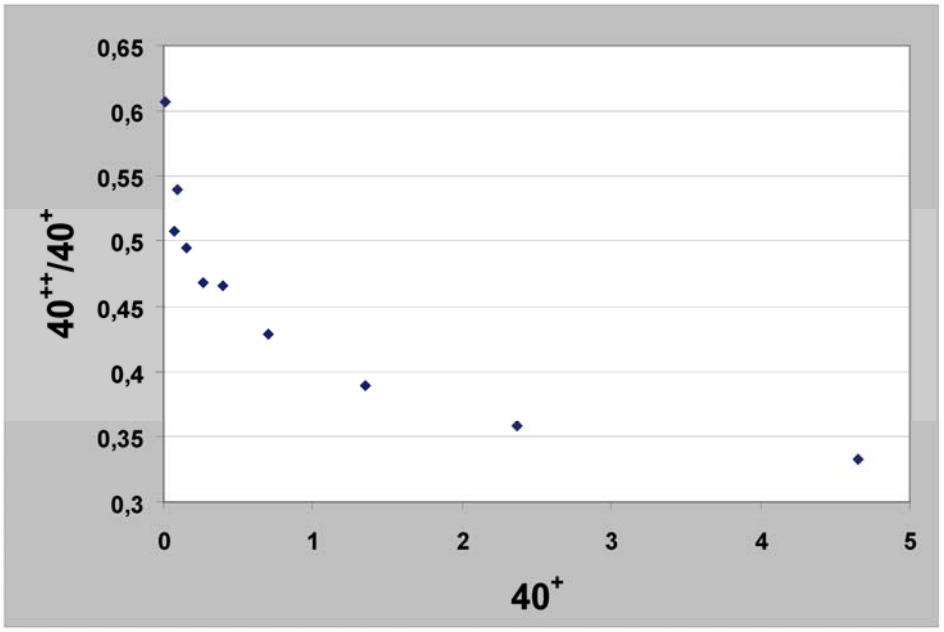


Figure A.16: *Evolution du rapport 40++/40+ en fonction du signal de 40+(en volts).*

Cependant, 40^{++} est bien piégé par le piège à charbon actif, cette contribution est donc toujours négligeable dans nos échantillons.

Le rapport β a été déterminé à partir d'un blanc de spectromètre, en statique, en chauffant légèrement les SAES Getter©, pour obtenir des quantités de gaz détectables. Le CO_2 ionisé deux fois (44^{++}) est bien décelable sur le pic de néon. L'évolution du rapport β en fonction du signal du 44^+ est donnée ***Figure A.17***.

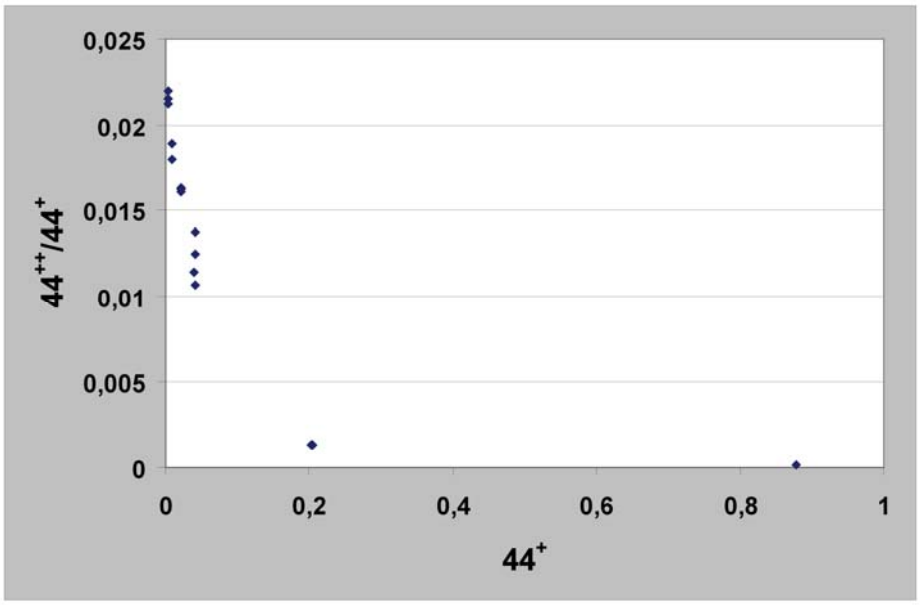


Figure A.17: *Evolution du rapport $44^{++}/44^{+}$ en fonction du signal de 44^{+} (en volts).*

Le rapport $^{44}CO_2^{++}/^{44}CO_2^{+}$ n'est pas constant et est fonction du signal de $^{44}CO_2^{+}$.

Le piégeage du CO_2 sur le piège à charbon actif n'étant pas total, la mesure des rapports isotopiques du néon ne peut se faire qu'en appliquant un facteur correctif.
Une mesure systématique des masses 20, 22, 40 et 44 a donc été effectuée à chaque passage de standard et d'échantillon.
Une correction par le facteur β a été effectuée de manière systématique sur la mesure du ^{22}Ne. De même, une correction par le facteur α a été effectuée sur le ^{20}Ne mesuré, à partir des concentrations en ^{40}Ar mesurés, bien que ces dernières soient généralement négligeables.
Les rapports isotopiques obtenus pour les échantillons prélevés dans le stockage de gaz naturel étant associés à une erreur analytique trop importante, car très rarement inférieure à 10%, ces données ne seront pas prises en compte dans les interprétations ***(Figure A.18)***. En outre, les rapports isotopiques du néon mesurés sont indistinguables de la valeur atmosphérique, dans la barre d'erreur des rapports mesurés pour les échantillons.

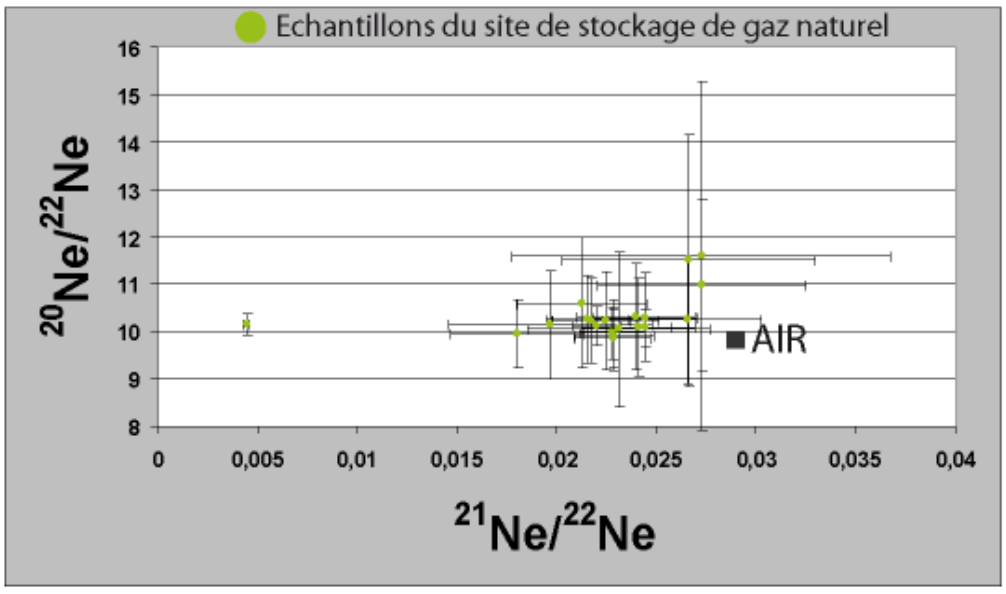


Figure A.18: *Diagramme $^{20}Ne/^{22}Ne$ versus $^{21}Ne/^{22}Ne$, pour les échantillons prélevés dans le stockage de gaz naturel.*

ii. Les blancs

Le blanc est obtenu en suivant le même protocole expérimental que lors de l'analyse d'un échantillon et/ou d'un standard.

Il est réalisé avant chaque série d'analyses, ou avant chaque échantillon en fonction de la précision analytique recherchée, et en fonction de sa reproductibilité. Pour les échantillons prélevés sur le stockage de gaz naturel, un blanc a été associé à la mesure de deux échantillons.
La valeur de blanc sera ensuite retranchée à la valeur obtenue lors de l'analyse du standard et également de celle obtenue sur l'échantillon. Typiquement, les valeurs de blanc obtenues, en moles, sont données ***Table A.3***.

^{4}He	^{20}Ne	^{40}Ar	^{36}Ar	^{84}Kr	^{136}Xe
4.10^{-13}	1.10^{-14}	3.10^{-09}	4.10^{-11}	2.10^{-13}	3.10^{-14}

Table A.3 : *Valeurs typiques de blanc mesurées en moles.*

Le signal de blanc mesuré associé à un échantillon est considéré comme acceptable s'il n'est pas supérieur à 10% du signal de l'échantillon. Les incertitudes associées aux échantillons, -qui prennent en compte les valeurs et incertitudes des blancs-, peuvent dans ce cas être suffisamment faibles pour que les concentrations mesurées dans les échantillons soient représentatives. Il doit également être le plus reproductible possible.

G. Traitement des données

Chaque analyse effectuée est acquise informatiquement par un logiciel développé par Micromass©.
Les fichiers d'acquisition des données comprennent la valeur mesurée (en volts), associée à chaque masse, ainsi que le temps d'acquisition de la mesure.
Étant donné que les signaux mesurés évoluent au cours de l'analyse, le plus classiquement par consommation du gaz dans la source, il est nécessaire de s'affranchir de ces phénomènes en extrapolant la valeur du signal au temps d'introduction du gaz par le spectromètre de masse. Cette extrapolation au temps t=0 est effectuée sous Matlab.
Une régression est ensuite sélectionnée parmi un panel de régressions possibles (moyenne, régression linéaire, polynôme de degré 2...), afin de refléter au mieux la dispersion des différents points de mesure.
Après ces opérations d'extrapolation au temps initial et d'application d'une méthode de régression, il est possible d'obtenir in fine une valeur du signal à t=0, associée à une incertitude calculée par le logiciel et correspondant à la projection de l'écart type de la régression choisie.

Les opérations suivantes consistent:

- à appliquer les corrections des contributions parasites
- à soustraire les valeurs de blanc mesurées à celles du standard et de l'échantillon
- à corriger les rapports isotopiques mesurés pour les échantillons en utilisant le rapport isotopique mesuré du standard, ce qui permet de prendre en compte la discrimination de masse de l'appareil
- à déterminer les abondances des différents isotopes dans les échantillons, connaissant les abondances en gaz rares atmosphériques (valeurs de référence: Ozima et Podosek (2001)).

Ce calcul prend en compte la pression d'injection du gaz, mesurée sur une jauge baratron. Les résultats analytiques peuvent donc être exprimés en termes de concentrations. Ainsi, on a (Ferrand, 2007) (équation ***(A.12)***):

$$x_{i_{ech}} = x_{i_{std}} \cdot \frac{U_{i_{ech}}}{U_{i_{std}}} \cdot \frac{P_{std}}{P_{ech}}$$

(A.12)

Xi_{ech} la fraction molaire de l'isotope i dans l'échantillon
Xi_{std} la fraction molaire de l'isotope i dans le standard
P_{ech} la pression d'injection de l'échantillon
P_{std} la pression d'injection du standard
Ui_{ech} est le signal mesuré en volts pour l'échantillon
Ui_{std} est le signal mesuré en volts pour le standard
Après ce traitement, les erreurs globales associées aux valeurs de rapports isotopiques et des abondances sont calculées par des formules classiques de propagation d'erreurs. Ces dernières sont détaillées par Ferrand (2007).

III) Analyse des concentrations et des compositions isotopiques des espèces carbonées

Les compositions isotopiques de chaque espèce moléculaire carbonée contenue dans les échantillons ont été analysées par GC-C-IRMS (Gas-Chromatography-Combustion-Isotope ratio Mass Spectrometry). L'intérêt de la méthode du GC-C-IRMS réside dans le couplage des techniques de chromatographie et de spectrométrie de masse. Ainsi, l'abondance isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) des hydrocarbures C_1 à C_5 et du CO_2 peut être analysée en routine à l'IFP. Nous avons utilisé deux appareillages : un Optima (GVI©) et un Mat253 (Thermo©).

1) Principe

Le GC-C-IRMS est constitué par un chromatographe gazeux (qui peut parfois être muni d'un détecteur à ionisation de flamme, ou FID), relié par une interface de combustion à un spectromètre de masse équipé d'une source de type Nier. Le schéma de l'appareillage est indiqué ***Figure A.19***.
La procédure analytique comprend une étape de séparation, de combustion, - avec piégeage de l'eau formée par combustion -, et analyse par le spectromètre de masse.

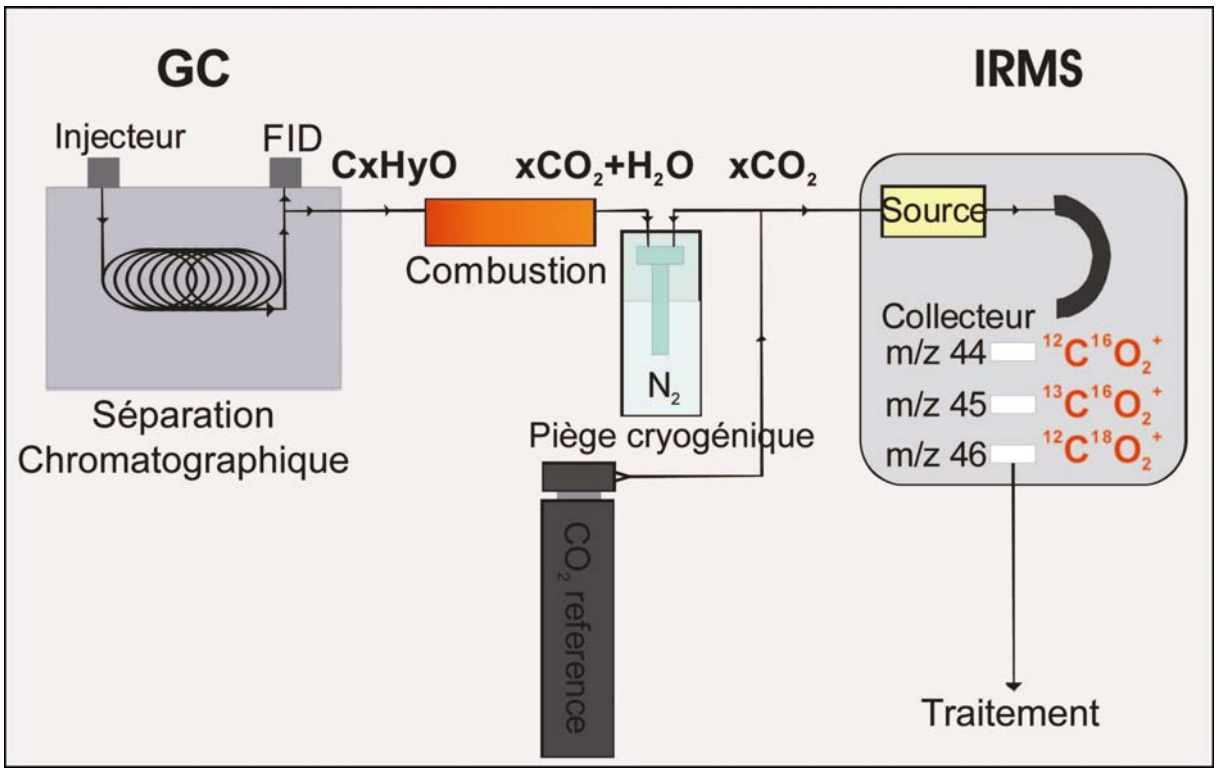


Figure A.19 : *Montage simplifié d'un spectromètre de masse de rapport isotopique couplé à une chromatographie en phase gazeuse par une interface de combustion permettant la mesure du rapport isotopique du carbone ($^{13}C/^{12}C$).*

2) Séparation chromatographique des espèces carbonées

L'échantillon de gaz naturel à analyser est injecté via un injecteur split ***(Figure A.19)*** utilisé pour les colonnes capillaires à faible débit. Ce type d'injecteur ne laisse entrer dans la colonne qu'une petite partie du volume injecté.
L'injection de l'échantillon se fait à l'aide d'une seringue « gas-tight », à bout arrondie et à trou latéral, pour éviter ainsi son obstruction par un morceau de septum lors de l'introduction dans le liner du bloc d'injection.
Dans un premier temps, les différentes espèces gazeuses sont éluées sur la colonne du chromatographe gazeux.
Deux capillaires reliés à l'extrémité de la colonne permettent de diriger le flux de gaz soit vers l'interface de combustion, soit vers le FID (ou vers un système de flux de gaz inversé appelé Backflush, dans le cas du Mat253). Une vanne contrôle la destination des gaz élués.

3) Combustion

Lorsque le flux est dirigé vers l'interface de combustion ***(Figure A.19)***, les produits de chromatographie sont successivement oxydés dans le four de combustion, porté à 960°C, constitué d'un tube en quartz rempli de cylindres d'oxyde de cuivre. Cet oxyde permet la génération d'oxygène qui servira à la dégradation des molécules issues de la chromatographie.
Les produits formés sont majoritairement le CO_2 et H_2O, chaque atome de carbone présent dans la molécule produisant une molécule de CO_2.
Le CO_2 garde la signature isotopique de la molécule dégradée. En d'autres termes, le rapport de concentration entre le $^{12}CO_2$ et le $^{13}CO_2$ des hydrocarbures est le même que le rapport de concentration entre le $^{12}CO_2$ et le $^{13}CO_2$ du CO_2 issu de la combustion des hydrocarbures. La composition isotopique du CO_2 est ainsi analysée dans le spectromètre de masse.

En revanche, l'eau due à l'oxydation doit être éliminée avant introduction dans le spectromètre de masse, afin d'éviter des réactions ion-molécule pouvant fausser la mesure de l'intensité de l'ion $^{13}C^{16}O_2^+$, à partir de laquelle sera déterminée le rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$. Un piège froid, constitué par un tube en inox, réalise ce piégeage en maintenant une température de -100°C ***(Figure A.19)***.

4) Analyse en spectrométrie de masse (Isotope Ratio Mass Spectrometry)

La source à impact électronique de type Nier du spectromètre de masse permet l'ionisation des molécules de CO_2 en ions $^{12}C^{16}O_2^+$ et $^{13}C^{16}O_2^+$, correspondant respectivement à des rapports masse sur charge (m/z) de 44 et 45 ***(Figure A.19)***.
La contribution isotopique due à l'isotope 18 de l'oxygène correspond à l'ion $^{12}C^{18}O^{16}O$ de rapport m/z=46.

Le courant de trappe est de 400 micro-ampères, et le faisceau d'ions positifs est accéléré par une différence de potentiel de 3,5 kV. En outre, les analyses s'effectuent en dynamique, sous flux d'hélium.

En sortie de source, le faisceau d'ions subit un champ magnétique perpendiculaire à sa trajectoire (le champ magnétique reste fixe), ce qui permet la séparation des ions selon leurs rapports masse/charge. Trois collecteurs recueillent les masses 44, 45 et 46.

Un système d'injection de gaz de référence sous flux continu, monté en parallèle du chromatographe et relié par des capillaires aux vannes d'entrée du spectromètre de masse, permet la calibration de l'échantillon de gaz par rapport à un standard international, calibré par rapport au PDB ($\delta^{13}C$=-31,6‰ vs PDB, $\delta^{18}O$=-26,8‰ vs PDB), par pulses en début et en fin d'analyse.

Le chromatogramme final obtenu représente l'intensité du courant des espèces carbonées détectées en fonction du temps d'élution des gaz sur la colonne chromatographique.

La valeur du rapport isotopique final du composé correspond à l'intégration des valeurs du rapport isotopique sur l'aire du pic du chromatogramme.

IV) Analyse de la composition chimique des gaz par chromatographie en phase gazeuse

1) Principe

La composition des différentes espèces moléculaires présentes dans un mélange gazeux est mesurée par chromatographie en phase gazeuse.
L'analyseur est un GC3800 Varian équipé de deux détecteurs *TCD*[*] et un détecteur FID.

Via deux boucles d'injection de 0,250 mL, le gaz à analyser est injecté simultanément dans deux colonnes montées en parallèle, ayant comme gaz vecteur respectif l'azote et l'hélium. La pression d'entrée est comprise entre 0 et 2 bars.
Un des TCD a comme gaz vecteur l'azote, et permet la détection des incondensables hydrogène et hélium. Ces derniers sont élués sur une première colonne.
Aussitôt l'élution terminée, le flux de gaz est inversé dans la colonne, de façon à éviter la contamination par les autres gaz.
Les autres gaz sont alors élués parallèlement sur deux autres colonnes.
Le second TCD (gaz vecteur=hélium) détecte les autres gaz incondensables (O_2, Ar, N_2, CH_4, CO) et également les gaz condensables (CO_2, gaz hydrocarbures C_2-C_4). Le FID (gaz vecteur=hélium) détecte les hydrocarbures C_1-C_4.

[*] TCD : Thermal Conductivity Detector : détecteur à conductivité thermique

Le chromatogramme final présente alors des pics dont la superficie est fonction la quantité du composé. Chaque gaz possède un coefficient de réponse spécifique, qui est étalonné à chaque passage de standard. La surface mesurée de chaque pic est ainsi normalisée en fonction du coefficient de réponse des gaz, ce qui permet l'obtention de la composition du gaz.

2) Correction des contributions atmosphériques

Une correction des contributions atmosphériques peut être calculée si l'échantillon est composée d'une fraction d'air, biaisant sa composition réelle. La contamination atmosphérique de l'échantillon peut par exemple se produire au cours de l'échantillonnage, ou si l'étanchéité du conteneur a été rompue à un moment ou à un autre de son transport ou de son stockage.
En considérant que l'oxygène provient de l'air, et connaissant son coefficient de réponse, la proportion d'azote associée peut être calculée et comparée à la surface d'azote mesurée.
Si la surface d'azote atmosphérique calculée est inférieure à celle de la surface d'azote mesurée de l'échantillon, alors il existe une fraction d'azote non atmosphérique entrant dans la composition du gaz.
Seuls certains échantillons prélevés sur évents naturels présentent des problèmes de contaminations atmosphériques, particulièrement dommageables pour les analyses gaz rares. Ceci tient à la difficulté d'échantillonnage des geysers et des sources carbo-gazeuses.
Cependant, dans la plupart des cas, des duplicates ont été prélevés pour maximiser les chances de réussite de l'échantillonnage.