Caractérisation, quantification et modélisation du transport et des interactions du CO dans une zone vadose carbonatée : application à une fuite diffuse de CO en contexte de séquestration géologique

Grégory Cohen

▶ **To cite this version:**

Grégory Cohen. Caractérisation, quantification et modélisation du transport et des interactions du CO dans une zone vadose carbonatée : application à une fuite diffuse de CO en contexte de séquestration géologique. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2013. Français. NNT : 2013BOR30022 . tel-00976867

HAL Id: tel-00976867

https://theses.hal.science/tel-00976867

Submitted on 1 Jul 2014

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

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

EA 4592 G&E
Géoressources & Environnement

Université Michel de Montaigne Bordeaux 3

IPB INSTITUT POLYTECHNIQUE BORDEAUX

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ MICHEL DE MONTAIGNE - BORDEAUX 3

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

Discipline : Science et Technologie
Spécialité : Sciences de la Terre

présentée par

Grégory COHEN

pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Michel de Montaigne

Caractérisation, quantification et modélisation du transport et des interactions du CO_2 dans une zone vadose carbonatée : application à une fuite diffuse de CO_2 en contexte de séquestration géologique

---

Directeurs de thèse : M. Adrian Cerepi et Mme. Corinne Loisy

Soutenue le 18 Novembre 2013 devant le jury composé de :

M.	Philippe Behra	Pr., ENSIACET	Président du Jury
M.	Bernard Lavielle	DR, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
M.	Éric Pili	Dr., CEA DAM - Ile de France	Rapporteur
M.	Bruno Garcia	IR, IFPEN	Examinateur
M.	Adrian Cerepi	Pr., IPB-ENSEGID	Examinateur
Mme	Corinne Loisy	Pr., IPB-ENSEGID	Examinateur
M^{lle}	Aïcha El Khamlichi	IR, ADEME	Invité

Résumé

Le réchauffement climatique est lié aux augmentations des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre et en particulier aux émissions anthropiques de CO_2. La séquestration géologique a la capacité et la longévité potentielles pour diminuer de façon significative les émissions anthropiques de CO_2. Cette séquestration à grande profondeur induit des risques de fuite des réservoirs géologiques.

Parmi les scénarios de fuite envisagés, celui d'une fuite diffuse est le plus inquiétant puisque sans surveillance, cette fuite pourrait perdurer et entraîner des séquelles sur l'environnement ainsi que des risques pour l'Homme. Des outils et protocoles de surveillance doivent donc être mis au point pour la surveillance en proche surface.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de cette problématique. Il a pour objectif la caractérisation, la quantification et la modélisation du transport et des interactions du CO_2 dans une zone non saturée (ZNS) carbonatée. Ce travail a suivi une approche expérimentale sur un site pilote naturel à Saint-Émilion (Gironde, France), avec la réalisation de fuites diffuses en ZNS carbonatée.

Cette étude aborde plusieurs thématiques : la description et l'instrumentation du site pilote naturel ; la caractérisation physico-chimique de l'hétérogénéité du réservoir carbonaté ; l'étude du fonctionnement naturel de la ZNS carbonatée et en particulier la mise en place d'une ligne de base des concentrations en CO_2 ; la caractérisation de l'extension des panaches de gaz suite à des expériences de fuite diffuse dans la ZNS carbonatée et l'étude par simulation numérique des interactions gaz-eau-roche lors d'une fuite diffuse de CO_2 dans une ZNS carbonatée.

Les résultats de ces travaux montrent l'importance de la caractérisation de l'hétérogénéité du réservoir carbonaté ainsi que des techniques d'échantillonnage et d'analyse des différentes phases en présence. L'établissement de la ligne de base a une importance particulière pour permettre de distinguer les variations naturelles de celles induites par une fuite diffuse de CO_2 dans la ZNS carbonatée. Les modes de transport du CO_2 vont évoluer en fonction des paramètres physico-chimiques. Ce transport se fait par advection et/ou diffusion. L'utilisation de gaz inertes au niveau du site de séquestration géologique est très importante puisque la détection de ces traceurs permettrait de prédire les arrivées de panaches de CO_2 en proche surface. Par ailleurs, les interactions chimiques doivent être prises en compte dans les modèles de transport afin de pouvoir définir les facteurs de retard et l'impact d'une fuite diffuse de CO_2 sur une ZNS carbonatée.

Abstract

Global warming is related to atmospheric greenhouse gas concentration increase and especially anthropogenic CO_2 emissions. Geologic sequestration has the potential capacity and the longevity to significantly diminish anthropogenic CO_2 emissions. This sequestration in deep geological formation induces leakage risks.

Several leakage scenarios have been imagined. Since it could continue for a long period, inducing environmental issues and risks for humans, the scenario of a diffusive leakage is the most worrying. Thus, monitoring tools and protocols are needed to set up a near-surface monitoring plan.

The present thesis deals with this problematic. The aims are the characterisation, the quantification and the modelling of transport and interactions of CO_2 in a carbonate unsaturated zone. This was achieved following an experimental approach on a natural pilot site in Saint-Emilion (Gironde, France), where diffusive gas leakage experiments were set up in a carbonate unsaturated zone.

Different aspects were investigated during the study: natural pilot site description and instrumentation; the physical and chemical characterisation of carbonate reservoir heterogeneity; the natural functioning of the carbonate unsaturated zone and especially the set-up of a CO_2 concentrations baseline; the characterisation of gas plume extension following induced diffusive leakage in the carbonate unsaturated zone and the study of gas-water-rock interactions during a CO_2 diffusive leakage in a carbonate unsaturated zone through numerical simulations.

The results show the importance of the carbonate reservoir heterogeneity characterisation as well as the sampling and analysing methods for the different phases. The baseline set-up is of main interest since it allows discrimination between the induced and the natural CO_2 concentrations variations. The transfer of CO_2 in a carbonate unsaturated zone is varying in function of physical and chemical properties. This transfer is done by diffusion and/or advection. Because the detection of the noble gases allows the prediction of CO_2 plume arrival, the use of tracers in the sequestration site is of main importance. The chemical interactions have to be taken under account in transport models in order to predict delay factors and the impact of a CO_2 leakage in a carbonate unsaturated zone.

Avant Propos

Cette thèse a été réalisée d'octobre 2010 à septembre 2013 à l'ENSEGID (Institut EGID aux débuts de ce travail de recherche), au sein de l'Équipe d'Accueil 4592 "GéoRessources & Environnement" de l'Université Michel de Montaigne à Bordeaux. Elle a été financée par l'ADEME et la Région Aquitaine. Les travaux ont été menés sous la direction d'Adrian Cerepi et de Corinne Loisy. Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre du projet "Carbone-Vadose", financé par l'ADEME et la Région Aquitaine.

Ce travail a été fait en collaboration avec les partenaires de l'IFP-Énergies Nouvelles, à savoir Bruno Garcia, Virgile Rouchon, Philippe Delaplace et Caroline Magnier. Ce projet a été mené grâce à la participation des collègues de l'EA 4592, dont Corinne Loisy, Michel Franceschi, François Larroque, Olivier Le Roux et Cédric Laveuf qui a mis en place bon nombre des appareils de mesure sur le terrain lors de son post-doctorat. La coordination scientifique de ce projet a été menée par Adrian Cerepi. La coordination technique de l'ADEME a été dirigée par Stéphanie Arnoux dans un premier temps, puis par Aïcha El-Khamlichi lors de la dernière année du projet. La Région Aquitaine a été représentée tout au long de ce travail par Hélène Boisserie.

Dans ce mémoire, le terme "séquestration géologique du carbone" fait référence au "stockage géologique du carbone".

Remerciements

Comme tout manuscrit qui se respecte, celui-ci doit contenir une page de remerciements. Je vais donc profiter de cet espace libre qui m'est réservé pour rendre hommage à toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, participé à la réalisation de ce doctorat.

Je souhaite dans un premier temps remercier les directeurs de l'établissement au sein duquel j'ai réalisé ces travaux de recherche. Il s'agit de Jean-Marie Malezieux, qui a toujours un petit mot d'encouragement pour les thésards. Son digne successeur, Alain Dupuy, a su faire perdurer cet esprit de convivialité au sein de l'ENSEGID.

Je tiens à remercier également mes directeurs de thèse, Corinne et Adrian, pour leur soutien sans faille et leurs encouragements tout au long de mon doctorat. Je souhaite joindre à ces remerciements tous le personnel de l'ENSEGID, de mes collègues thésards aux post-doctorants, techniciens, maitres de conférences, professeurs, et autres ingénieurs de recherche qui parcourent les couloirs, les salles de cours, les laboratoire et parfois même la cafétéria de cet institut de recherche. Sans eux, tout ceci n'aurait certainement pas eu la même saveur. J'inclus également mes collègues de l'IFPEN qui ont su amener leurs compétences et leur savoir-faire à ce projet de recherche et me les transmettre. J'ai une pensée particulière pour les personnes de l'ADEME qui ont contribué également, à leur façon, au bon déroulement de cette thèse. Je pense ici à Stéphanie Arnoux et Aïcha El-Khamlichi.

Je voudrais remercier chaleureusement les rapporteurs de ce mémoire, Messieurs Bernard-Dominique Lavielle et Eric Pili, pour leur travail, leurs suggestions, ainsi que leurs remarques qui m'ont permis d'améliorer ce manuscrit. Je voudrais remercier particulièrement Monsieur Philippe Behra, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury et dont les conseils sont toujours aussi précieux. Cette soutenance restera à jamais gravée dans ma mémoire.

Je voudrais maintenant remercier les personnes dont la participation ne se limite pas à ces trois dernières années. Je pense ici à ma famille et mes amis : mes parents, ma grande petite sœur, les banlieusards,

les toulousains, les marseillais, les catalans, les belges, les alsaciens, les français d'ailleurs ou ces étrangers rencontrés quelque part, mes binômes de palanquée (jeunes et moins jeunes) à travers le monde, bref, tous ces Hommes (et ces Femmes), ces indiens présents dans ma vie et qui ont toujours su m'accompagner et m'encourager dans les bons comme dans les mauvais moments. Rien de tout ceci n'aurait été possible sans vous et c'est tout naturellement que je partage cette réussite avec vous tous.

Enfin, je terminerai ces remerciements avec la personne qui a été déterminante, tant par sa présence que pour ses conseils. Il est certain que tous ceci n'aurait pas pu aboutir dans ces conditions sans Toi, *Batausa*.

Merci, Danke, Thank you, Multumesc, Gracias, Dank, Asante sana, Choukran, Mèsi, Multan dankon !!!

Beyond a critical point within a finite space, freedom diminishes as numbers increase. This is as true of humans in the finite space of a planetary ecosystem as it is of gas molecules in a sealed flask. The human question is not how many can possibly survive within the system, but what kind of existence is possible for those who do survive.

Pardot Kynes, First Planetologist of Arrakis

Liste des symboles et annotations

Abréviation	Nature	Unité
a_i ou /i/	activité de l'espèce i	-
$[i]$	concentration de l'espèce i	mol L^{-1}
V_m	volume molaire	L mol^{-1}
K	constante d'équilibre thermodynamique	-
k	constante cinétique chimique	Variable
K_H	constante de Henry	mol atm^{-1}
H	constante de Henry adimensionnelle	-
Ω	indice de saturation chimique	-
Z	charge électrique - valence	-
Θ	Porosité	-
θ_g	Teneur en gaz volumique	-
θ_w	Teneur en eau volumique	-
S_w	Saturation en eau	-
P	Pression	Pa
k	perméabilité absolue	m^2
K	Conductivité hydraulique	m s^{-1}
z	altitude	m
h	charge hydraulique	m

Table des matières

Remerciements **vii**

Liste des symboles et annotations **xi**

Table des figures **xvii**

Liste des tableaux **xxiii**

1 Introduction générale **1**

2 État de l'art **9**
2.1 Introduction 9
2.2 Zone non saturée : définitions et caractéristiques 9
2.3 Modes de transport dans la ZNS 20
2.4 Équilibres thermodynamiques et modèles cinétiques du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ 25
2.5 Conclusion 33

3 Contexte et configuration du site pilote naturel **35**
3.1 Introduction 35
3.2 Contexte géographique et géologique 35
3.3 Configuration du site expérimental 37
3.4 Instrumentation du site expérimental 40
3.5 Conclusion 44

4 Caractérisation physico-chimique de l'hétérogénéité de la phase solide du système réservoir carbonaté **45**
4.1 Introduction 45
4.2 Choix et localisation des échantillons 45
4.3 Caractérisation des propriétés physiques du réservoir carbonaté . 47
4.4 Caractérisation minéralogique de la phase solide du réservoir carbonaté 59
4.5 Conclusion 63

5 Fonctionnement naturel de la ZNS : caractérisation des entrants, de la phase gazeuse et de la phase liquide 65
5.1 Introduction . . . 65
5.2 Caractérisation météorologique des entrants du système en surface 66
5.3 Caractérisation de la teneur en eau et de la température dans la zone vadose carbonatée par la méthode de TDR . . . 73
5.4 Caractérisation chimique de la phase gazeuse . . . 84
5.5 Caractérisation géochimique de la phase aqueuse de la zone vadose carbonatée . . . 155
5.6 Conclusion . . . 163

6 Caractérisation de l'extension des panaches de CO_2 et de gaz rares (Ar, He et Kr) lors d'expériences de fuite diffuse dans la zone vadose carbonatée 167
6.1 Introduction . . . 167
6.2 Réalisation d'une expérience de traçage à l'argon et l'hélium dans la zone vadose carbonatée . . . 168
6.3 Réalisation d'une fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (He et Kr) dans la zone vadose carbonatée . . . 177
6.4 Interprétation par modèle numérique d'une expérience de fuite diffuse en ZNS carbonatée . . . 193
6.5 Discussion . . . 199
6.6 Conclusion . . . 206

7 Caractérisation des interactions CO_2-H_2O-$CaCO_3$ lors d'une fuite diffuse de CO_2 dans la zone vadose carbonatée 207
7.1 Introduction . . . 207
7.2 Caractérisation de l'influence des paramètres pétrophysiques sur une fuite diffuse de CO_2 : approche théorique par modélisation à l'aide du logiciel de calcul géochimique PHREEQC . . . 208
7.3 Caractérisation de l'influence de la composition de l'eau sur une fuite diffuse de CO_2 : approche théorique par modélisation à l'aide du logiciel de calcul géochimique PHREEQC . . . 213
7.4 Estimation des cinétiques de dissolution de la calcite lors d'une fuite diffuse de CO_2 . . . 216
7.5 Élaboration d'un modèle réactif de transport par diffusion de la phase gazeuse . . . 220
7.6 Quantification de la dissolution de la calcite et de la capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée face à une fuite diffuse de CO_2 . . . 228
7.7 Conclusion . . . 247

8 Conclusion générale 249

Références 259

Annexes **279**
Annexe A 281
Annexe B 323
Annexe C 345
Annexe D 363
Annexe E 381

Table des figures

1.1 Représentation schématique du cycle du carbone 2
1.2 Représentation schématique des possibilités de séquestration géologique du carbone 3
1.3 Carte des log de flux de CO_2 mesurés lors des injections sur le site du ZERT 5

2.1 Représentation schématique de la zone vadose 10
2.2 Morphologie des principaux types de ciments précipités lors de diagenèse météorique en environnement vadose ou phréatique . . . 14
2.3 Classification texturale des roches sédimentaires carbonatées par Dunham et Embry et Klovan 16
2.4 Représentation schématique de la disposition des phases solide, liquide et gazeuse dans un milieu poreux en fonction de la saturation 17
2.5 Cycle d'hystérésis lors de la saturation et la désaturation d'un milieu poreux 18
2.6 Évolution de la perméabilité relative en fonction de la saturation en eau du milieu poreux 23
2.7 Courbe d'équilibre calco-carbonique 28
2.8 Représentation schématique des mécanismes contrôlant les cinétiques de dissolution de la calcite en fonction du pH et de la température 30

3.1 Localisation géographique du site pilote naturel à Saint-Émilion . 36
3.2 Contexte géologique du Bassin Aquitain 36
3.3 Coupe schématique du site expérimental du Clos Fourtet 38
3.4 Coupe schématique du puits de la Tonnellerie Demptos 39
3.5 Cartographie des fractures et des karsts du niveau 2 de la carrière et localisation de l'emplacement de la cavité expérimentale 41
3.6 Présentation de la cavité expérimentale 42
3.7 Schéma d'installation des sondes à gaz en surface 42
3.8 Carte d'implantation des sondes à gaz et TDR en surface et autour de la cavité expérimentale 43

4.1 Emplacements des échantillons de calcaire prélevés 46
4.2 Caractérisation pétrographique des échantillons de calcaire autour de la cavité expérimentale 48

4.3 Évolution de la pression capillaire en fonction de la saturation en eau d'un échantillon de calcaire de Saint-Émilion 49
4.4 Procédure de traitement d'images numériques 57
4.5 Diffractogramme de l'analyse au rayons-X de STE-1 62

5.1 Évolution des paramètres météorologiques, des flux de CO_2, des températures dans le sol et des teneurs en eau dans le sol relevés sur les sites expérimentaux de Saint-Émilion 67
5.2 Évolution des moyennes mensuelles des données météorologiques . 69
5.3 Comparaison des évolutions annuelles des données météorologiques 70
5.4 Évolution journalière moyenne des paramètres météorologiques . . 72
5.5 Évolution des moyennes mensuelles des teneurs en eau dans la zone vadose et du cumul des précipitations 78
5.6 Chroniques d'évolution de la température dans la zone vadose . . 80
5.7 Évolution des moyennes mensuelles de la température dans la zone vadose entre avril 2011 et mai 2013 82
5.8 Schéma du dispositif de prélèvement et d'analyse du CO_2 85
5.9 Exemple des mesures réalisées par les appareils LI-COR®, les valeurs enregistrées par le dataTaker® et la valeur retenue 87
5.10 Comparaison entre les mesures de CO_2 réalisées par le système automatisé et celles effectuées avec un micro-GC 89
5.11 Carte d'implantation des sondes situées au dessus de la couche d'argile 90
5.12 Chroniques des concentrations en CO_2 pour les sondes de surface 91
5.13 Moyennes des concentrations en CO_2 pour les sondes de surface du groupe 1 92
5.14 Moyennes des concentrations en CO_2 pour les sondes de surface du groupe 2 93
5.15 Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils N1 et N2 95
5.16 Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils C et E1 97
5.17 Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils D1 et O1 99
5.18 Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils D2 et O2 101
5.19 Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils S1 et S2 103
5.20 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil C 105
5.21 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil N1 107
5.22 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil N2 109

5.23 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil E1 111
5.24 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre avril et octobre 2011 : axe nord-sud 113
5.25 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre avril et octobre 2011 : axe est-ouest 114
5.26 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre novembre 2011 et mai 2012 : axe nord-sud 115
5.27 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre novembre 2011 et mai 2012 : axe est-ouest 116
5.28 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre juin et décembre 2012 : axe nord-sud 117
5.29 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre juin et décembre 2012 : axe est-ouest 118
5.30 Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre janvier et mars 2013 : axe nord-sud et est-ouest 119
5.31 Variations journalières des concentrations en CO_2 121
5.32 Variations hebdomadaires des concentrations en CO_2 122
5.33 Variations mensuelles des concentrations en CO_2 124
5.34 Évolution temporelle de la teneur en eau et des concentrations en CO_2 128
5.35 Évolution temporelle de la température et des concentrations en CO_2 129
5.36 Évolution temporelle de la pression atmosphérique et des concentrations en CO_2 130
5.37 Évolution des concentrations en CO_2 autour de la cavité expérimentale 133
5.38 Schéma de fonctionnement de la chambre à flux de CO_2 136
5.39 Cycle journalier des flux de CO_2 moyennés par heure 138
5.40 Cycle journalier des flux de CO_2 en fonction des mois pour 2010 et 2013 139
5.41 Cycle journalier des flux de CO_2 en fonction des mois pour 2011 . 140
5.42 Cycle journalier des flux de CO_2 en fonction des mois pour 2012 . 141
5.43 Cycle journalier des flux de CO_2 pour les mois de janvier à avril . 143
5.44 Cycle journalier des flux de CO_2 pour les mois de mai à août . . . 144
5.45 Cycle journalier des flux de CO_2 pour les mois de septembre à décembre 145
5.46 Évolution des moyennes mensuelles des flux de CO_2 en fonction des mois et des années 149
5.47 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des flux de CO_2 151
5.48 Comparaison de l'évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres climatiques 153
5.49 Concentrations moyennes en ions majeurs en fonction de la profondeur dans la zone vadose 157
5.50 Diagrammes de Stiff des eaux de la zone vadose 159

5.51 Schéma conceptuel de la dynamique du CO_2 dans la zone vadose carbonatée 164

6.1 Schéma d'emplacement des sondes autour de la cavité expérimentale 168
6.2 Schéma du système d'injection lors de l'expérience de traçage à l'argon et à l'hélium 169
6.3 Évolution des paramètres atmosphériques lors de l'expérience de traçage à l'argon 170
6.4 Chromatogramme obtenu avec les paramètres du micro-GC (Voie A) 171
6.5 Évolution des concentrations observées et simulées en argon dans et autour de la cavité lors de l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium 175
6.6 Évolution des concentrations en Ar observées dans le massif carbonaté lors de l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium 176
6.7 Système d'injection de gaz dans la cavité expérimentale 178
6.8 Évolution des paramètres climatiques lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 180
6.9 Remplissage de la cavité et évolution de la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 181
6.10 Évolution des concentrations en CO_2 mesurées et simulées dans et autour de la cavité expérimentale lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 184
6.11 Évolution des flux de CO_2 sortant de la cavité lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 185
6.12 Évolution des concentrations en CO_2 mesurées dans le massif carbonaté lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 186
6.13 Temps de rétention du CO_2 en fonction de la distance à la source lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 188
6.14 Évolution des concentrations en CO_2 aux niveau des sondes CK3, CK4 et CK5 189
6.15 Évolution des concentrations en gaz rares mesurées et simulées dans la cavité expérimentale lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 191
6.16 Évolution des flux de He et Kr sortant de la cavité lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés 192
6.17 Évolution des concentrations observées et simulées en CO_2 et gaz rares au point LH lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés . 197
6.18 Profils de tomographie de résistivité électrique autour de la cavité expérimentale 201

7.1 Schéma de l'approche thermodynamique de l'étude du pouvoir tampon d'une fuite de CO_2 sur la zone vadose carbonatée 210

7.2 Dissolution du CO_2 en fonction de la porosité et de la saturation en eau dans une zone vadose carbonatée 211
7.3 Évolution des teneurs en eau et en gaz en fonction de la saturation du milieu poreux 212
7.4 Influence de la composition de l'eau sur la dissolution du CO_2 . . 215
7.5 Schéma de l'approche cinétique de dissolution de la calcite pour différents facteurs A/V et différentes P_{CO_2} 217
7.6 Cinétiques de dissolution de la calcite en fonction du paramètre $\frac{A}{V}$ pour différentes P_{CO_2} 218
7.7 Schéma de la structure du pore avant et après passage d'un front de CO_2 220
7.8 Schéma de la conception du modèle de transport par diffusion de la phase gazeuse 221
7.9 Validation du modèle numérique avec le schéma explicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1} 226
7.10 Validation du modèle numérique avec le schéma explicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1} 227
7.11 Validation du modèle numérique avec le schéma implicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1} 227
7.12 Schéma du modèle de transport réactif 229
7.13 Résultats issus des simulations numériques et expérimentaux pour He à 3.6 m de la cavité 232
7.14 Résultats issus des simulations numériques et expérimentaux pour Kr à 3.6 m de la cavité 234
7.15 Résultats issus des simulations numériques et expérimentaux pour le CO_2 à 3.6 m de la cavité 235
7.16 Résultats issus des simulations numériques et expérimentaux pour le CO_2 à 4.6 m de la cavité 237
7.17 Résultats issus des simulations numériques (vert) et expérimentaux (bleu) pour le CO_2 à 5.2 m de la cavité 238
7.18 Influence du transport du CO_2 sur l'eau et le calcaire à 3.6 m de la source 240
7.19 Influence de la saturation en eau dans le milieu poreux sur la consommation du CO_2 de la phase gazeuse, à 3.6 m de la source . 241
7.20 Influence du paramètre A/V sur la consommation du CO_2 de la phase gazeuse, à 3.6 m de la source 242
7.21 Influence de l'aspect réactif du transport du CO_2 dans une ZNS carbonatée 243
7.22 Évolution de la masse volumique de l'air en fonction de la teneur en CO_2 à 15 °C. 245
7.23 Facteur de tortuosité en fonction de la saturation en eau. 246
7.24 Schéma du transport du CO_2 entre le toit de la cavité expérimentale et le pilier ouest 248

8.1 Temps d'arrivée relatifs des traceurs (He, Ar, Kr) et du CO_2 . . . 251

8.2 Schéma conceptuel des mécanismes de transport du CO_2 dans une zone vadose carbonatée 253
8.3 Schéma conceptuel de la capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée face à une fuite diffuse de CO_2 255
A.1 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil D1 303
A.2 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil O1 304
A.3 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil O2 305
A.4 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil S1 306
A.5 Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil S2 307
A.6 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 2 309
A.7 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 4 310
A.8 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 7 311
A.9 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 20 312
A.10 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 36 313
A.11 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 37 314
A.12 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 38 315
A.13 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 41 316
A.14 Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 42 317

Liste des tableaux

2.1 Équations d'estimation du coefficient de tortuosité 25

4.1 Texture du calcaire autour de la cavité d'injection 47
4.2 Coefficients de Brooks et Corey et de Van Genuchten 50
4.3 Perméabilité du calcaire autour de la cavité d'injection 50
4.4 Résultats de porosimétrie mercure 53
4.5 Résultats d'analyse de surface spécifique par BET 55
4.6 Porosité et rayon de pore à partir des analyses d'images de microscopie optique 58
4.7 Résultats de la caractérisation minéralogique par calcimètre de Bernard 60
4.8 Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques du réservoir carbonaté 64

5.1 Analyse statistique descriptive des teneurs en eau volumiques (%), en surface, au contact et dans le massif carbonaté 76
5.2 Analyse statistique descriptive globale des températures (°C) dans la zone vadose carbonatée 81
5.3 Corrélations entre les moyennes journalières des concentrations en CO_2 pour l'ensemble des sondes de surface 126
5.4 Analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 mesurées sur les sondes situées autour de la cavité expérimentale 134
5.5 Analyse statistique descriptive des flux de CO_2 (μmol m^{-2} s^{-1}) . 137
5.6 Comparaison qualitative des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques 147
5.7 Simulations PHREEQC sur la composition des eaux du tableau A.26 en annexe A : Force ionique, log de l'indice de saturation vis à vis de la calcite et log de la P_{CO_2} associée 158
5.8 Composition moyenne de l'eau prélevée dans la zone vadose carbonatée à $\approx$ 7 m de profondeur 163

6.1 Paramètres analytiques du micro-GC pour la séparation de l'argon 172
6.2 Gamme étalon du micro-GC lors du test de traçage de juin 2011 . 174
6.3 Paramètres analytiques du micro-GC pour la séparation du CO_2 . 183
6.4 Caractéristiques des pics de CO_2 observés dans le massif carbonaté 187

6.5 Paramètres physiques intégrés dans les simulations faites à l'aide du logiciel COORES^{TM} 194
6.6 Paramètres chimiques intégrés dans les simulations faites à l'aide du logiciel COORES^{TM} 195
6.7 Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux issus de la modélisation à l'aide du logiciel COORES^{TM} pour les sondes situées dans le massif carbonaté 198

7.1 Paramètres d'entrée des simulations PHREEQC 209
7.2 Composition moyenne (2006-2008) de l'eau prélevée dans la zone vadose carbonatée à $\approx$ 7 m de profondeur et variations appliquées pour PHREEQC 214
7.3 Liste des variables du modèle numérique de transport par diffusion 225
7.4 Paramètres d'entrée du modèle réactif 1D de transport par diffusion de la phase gazeuse 230
7.5 Temps de rétention du CO_2 et concentration maximale atteinte dans la phase gazeuse à 3.6 m de la source en fonction de la saturation en eau. 242

A.1 Analyse statistique descriptive des données météorologiques 282
A.2 Évolution des moyennes mensuelles de la pression atmosphérique (mbar) 283
A.3 Évolution des moyennes mensuelles de la température atmosphérique284
A.4 Évolution des moyennes mensuelles de l'ensoleillement (W m^{-2}) . 285
A.5 Évolution des moyennes mensuelles de l'hygrométrie (%) 286
A.6 Évolution des moyennes mensuelles de la vitesse du vent (m s^{-1}) . 287
A.7 Évolution des précipitations cumulées mensuelles (mm) 288
A.8 Analyse par heure des pressions barométriques 289
A.9 Analyse par heure des températures atmosphériques 290
A.10 Analyse par heure de l'ensoleillement 291
A.11 Analyse par heure de l'hygrométrie 292
A.12 Analyse par heure de la vitesse du vent 293
A.13 Évolution mensuelle des teneurs en eau volumiques (%) à 10 cm de profondeur 294
A.14 Évolution mensuelle des teneurs en eau volumiques (%) à 35 cm de profondeur 295
A.15 Évolution mensuelle des teneurs en eau volumiques (%) autour de la cavité expérimentale, sous la couche d'argile (point A) 296
A.16 Évolution mensuelle des températures (°C) à 10 cm de profondeur 297
A.17 Évolution mensuelle des températures (°C) à 35 cm de profondeur 298
A.18 Évolution mensuelle des températures (°C) autour de la cavité expérimentale, sous la couche d'argile (point A) 299
A.19 Analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 (ppmv) des sondes du groupe 1. 300

A.20 Analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 (ppmv) des sondes du groupe 2. 301
A.21 Récapitulatif des concentrations en CO_2 par groupe et par couche. 302
A.22 Analyse par heure des flux de CO_2 308
A.23 Analyse statistique descriptive des flux de CO_2 en fonction des mois et des années (1) 318
A.24 Analyse statistique descriptive des flux de CO_2 en fonction des mois et des années (2) 319
A.25 Évolution des flux de CO_2 en fonction des mois, années confondues 320
A.26 Composition chimique moyenne (2006-2008) des eaux de la zone vadose en fonction de la profondeur 321

Chapitre 1

Introduction générale

Le dioxyde de carbone ou CO_2 est un gaz présent naturellement dans l'atmosphère terrestre. Le CO_2, ainsi que d'autres gaz comme le méthane (CH_4) ou le protoxyde d'azote (N_2O), est définit comme étant un gaz à effet de serre, c'est à dire qu'il retient la chaleur par absorption des infra-rouges réfléchis ou émis par la Terre. Ce phénomène naturel permet de conserver la température moyenne de la Terre autour de 18 °C (Tremblay, 2005). L'augmentation des concentrations de ce gaz suite aux activités anthropiques résulte dans ce qui est communément appelé aujourd'hui le changement climatique. Ce phénomène est principalement lié à la combustion de carburants d'origine fossile, l'exploitation du sol et la déforestation (IPCC, 1997). Le réchauffement du système climatique est sans équivoque. A l'échelle du globe, une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer sont déjà observés (Pachauri et Reisinger, 2008).

Le rapport historique évident établi entre les émissions de dioxyde de carbone et l'évolution de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère, ainsi que la connaissance étendue du cycle du carbone, impliquent que si l'Homme continue d'employer des combustibles fossiles, de produire du ciment et de dégager du CO_2 dans le cadre de l'exploitation du sol, au rythme passé, actuel ou à un rythme plus rapide à l'avenir, la concentration de ce gaz dans l'atmosphère va s'élever (IPCC, 1997). A cause des émissions de carbone anthropique annuelles de l'ordre de 7×10^{15} g, la concentration atmosphérique en CO_2 n'a cessée d'augmenter ces dix dernières années, avec une croissance estimée entre 1.58 et 2.53 ppmv par an (Hofmann *et al.*, 2009; Kapiluto *et al.*, 2007; Le Guénan et Rohmer, 2011; Tans, 2010). La tendance que suivent les concentrations en CO_2 aura un impact direct sur l'amplitude et la vitesse du changement climatique futur (Ridgwell et Zeebe, 2005).

Le cycle naturel, ou non perturbé par l'Homme (avant 1750), du carbone est présenté sur la figure 1.1. Cette figure présente les flux de carbone entre la biosphère terrestre, l'océan et l'atmosphère, en prenant en compte les flux dits naturels (flèches noires) et anthropiques (flèches rouges). Bien que les flux an-

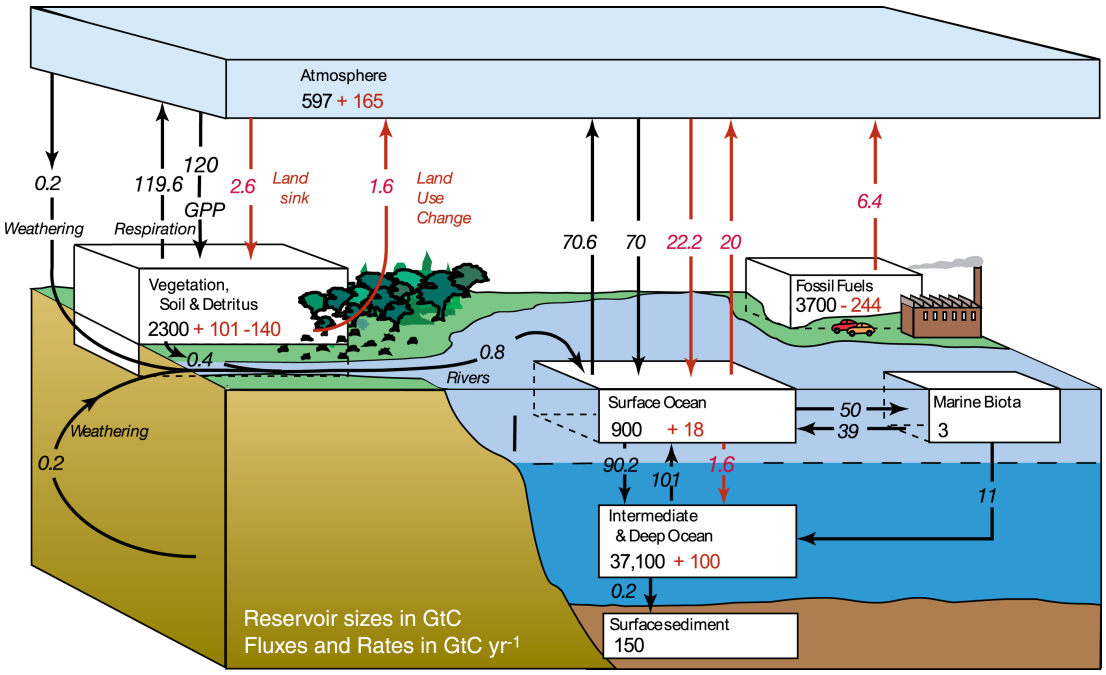

Figure 1.1 : Représentation schématique du cycle du carbone (IPCC, 2007). Les flèches noires et rouges indiquent les flux dits naturels et anthropiques, respectivement.

thropiques ne soient qu'un mince pourcentage par rapport aux flux naturels, ces variations entrainent des modifications mesurables dans les différents réservoirs (IPCC, 2007). Ces différents réservoirs sont les sols, les eaux de surface ou souterraines, les sédiments, la biomasse ou l'atmosphère (Sigg *et al.*, 2000).

La capture et la séquestration du carbone est une des options pour réduire les émissions anthropiques de carbone en direction de l'atmosphère (IPCC, 2005). La séquestration géologique a la capacité et la longévité potentielles pour diminuer de façon significative les émissions anthropiques de CO_2, en le séquestrant loin de l'atmosphère terrestre où il agit comme gaz à effet de serre (Amonette *et al.*, 2010; Holloway *et al.*, 2007; Oldenburg et Unger, 2003b). L'intérêt porté à cette méthode pour réduire les émissions de CO_2 a mis en avant le besoin d'améliorer les connaissances concernant les capacités géologique de stockage. Une des principales qualités d'un site de séquestration de CO_2 sera de présenter une probabilité de fuites minimale (absence de fracturation naturelle, roche de couverture compacte, puits en bon état...) (Oldenburg et Lewicki, 2006). Les formations géologiques ayant le plus grand potentiel pour la séquestration de CO_2 sont les aquifères salins profonds ou d'anciens réservoirs de gaz ou de pétrole (figure 1.2) (Gaus, 2010). Des vérifications seront alors nécessaires pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuite de CO_2 du lieu de séquestration et pouvant s'échapper par la suite vers l'atmosphère. En effet, deux types de scénarios de fuite ont été envisagés. Le premier scénario de fuite concerne les fuites brutales lors de la phase

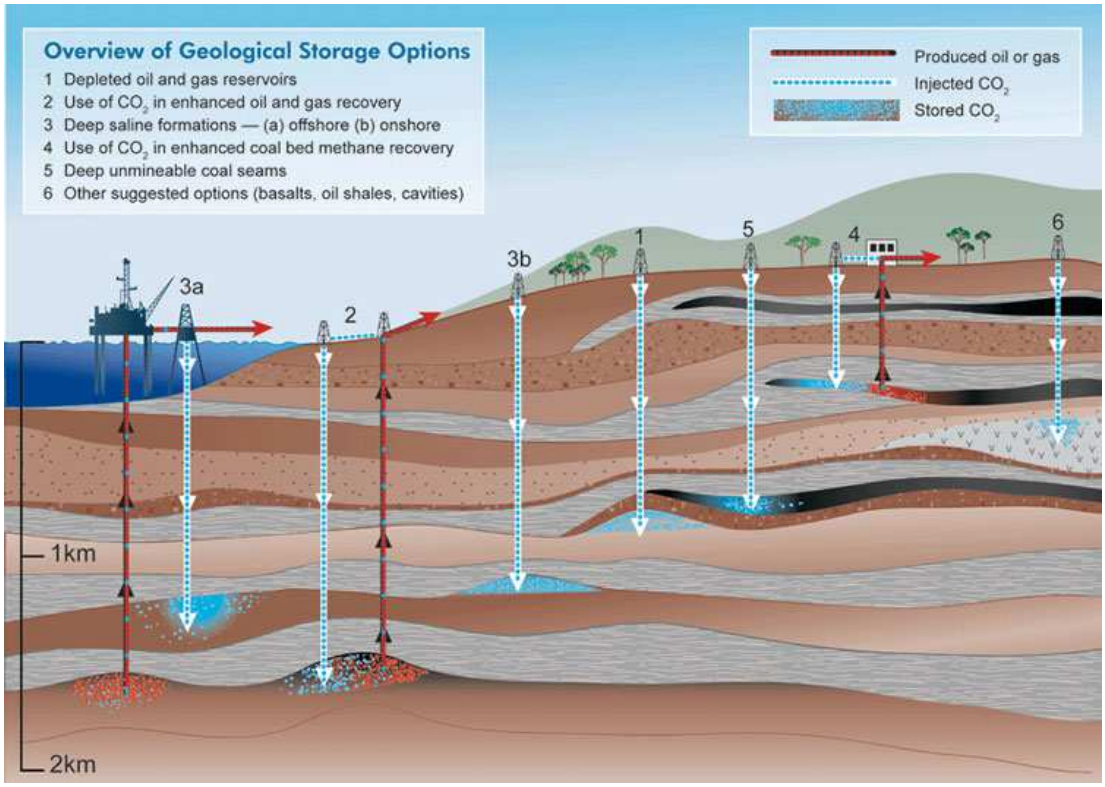

Figure 1.2 : Représentation schématique des possibilités de séquestration géologique du carbone (IPCC, 2005).

d'enfouissement et durerait une période assez courte. Le second scénario concerne des fuites provenant de puits abandonnés, à partir de défauts ou de fractures qui n'auraient pas été identifiées. C'est ce dernier scénario qui semble le plus inquiétant car sans surveillance, cette fuite pourrait perdurer et entrainer des séquelles sur l'environnement et des risques pour les populations (Harvey *et al.*, 2012).

Des concentrations élevées en CO_2 en proche surface pouvant entrainer des problèmes environnementaux et de santé publique, une surveillance sera alors nécessaire en proche surface (Esposito et Benson, 2012; Oldenburg et Unger, 2003a). En effet, des concentrations élevées en CO_2 en proche surface auraient un impact sur l'environnement (modification du pH entrainant un changement sur la chimie des nutriments, des éléments sensibles aux conditions redox, des éléments traces métalliques et sur la croissance des plantes) (Bachu, 2008). Chez l'être humain, des concentrations élevées en CO_2 peuvent entrainer différents symptômes en fonction de la concentration en CO_2, du temps d'exposition et de paramètres physiologiques des individus exposés. Ces symptômes peuvent se manifester de différentes façons, allant de la détresse respiratoire, céphalées, vertiges, troubles visuels et pouvant conduire jusqu'au coma ou à la mort du sujet exposé (INRS, 2005).

Des dispositions particulières doivent alors être prises pour parer à tous risque. Ceci a en effet été précisé par des directives européennes portant sur ce sujet. Concernant la surveillance par exemple (Directive 2009/31/CE, 2009), les états membres veillent à ce que l'exploitant procède à la surveillance des installations d'injection, du complexe de stockage (y compris si possible de la zone de diffusion du CO_2) et, s'il y a lieu, du milieu environnant afin de :

- comparer le comportement réel du CO_2 et de l'eau de formation dans le site de stockage à la modélisation de ce comportement ;
- détecter les irrégularités notables ;
- détecter la migration de CO_2 ;
- détecter les fuites de CO_2 ;
- détecter des effets délétères manifestes sur le milieu environnant, y compris en particulier sur l'eau potable, pour les populations humaines ou pour les utilisateurs de la biosphère environnante ;
- évaluer l'efficacité des mesures correctives prises en vertu de l'article portant sur les mesures en cas de fuite ou d'irrégularité notable ;
- mettre à jour l'évaluation de la sécurité et de l'intégrité du complexe de stockage à court et à long terme, y compris en déterminant si le CO_2 stocké restera confiné parfaitement et en permanence.

Ces dernières années, plusieurs études portant sur la séquestration géologique du CO_2, les moyens pour y parvenir, ses impacts et barrières à son déploiement ont été menées à travers le monde (Bachu, 2008; Gaus, 2010). Ces travaux de recherche portent sur les outils de surveillance en proche surface pour détecter et quantifier les panaches de CO_2 et leur discrimination vis à vis des variations naturelles (Battani *et al.*, 2010; Cortis *et al.*, 2008; Gal *et al.*, 2010; Jeandel *et al.*, 2010; Kharaka *et al.*, 2010; Locke II *et al.*, 2011; Schilling *et al.*, 2009; Spangler *et al.*, 2009; Würdemann *et al.*, 2010), sur des études par modèles numériques (Cook *et al.*, 1998; Cortis *et al.*, 2008; de Lary *et al.*, 2012; Esposito et Benson, 2011, 2012; Oldenburg et Unger, 2003a,b, 2004; Teng et Yamasaki, 1998), sur le management du risque (Le Guénan *et al.*, 2011), ou l'acceptation sociale des projets de capture et stockage du carbone (Oltra *et al.*, 2010; Polson *et al.*, 2012).

Certaines des études précédemment citées incluent plusieurs aspect de ce type de projet. Par exemple, Lewicki *et al.* (2008) et Amonette *et al.* (2010) ont fait des injections de CO_2 à différents débits pendant plusieurs jours à partir d'un puits horizontal, situé à faible profondeur (1.3 - 2.5 m de profondeur) sous un aquifère, sur le site expérimental du ZERT (*Zero Emissions Research and Technology*) à Bozeman (Montana, États-Unis). En plus de tester différentes techniques de détection et de quantification d'une fuite de CO_2 en surface, ils ont aussi caractérisé l'évolution spatio-temporelle de fuites de CO_2 (figure 1.3), mettant en

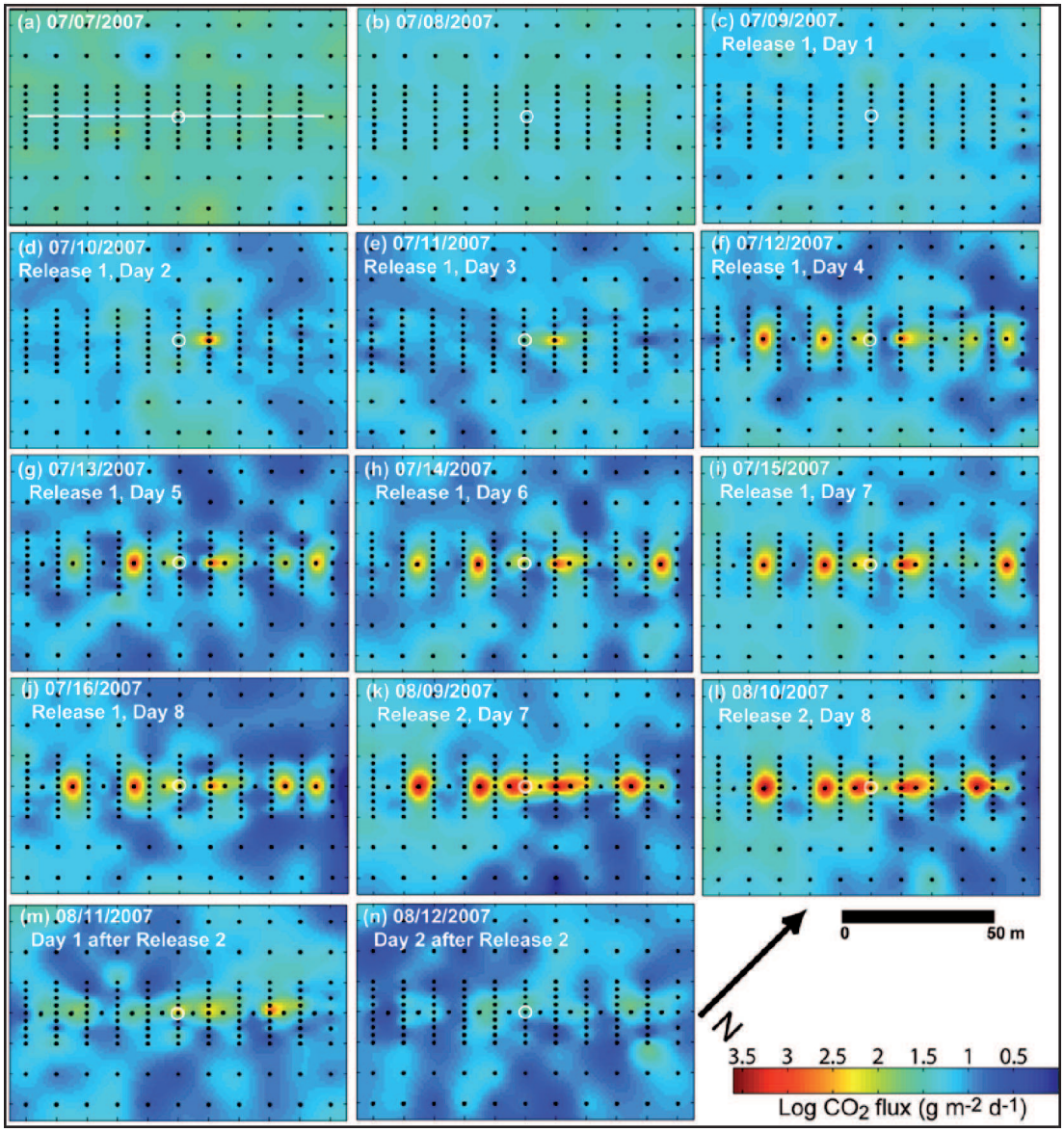

Figure 1.3 : Carte des log de flux de CO_2 mesurés lors de la première (a-j) et de la seconde (k-n) injection sur le site du ZERT (Lewicki *et al.*, 2008). Les ronds noirs représentent la localisation des points de mesure. Le cercle blanc représente l'origine de la grille de mesure. La ligne blanche sur (a) montre l'emplacement du puits horizontal d'injection.

avant l'influence de facteurs externes tels que les variations naturelles des flux de CO_2 d'origine biologiques, les paramètres climatiques et la teneur en eau dans le sol. Lewicki *et al.* (2008) ont comparé les résultats d'un modèle numérique 2D (TOUGH2/EOS7CA) à ceux obtenus expérimentalement pour étudier les procédés de transport du CO_2 et prédire l'amplitude et la distribution du signal de fuite de CO_2. Ils ont montré en particulier l'importance d'établir une ligne de base avant de réaliser les injections de CO_2 dans les réservoirs. En effet, celle-ci est indispensable pour pouvoir discriminer les variations naturelles des variations induites par une fuite de CO_2. Elle doit s'étendre sur une période minimum de un an afin d'observer les variations saisonnières (Romanak *et al.*, 2012).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de cette problématique. Il a pour objectif la caractérisation, la quantification et la modélisation du transport et des interactions du CO_2 dans une zone non saturée carbonatée suite à une fuite diffuse provenant d'un site de séquestration géologique de CO_2. Afin d'apporter des éléments de réponse à cette problématique, ce manuscrit va présenter les différents axes de recherche étudiés durant ce travail de thèse.

Le chapitre deux de ce mémoire présentera un état de l'art des connaissances scientifiques en lien avec les problématiques de l'étude. La définition de la zone non saturée ou zone vadose y sera présentée ainsi que les caractéristiques des phases en présence dans ce type de réservoir. Les modes de transport dans la zone non saturée seront également abordés, ainsi que les travaux portant sur la thermodynamique et la cinétique du système calco-carbonique (CO_2-H_2O-$CaCO_3$).

Le troisième chapitre présentera le site expérimental de Saint-Émilion, son contexte géographique et géologique, la configuration de ce site expérimental, ainsi que son instrumentation.

Une caractérisation de l'hétérogénéité du système réservoir carbonaté sera abordée dans le quatrième chapitre. Dans cette partie seront présentés les échantillons prélevés sur le site expérimental de Saint-Émilion ainsi que les résultats de la caractérisation pétrophysique et minéralogique de la phase solide du réservoir carbonaté.

Le cinquième chapitre va présenter le fonctionnement naturel de la zone non saturée carbonatée et caractériser les phases liquides et gazeuses. Cette étude s'est appuyée sur la caractérisation météorologique des entrants à la surface, celle de la teneur en eau ainsi que celle de la température dans la zone vadose carbonatée. La caractérisation chimique de la phase gazeuse présente dans la zone non saturée sera abordée également dans ce chapitre, tout comme la caractérisation géochimique de la phase liquide du milieu poreux.

La caractérisation de l'extension des panaches de CO_2 et de gaz rares (argon, hélium, krypton) lors d'expériences de fuite diffuse dans la zone vadose carbona-

tée sera présentée dans le chapitre six. Cette partie décrira la réalisation d'une expérience de traçage à l'argon et à l'hélium, ainsi que l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (hélium et krypton), dans la zone vadose carbonatée. Une interprétation par modèle numérique de ces expériences de fuite diffuse sera présentée également dans ce chapitre.

Le septième chapitre présentera les résultats obtenus à l'aide de simulations numériques pour caractériser les interactions géochimiques entre la phase gazeuse, la phase aqueuse et la phase solide lors d'une fuite diffuse de CO_2 dans une zone vadose carbonatée. L'influence de différents paramètres de la zone vadose carbonatée (porosité, teneur en eau) ainsi que la dissolution de la calcite et la capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée seront abordés dans ce chapitre.

Pour clore ce mémoire, une conclusion générale sera présentée dans le huitième chapitre.

Chapitre 2

État de l'art

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes notions scientifiques abordées par ce sujet de recherche. Les définitions, caractéristiques et modes de fonctionnement d'un système en zone non saturée et du système calco-carbonique abordés par la thématique seront donc présentés dans les paragraphes suivants. La zone non saturée sera présentée dans un premier temps, en mettant en avant sa définition et les caractéristiques des trois phases qui la composent. Les modes de transport dans la zone non saturée seront présentés dans une seconde section. La présentation du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ sera faite dans un troisième temps, en abordant les aspects thermodynamiques et cinétiques du système calco-carbonique.

2.2 Zone non saturée : définitions et caractéristiques

La zone non saturée (ZNS) ou zone vadose (figure 2.1) est définie comme étant la zone située entre la surface du sol et la zone saturée (Longman, 1980; Nielsen *et al.*, 1986). De par cette situation, la zone vadose a souvent un rôle déterminant quant à l'avenir des polluants déversés sur le sol (Wissmeier et Barry, 2008) et sa contamination peut entrainer une plus grande exposition des Hommes et des animaux aux polluants, ce qui augmente le risque potentiel de problèmes de santé. Les résultats d'études menées par Mercury *et al.* (2004) montrent que sous certaines conditions climatiques, la zone non saturée peut s'avérer être un puits pour les gaz atmosphériques plus efficace que les aquifères saturés (Lassin *et al.*, 2005). L'épaisseur d'une ZNS est très variable, allant de quelques mètres à plusieurs centaines de mètres (Stephens, 1996). Elle peut être subdivisée en trois sous-zones (Castany, 1982) :

- la zone d'évapotranspiration (ou interface sol/sous-sol) soumise à des variations de teneurs en eau importantes provoquées par l'infiltration et l'évapotranspira-

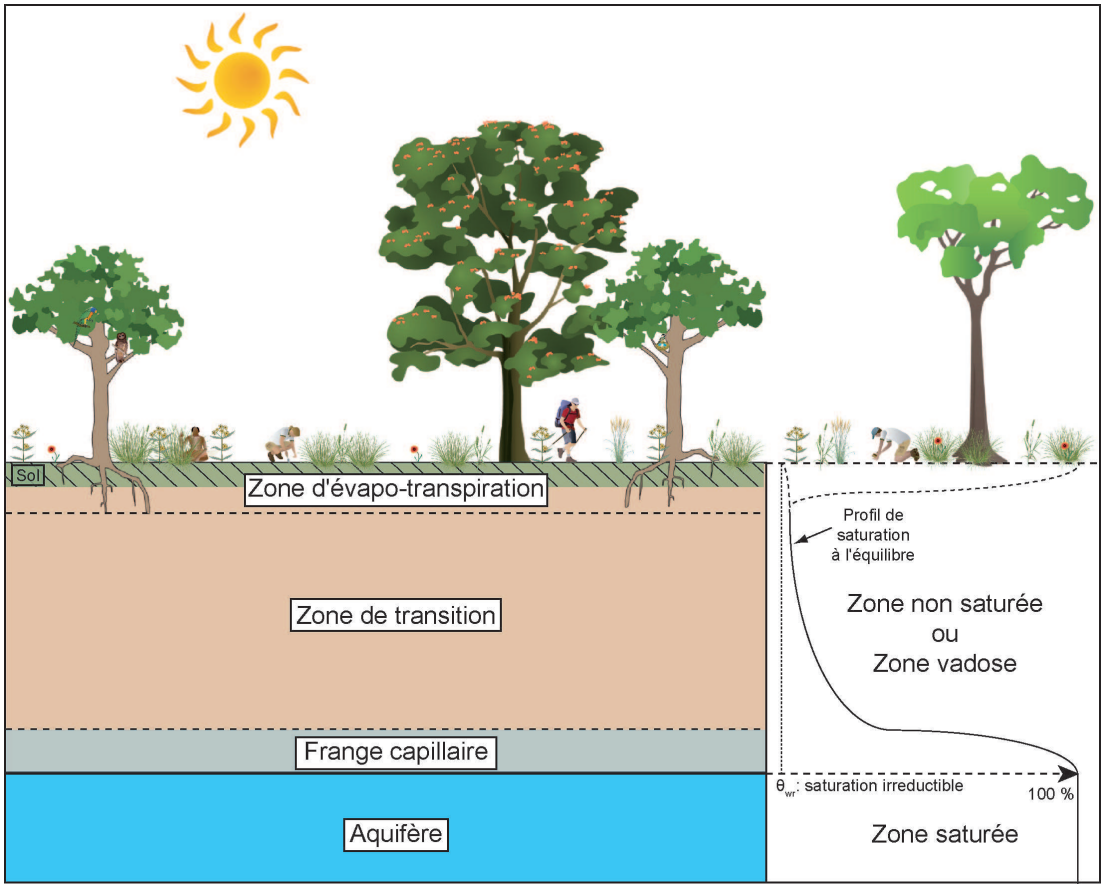

Figure 2.1 : Représentation schématique de la zone vadose ou zone non saturée (ZNS). Elle est située entre la surface et la zone saturée. Cette zone peut être divisée en trois partie : la zone du sol ou zone d'évapotranspiration, la zone de transition et la frange capillaire. le profil de saturation en eau dans la ZNS évolue en fonction du temps et de la profondeur.

tion. Sa profondeur varie en fonction du type de sol et du climat ;

- la zone de transition où la teneur en eau est voisine de la capacité de rétention (rapport du volume d'eau de rétention au volume total, en pourcentage) ;

- la frange capillaire qui est alimentée en eau par l'eau de la zone saturée remontant pas ascension capillaire.

La ZNS est un système continu dont les extrémités sont représentées par la zone du sol ou zone de solution ou d'évapotranspiration, et la zone de précipitation ou frange capillaire. L'une ou l'autre de ces zones peut être très petite en fonction de paramètre locaux comme le climat, la quantité de végétation, l'épaisseur du sol et l'épaisseur de la zone vadose dans son ensemble (Longman, 1980).

La température est un facteur important qui influe sur la plupart des réactions ayant lieu dans la zone vadose. La température du sol affecte l'activité microbienne, la croissance et la distribution des racines, ainsi que les réactions chimiques. Comme la température du sol varie en fonction de la profondeur, la réponse biologique et chimique diffère en fonction de ce profile de température. L'activité biologique, le développement des racines et leur distribution sont donc directement corrélés à la température ainsi qu'à la quantité d'eau présente dans la ZNS (Bertolo *et al.*, 2006; Schelde *et al.*, 1998; Sung *et al.*, 2002)

Une zone non saturée est donc constituée d'une phase solide, d'une phase liquide et d'une phase gazeuse. Les caractéristiques de chacune de ces phases vont être développées dans les paragraphes suivants.

2.2.1 La phase solide de la ZNS carbonatée : un milieu poreux

Un milieu poreux naturel est une roche constituée de particules minérales solides, plus ou moins cimentées, formant un squelette autour duquel subsistent des espaces vides. Ces espaces vides peuvent être occupés par des fluides, dont l'eau. La porosité totale d'un milieu poreux (Θ, [-]) est définie comme étant le volume des vides [L^3] divisé par le volume total [L^3] de la roche (de Marsily, 2004). Cependant, la distinction doit être faite entre l'existence de ces vides et leur interconnexion permettant à un fluide d'y circuler (de Marsily, 1981). La porosité totale d'un milieu poreux peut se diviser en deux catégories : la porosité "occluse" qui désigne les vides non connectés et la porosité "accessible" qui désigne l'ensemble des pores qui vont être accessibles aux phases liquides et/ou gazeuses lors de leur transport (Cosandey et Robinson, 2000; Musy et Soutter, 1991). L'accessibilité de ces pores est fonction des caractéristiques rhéologiques du fluide concerné. La perméabilité absolue ou intrinsèque (k, [L^2]) d'un milieu poreux est définie comme étant la capacité du milieu poreux à se laisser traverser par un fluide saturant l'ensemble des pores. Elle se calcule suivant la loi de Darcy présentée plus loin. Les caractéristiques d'un milieu poreux (composition, porosité, perméabilité) vont évoluer dans le temps en fonction de l'environnement de ce milieu poreux. Ces modifications sont regroupées sous le terme de diagenèse.

La diagénèse est l'ensemble des procédés physiques, chimiques et biologiques qui, par compaction, cimentation, dissolution, recristallisation, remplacement et authigénèse (précipitation d'un nouveau minéral dans le pore), modifient les sédiments après leur dépôt. Ces processus de diagénèse commencent juste après le dépôt et continuent jusqu'au métamorphisme, phénomène englobant les réactions qui sont dues à l'influence de la pression et de la température ($>$ 150-200 °C) (Flügel, 2004; Tucker, 1991) ou jusqu'à leur érosion. La diagenèse découle de processus qui ont une grande importance dans l'étude des carbonates parce qu'ils peuvent modifier la texture, la structure et la composition des sédiments originaux, tout

en leur gardant ou non certaines propriétés originelles (porosité, perméabilité) (Cailleau, 1982).

Les roches carbonatées sont des roches sédimentaires composées d'une grande proportion de carbonate. Lorsque l'ion carbonate (CO_3^{2-}) est associé avec des cations divalents, il forme différents minéraux. Ces minéraux sont nombreux mais seuls trois d'entre eux sont abondants : la calcite ($CaCO_3$), l'aragonite ($CaCO_3$) et la dolomite ($Ca_xMg_{1-x}CO_3$) (Foucault et Raoult, 2001). Sur Terre, sur le long terme, les carbonates jouent un rôle majeur dans le rétrocontrôle du climat. En effet, les processus d'altération ayant lieu dans des substrats carbonatés impliquent la consommation ou l'émission de CO_2 et de ce fait, une contribution à court terme sur la balance carbone (Serrano-Ortiz *et al.*, 2010).

La diagénèse des carbonates implique majoritairement les minéraux carbonatés (aragonite, calcite et dolomite) mais aussi d'autres minéraux comme le quartz, les feldspaths, les argiles, les phosphates, les oxydes et sulfures de fer et parfois des évaporites (ex. gypse ($CaSO_4$,$2H_2O$), anhydrite ($CaSO_4$) et halite (NaCl)) (Tucker, 1991). Lors de la diagenèse des carbonates, la cimentation et la compaction sont à l'origine de la diminution de porosité primaire intergranulaire. C'est l'un des principaux processus de lithification, c'est à dire de consolidation d'un sédiment meuble ou construit. Cette cimentation est provoquée par la précipitation des carbonates, dont les cristaux ont des propriétés optiques, des formes et des faciès différents suivant l'environnement physico-chimique du milieu de formation. Il devient évident que le principal problème à résoudre est de définir les conditions physico-chimiques de précipitation des différents ciments et des transformations diagénétiques affectant la roche. De cette façon, il devient possible de trouver la ou les relations qui existent entre les types de ciment et les phases diagénétiques successives affectant un sédiment et ainsi de mieux comprendre les phénomènes qui dirigent la répartition dans l'espace des réservoirs poreux (Cailleau, 1982).

Un système poreux calcaire peut être défini par trois composantes interdépendantes : les grains de la matrice solide, les fluides interstitiels et le ciment colmatant plus ou moins les pores. Les grains de la matrice solide interviennent sur la genèse des sédiments de plusieurs manières (Dragonne *et al.*, 1975) :

- avant la cimentation, la précipitation du ciment est freinée ou empêchée par le mouvement des grains ;
- au cours de la cimentation, le rapprochement des grains par compaction modifie la structure du ciment dans les pores ;
- la nature minéralogique, la dimension, l'orientation cristallographique et l'état de surface des cristaux constituant les grains jouent un rôle fondamental pendant le premier stade de la cimentation au cours de la nucléation hétérogène ;
- les transformations minéralogiques des grains modifient la composition chimique du système, notamment en libérant ou en mobilisant les ions Ca^{2+},

Mg^{2+},...

L'eau interstitielle intervient directement sur la croissance cristalline ; sa circulation assure le transport de matière au sein du système (Dragonne *et al.*, 1975). Les ciments de la zone vadose montrent une distribution irrégulière et sont souvent concentrés au voisinage des contacts entre les grains. Ce sont en général de petits cristaux de forme isomorphe, des ciments en ménisques ou stalactites (Cojan et Renard, 2006) (figure 2.2). Ce phénomène est caractéristique de ce type de milieu vadose et pourrait être expliqué de par le faible volume de solution ainsi que d'un temps de contact relativement faible entre le ciment et la solution. Dans cette zone vadose, de l'air et de l'eau météorique se retrouvent dans les pores des sédiments. Les échanges d'ions qui ont lieu dans cet environnement aboutissent à la formation de calcite peu magnésienne (stabilisation du milieu poreux) (Flügel, 2004; Tucker, 1991; Tucker et Wright, 1990). Dans cette zone vadose est observée la formation de ciment interparticulaire en mosaïque, précipité aux contact des grains ou ayant la forme d'un croissant à la base des grains. Ce type de cimentation a une grande importance sur la perméabilité (Cailleau, 1982). En zone vadose, les solutions sont en général assez agressives à cause des fortes pressions partielles en CO_2 (P_{CO_2}, [M L^{-1} t^{-2}]). De plus, les temps de résidence de l'eau sont courts à l'exception de certaines régions bien délimitées, comme le film d'eau au contact et autour des grains. C'est pourquoi, dans cette zone, la calcite est sujet à la dissolution. Les ciments qui y précipitent sont de la calcite et leur distribution est aléatoire comme des "patchs" dans la roche. Cette cimentation peut s'étendre de façon considérable. Cependant, elle est souvent limitée de par les passages préférentiels de la solution dans la roche et par l'agressivité des eaux dans cette zone. Des phénomènes de dissolution y seront donc plutôt observés (Morse et Mackenzie, 1993).

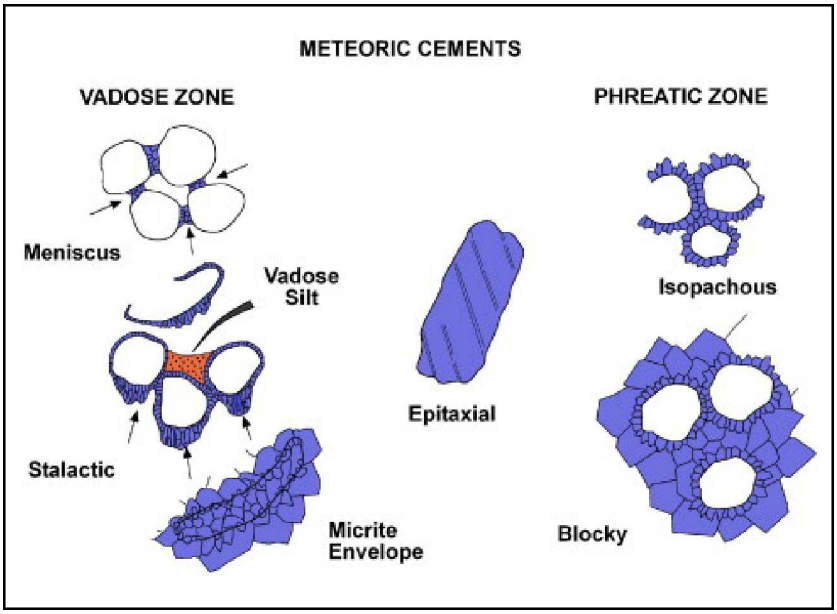

Figure 2.2 : Morphologie des principaux types de ciments précipités lors de diagenèse météorique en environnement vadose (à gauche) ou phréatique (à droite) (Armenteros, 2010).

- Classification texturale des roches sédimentaires carbonatées

Les carbonates peuvent être classés en plusieurs catégories, fonctions de leur couleur, de la taille des grains ou des cristaux, de leur composition et de leur texture (Tucker et Wright, 1990). L'une des plus simples et des plus utilisées est la classification de Dunham, basée sur la texture, et distingue (Tucker et Wright, 1990) :

- *grainstone* regroupant les grains sans matrice,

- *packstone* regroupant les grains en contact, avec matrice,

- *wackestone* regroupant les grains grossiers "flottant" dans une matrice et

- *mudstone* ou micrite.

Cette classification a été complétée par Embry et Klovan (1971), qui l'ont développée, en particulier pour les tailles de grains grossiers (*floatstone* et *rudstone*). La classification de Dunham, Embry et Klovan (figure 2.3) présente plusieurs avantages comme le fait qu'elle est utilisée dans le monde entier (en particulier celui des pétroliers), que sa terminologie est descriptive et partiellement quantitative et qu'elle est très facile d'utilisation. Cependant, elle n'est pas très détaillée (par rapport à d'autres classification, comme celle de Folk), la séparation entre certaines catégories est souvent difficile (et donc à l'appréciation de l'opérateur), et elle n'est pas très utilisée dans le milieu universitaire (Ulmer-Scholle, 2003).

Certaines études ont essayé de montrer un rapport entre la texture des carbonates et leur porosité. Par exemple, Galaup *et al.* (2012) ont réussi à corréler la porosité totale, la porosité fermée, ainsi que le type de porosité avec différents types de texture.

La phase solide du système vadose de cette étude sera présentée dans le chapitre 4.

2.2.2 Phase liquide dans la ZNS

La phase liquide présente dans la zone non saturée est généralement aqueuse et d'origine météorique (Castany, 1982; Longman, 1980). Dans certains cas, une autre phase liquide non aqueuse peut apparaitre dans le cas d'une pollution organique (Scanlon *et al.*, 2000). La zone vadose est impliquée dans de nombreux aspects de l'hydrologie : infiltration, évaporation, recharge des eaux souterraines, stockage de l'humidité du sol et érosion du sol (Glassley *et al.*, 2003; Nielsen *et al.*, 1986). La zone vadose est caractérisée par une forte variation temporelle de la quantité en eau (Legout *et al.*, 2005).

La teneur en eau volumique (θ_w, [-]) est définie comme étant le volume d'eau [L^3] contenu dans un volume unitaire de milieux poreux [L^3]. Dans la ZNS, elle varie entre une valeur résiduelle θ_{wr} représentant la teneur en eau résiduelle liée aux grains et θ_{ws}, la teneur en eau à saturation maximale. La valeur de θ_{ws} est généralement inférieure à la porosité à cause des bulles d'air piégées dans le milieu poreux (Musy et Soutter, 1991). La teneur en eau dans la ZNS est fonction de la porosité ainsi que de la perméabilité du milieux poreux (de Marsily, 2004). Les principaux facteurs influant sur la teneur en eau dans la ZNS sont les infiltrations suite aux précipitations et l'évapostranspiration liée au climat et à l'activité de la flore (Longman, 1980; Sung *et al.*, 2002). Dans la zone saturée, l'eau est soumise essentiellement aux forces de gravité tandis que dans la ZNS, elle est également soumise aux forces de capillarité qui deviennent très vite prépondérantes (de Marsily, 2004). Ces forces capillaires sont dépendantes des paramètres physiques du milieu poreux et retiennent l'eau entre les grains (Longman, 1980). Dans les milieux non saturés, l'eau est la phase "mouillante" tandis que le gaz est la phase "non mouillante". C'est pourquoi l'eau est en contact direct avec la roche, tandis que le gaz est en général séparé de la phase solide par la phase liquide (figure 2.4) (de Marsily, 2004; Scanlon *et al.*, 2000).

La saturation en eau d'un milieu poreux (S_w, [-]) est définie comme étant le rapport entre la teneur en eau volumique (θ_w, [-]) et la porosité (Θ, [-]). D'après Sheng (2011), tout milieu poreux peut être partiellement saturé en eau et un milieu poreux non saturé est seulement un état du milieu poreux et non un nouveau milieu poreux. Certains milieux poreux montrent des propriétés différentes lorsqu'ils sont non saturés. Ainsi, un changement du degré de saturation entraine

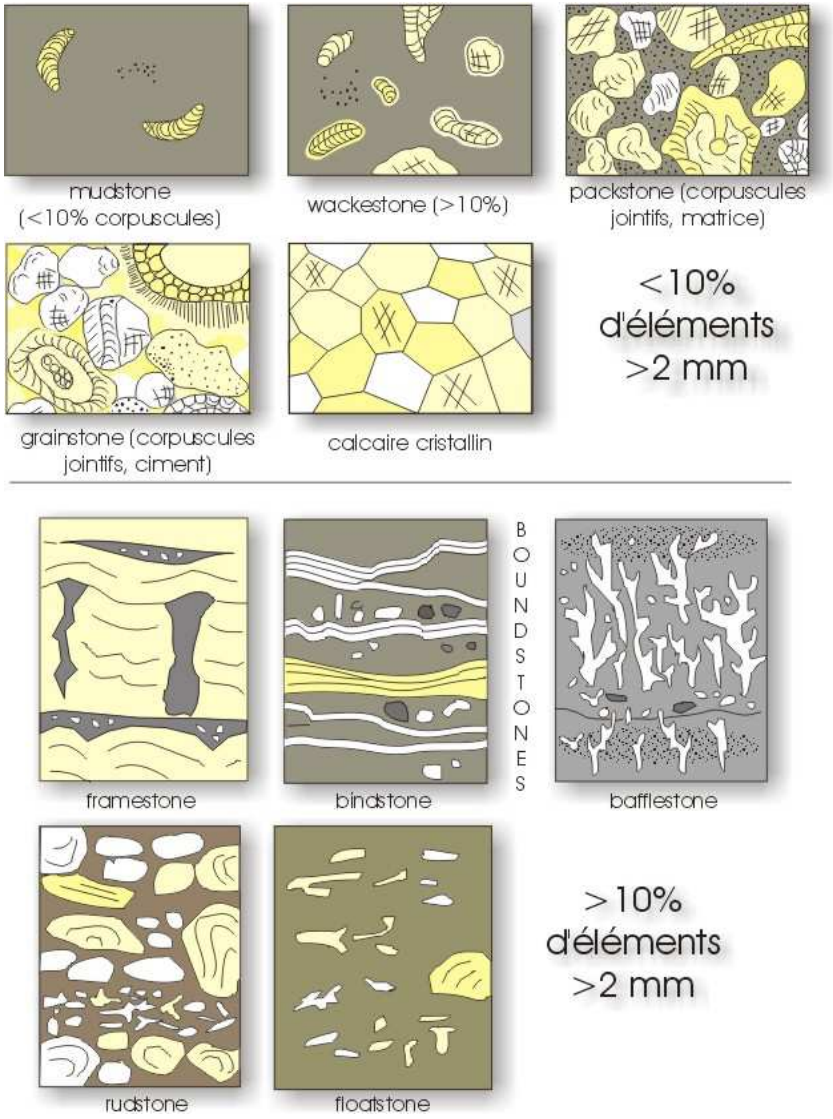

Figure 2.3 : Classification texturale des roches sédimentaires carbonatées par Dunham et Embry et Klovan (1971) (Flügel, 2004).

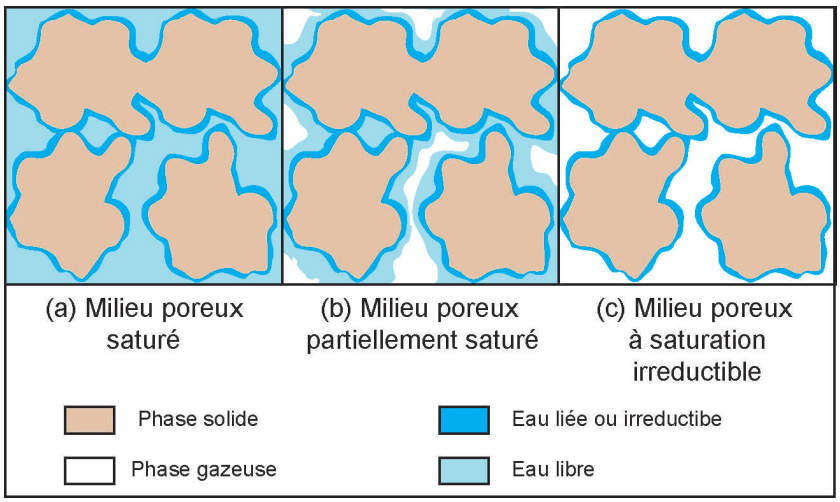

Figure 2.4 : Représentation schématique de la disposition des phases solide, liquide et gazeuse dans un milieu poreux en fonction de la saturation : (a) milieu poreux saturé ; (b) milieu poreux partiellement saturé et (c) milieu poreux à saturation irréductible. L'eau liée "mouille" les grains du solide, l'eau mobile entoure cette couche d'eau irréductible et la phase gazeuse complète la porosité.

des changements conséquents en volume, propriétés hydrauliques, résistance au cisaillement (Sheng, 2011). L'état hydrique d'un milieu poreux peut être défini par sa teneur en eau et son énergie ou pression hydrique. La pression hydrique est exprimée en terme de hauteur d'eau, h, reliée à la pression par la relation :

$$h = \frac{P}{\rho_w \times g} + z \tag{2.1}$$

avec g l'accélération de la pesanteur [L^2 t^{-2}], ρ_w la masse volumique de l'eau [M L^{-3}] et z l'altitude [L].

Dans les milieux poreux non saturés, la conductivité hydraulique, la teneur en eau et les pressions capillaires (p_c, [M L^{-1} t^{-2}]) sont liées au courbes de rétention d'eau (Kartha et Srivastava, 2008; Tindall et Kunkel, 1999). Les pressions capillaires présentent des phénomènes d'hystérésis (figure 2.5) avec la saturation suivant que le milieu poreux est asséché ou humidifié (de Marsily, 2004). Parmi plusieurs modèles existants, ceux de Van Genuchten (1980) et de Brooks et Corey (1964) sont les plus populaires (Kartha et Srivastava, 2008). L'équation de Brooks et Corey (1964) relie la pression capillaire à la saturation effective suivant une relation qui est de la forme :

$$p_c = p_d \times S_e^{-1/\lambda} \tag{2.2}$$

avec λ et P_d les coefficients de Brooks et Corey (1964), S_w la saturation en eau et S_e la saturation effective qui s'exprime de la façon suivante :

$$S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \tag{2.3}$$

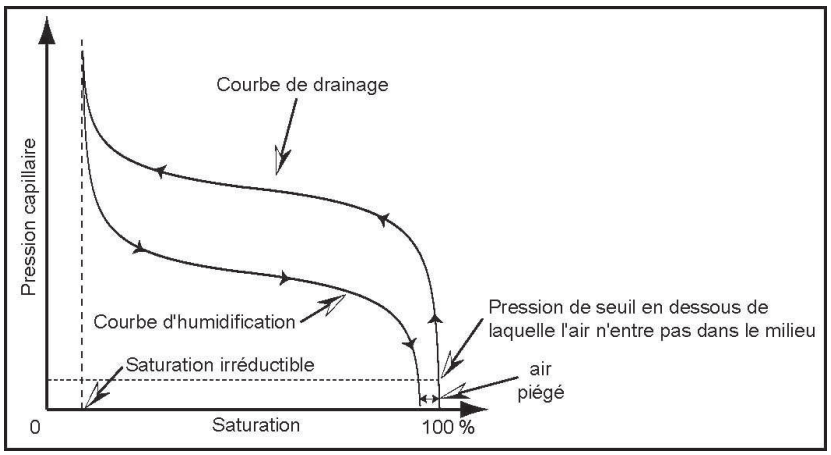

Figure 2.5 : Cycle d'hystérésis lors de la saturation et la désaturation d'un milieu poreux.

avec S_w la saturation en eau et S_{wr} la saturation irréductible. Van Genuchten (1980) établit une relation entre la pression capillaire et la saturation effective de la forme :

$$S_e = \left(\frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right)^m \tag{2.4}$$

avec α, n et m trois paramètres empiriques fonctions du milieu poreux et h la charge hydraulique. Chacun des deux modèles présentent des limites et s'adaptent plus ou moins bien en fonction du type de milieu poreux (Assouline et Tartakovsky, 2001; Fredlund et Xing, 1994; Kartha et Srivastava, 2008).

L'évolution de la teneur en eau dans le système carbonaté de cette étude sera présentée dans le chapitre 5.3.

2.2.3 Phase gazeuse dans la ZNS

Dans la zone non saturée, le gaz présent est généralement de l'air mais avec des concentrations en CO_2 supérieures (Scanlon *et al.*, 2000). Les concentrations en CO_2 dans la zone vadose présentent une grande variabilité spatiale et temporelle. Cette variabilité est induite par les paramètres climatiques, la texture du sol et l'hydrologie locale (Bekele *et al.*, 2007).

Le CO_2 est produit dans le sol par la respiration autotrophe des racines, par la respiration hétérotrophe des organismes du sol, la minéralisation biologique du carbone organique et aussi, dans une moindre mesure, par l'oxydation des matériaux carbonatés (Hendry *et al.*, 1999; Lundegardh, 1927; Raich et Schlesinger, 1992). Les grandes quantités de CO_2 accumulées dans le sol provenant de la respiration des racines des plantes et leurs micro-organismes associés, résultent dans

des pressions partielles en CO_2 dans le sol dix à cent fois plus élevées que celles rencontrées dans l'atmosphère (Amundson et Davidson, 1990).

Hendry *et al.* (1999) ont mesuré les concentrations en CO_2 sur une profondeur de 5.7 m dans un sol sableux et ont observé des concentrations maximales durant l'été de 0.85-1.22 % et minimales pendant l'hiver (0.04-0.24 %). Ils en ont déduit que la concentration en CO_2 baisse en fonction de la profondeur pendant l'été et augmente avec la profondeur lors de l'hiver. Perrier et Richon (2010) ont relevé des valeurs du même ordre de grandeur dans une carrière de calcaire avec des concentrations variant entre 0.9-1.0 % en été et environ 0.1-0.3 % en hiver. Par ailleurs, les calculs de l'étude de Jassal *et al.* (2005) montrent que plus de 75 % des flux de CO_2 sont originaires des couches superficiels du sol (inférieures à 20 cm). En effet, les flux de CO_2 provenant de la surface du sol est l'un des plus importants flux de carbone au niveau de l'écosystème terrestre (Davidson *et al.*, 2002; Raich et Schlesinger, 1992). Les flux de CO_2 sont le résultat d'une combinaison de procédés biologiques (production du CO_2 par les racines, micro-organismes du sol) et physiques (transport du CO_2). Les flux de CO_2 du sol vers l'atmosphère sont caractérisés par de grandes variations spatiales et temporelles (Acosta *et al.*, 2013) et présentent une bonne corrélation avec les variations de la température et de la teneur en eau du sol (Buchmann, 2000; Jassal *et al.*, 2005). Par ailleurs, des études ont montré une corrélation négative entre les flux de CO_2 vers l'atmosphère et la pression, ainsi qu'entre les flux de CO_2 vers l'atmosphère et la vitesse du vent (Lewicki *et al.*, 2010).

Le temps de réponse de la zone non saturée face aux variations de CO_2 est dépendante de l'épaisseur de cette zone, de la vitesse de diffusion des gaz dans le milieu, des variations et du transport de l'eau dans cette zone (Lee, 1997), ainsi que des caractéristiques pétrophysiques de la roche. La diffusion du CO_2 dans le milieu poreux change en fonction de la teneur en air dans la porosité, qui est influencée par la masse volumique et la teneur en eau (Jassal *et al.*, 2005). La vitesse à laquelle le CO_2 se déplace du sol vers l'atmosphère est contrôlée par (Jassal *et al.*, 2005; Raich et Schlesinger, 1992) :

- la vitesse de production du CO_2 dans le sol,

- le gradient de concentration entre le sol et l'atmosphère,

- les propriétés du sol,

- la température de l'air et la vitesse du vent.

Le sol a la capacité d'agir comme une membrane ou une barrière limitant les échanges de gaz entre la zone vadose et l'atmosphère, en relation directe avec les paramètres climatiques. La relation entre le sol et les fluctuations hygrométriques journalières détermine le comportement de cette membrane (Cuezva *et al.*, 2011) :

- ouverte la journée à cause des phénomènes d'évapotranspiration et permettant ainsi la circulation des flux de gaz,

- refermée la nuit lors de la baisse des température et des phénomènes d'évapotranspiration, augmentant le taux d'humidité.

Ceci pourrait expliquer les observations de grandes libérations de CO_2 lors de la saison sèche dans deux écosystèmes localisés au nord et au sud de l'Espagne par Kowalski *et al.* (2008). Lors de la saison sèche, les émissions géologiques de CO_2 sont liées à l'évapotranspiration et de ce fait suivent un cycle diurne très net. La consommation de CO_2 lors de la saison humide n'est en revanche probablement pas caractérisée par des variations diurnes prononcées et de ce fait, elle est facilement négligée par les modèles écophysiologiques (Serrano-Ortiz *et al.*, 2010).

L'étude de l'évolution naturelle de la phase gazeuse dans la zone vadose carbonatée sera abordée dans le chapitre 5.4.

2.3 Modes de transport dans la ZNS

Les modes de transport dans la zone vadose sont divers et mal maitrisés. Cette méconnaissance peut venir du fait que cette zone n'ait été le centre d'attention d'aucune discipline scientifique jusqu'à récemment et que chaque discipline l'ait traitée à sa façon (Nielsen *et al.*, 1986). La compréhension de ces phénomènes est cependant très importante pour l'évaluation de l'aération des sols, la recharge des aquifères, ou encore pour comprendre les mouvements des différents gaz entre l'atmosphère et la zone vadose par exemple.

Le transport des fluides dans la ZNS est complexe car les propriétés hydrauliques n'y sont pas linéaires (Sung *et al.*, 2002). De ce fait, le transport de l'eau et des contaminants est difficile à caractériser. Par ailleurs, les propriétés physiques de la phase gazeuse et de la phase aqueuse sont très différentes (Scanlon *et al.*, 2000) :

- la phase gazeuse est un fluide compressible tandis que la phase aqueuse peut être considérée comme incompressible ;

- la masse volumique de l'eau est de l'ordre de 1 000 g L^{-1} tandis que celle de l'air varie entre 1 et 1.5 g L^{-1} environ ;

- à la surface du solide, l'eau est supposée avoir une vitesse nulle ce qui n'est pas le cas pour les gaz ;

- la viscosité dynamique de l'air est environ cinquante fois plus petite que celle de l'eau. Elle augmente avec la température pour les gaz tandis que celle de l'eau diminue ;

- comme les coefficients de diffusion dans la phase gazeuse sont en général de quatre ordres de grandeur plus grands que dans l'eau, les flux de gaz sont en général bien plus grands que ceux de l'eau.

L'état de saturation du milieu poreux est déterminant quant au transport des phases aqueuse et gazeuse dans la zone vadose. de Marsily (2004) distingue les états suivants :

- milieu poreux presque saturé en eau : la phase eau est continue et peut circuler sous l'influence de la gravité. On parle d'eau "funiculaire", ou eau gravifique. La phase air est discontinue et ne circule pas. Elle peut atteindre 10 à 15 % de la porosité, même dans un sol dit saturé proche de la surface libre de la nappe. Les bulles de gaz emprisonnées ne peuvent franchir les points de striction des canalicules joignant les pores que s'il existe un gradient de pression suffisamment élevé dans la phase aqueuse ;

- milieu poreux à la saturation d'équilibre, ou encore à la "capacité de rétention capillaire" : la phase aqueuse est encore continue, mais ne circule plus sous la seule influence de la gravité. En agronomie, le sol est décrit comme ayant atteint sa "capacité au champ" (celui d'un sol quelques jours après la pluie quand l'eau qui peut s'écouler par gravité a quitté le profil). On appelle parfois "porosité de drainage" la part de la porosité qui peut être drainée par gravité, c'est à dire la différence entre la teneur en eau du milieu saturé et celle obtenue à la saturation d'équilibre. La phase gazeuse est continue mais ne circule généralement pas ;

- milieu poreux faiblement saturé : l'eau entoure les grains et occupe des anneaux discontinus aux points de contact de ceux-ci. On parle d'anneaux "pendulaires". La phase aqueuse est toujours continue, les pressions se transmettent, mais les mouvements de l'eau sont très lents du fait de la minceur de la pellicule mouillée. Dans ce cas, l'évaporation à l'intérieur du sol peut devenir non négligeable vis à vis des autres flux. L'eau évaporée, pour quitter le sol, doit migrer par diffusion moléculaire vers l'extérieur, ce qui est un phénomène très lent. La phase gazeuse est continue, mais généralement immobile ;

- milieu poreux à saturation irréductible : il faut mettre en œuvre d'autres phénomènes que la circulation gravitaire (évaporation ou transpiration des végétaux) pour descendre en dessous de la saturation d'équilibre. Si la teneur en eau continue à décroitre, seule l'eau liée ou hygroscopique est retenue. Cette saturation est en fait fonction des moyens de dessèchement utilisés. En effet, l'eau irréductible est liée à la matrice solide et ne peut être retirée que par chauffage en étuve (Kartha et Srivastava, 2008).

Dans la ZNS, le transport de l'eau est généralement vertical, de la surface vers l'aquifère à travers le milieu poreux (Cerepi *et al.*, 2009). Le transport de la phase gazeuse dans un milieu poreux se fait par advection et/ou par diffusion (Ho et Webb, 2006). Dans la ZNS, il est davantage lié au déplacement de l'eau

par infiltration ou au gradient de masse volumique de la phase gazeuse (Sung *et al.*, 2002). Les facteurs ayant de l'influence sur le transport de fluides dans un milieux poreux sont la porosité globale, la perméabilité, la saturation en eau, en gaz et la tortuosité (Elberling, 2003; Elberling *et al.*, 1998; Kristensen *et al.*, 2010; Millington et Quirk, 1961). La notion de tortuosité est interprétée de nombreuses façons qui sont parfois contradictoires (Lorenz, 1961). Cette notion a été introduite pour la première fois par Carman, qui l'a définie comme un facteur traduisant l'élongation effective du chemin parcouru par un fluide dans un milieu poreux (Matyka et Koza, 2012).

Les modes de transport appliqués aux différentes phases en présence dans une zone vadose vont être présentés dans les paragraphes suivants.

2.3.1 Transport par advection - loi de Darcy

En général, le transport par advection d'un fluide dans un milieu poreux est décrit par la loi de Darcy, qui établit simplement que la vitesse de Darcy du fluide est directement proportionnelle à son gradient de pression et à la perméabilité du milieu poreux vis à vis du fluide (Ho et Webb, 2006). A l'origine, la loi de Darcy permet de décrire les écoulements d'eau dans un milieu poreux saturé. Elle peut s'écrire de différentes façons en fonction des domaines d'application. Elle exprime la proportionnalité entre le flux d'un fluide traversant une colonne et l'opposé du gradient de charge hydraulique.

$$J = -\frac{k}{\mu} \vec{grad}\,(P + \rho g z) \tag{2.5}$$

avec J le flux volumique [$L^3\ L^{-2}\ t^{-1}$], k la perméabilité absolue vis à vis du fluide [L^2], μ la viscosité dynamique du fluide [$M\ L^{-1}\ t^{-1}$], P la pression [$M\ L^{-1}\ t^{-2}$], ρ_g la masse volumique du fluide [$M\ L^{-3}$], g l'accélération gravitationnelle [$L\ t^{-2}$] et z l'altitude [L].

Dans le cas du transport simultané de deux fluides (eau et gaz par exemple) à travers un milieu poreux, une réduction de la perméabilité peut être observée (figure 2.6). La notion de perméabilité relative du fluide (k_{ri} [-]) est introduite. Cette perméabilité relative varie entre 0 et 1. Elle est définie de la façon suivante (Cossé, 1993) :

$$k_{ri} = \frac{k_i}{k} \tag{2.6}$$

avec k_i la perméabilité effective et k la perméabilité absolue [L^2].

Pour les hydrogéologues, la loi de Darcy peut s'écrire pour les milieux non saturés de la façon suivante :

$$\vec{u} = -K(\theta_w) \vec{grad}\,(h) \tag{2.7}$$

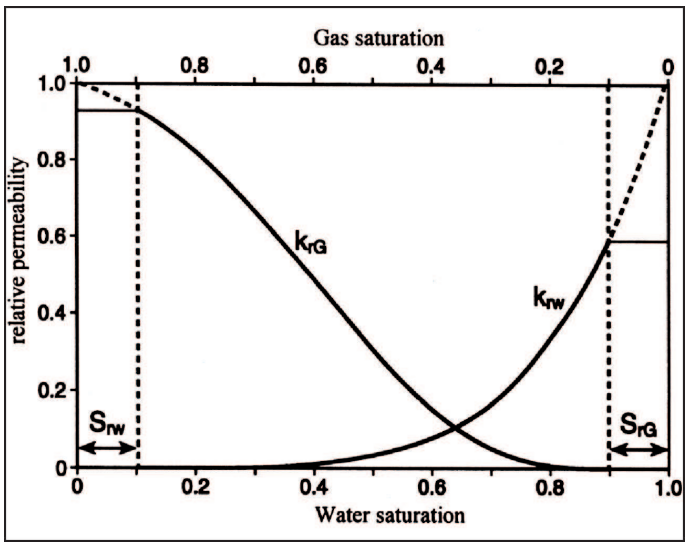

Figure 2.6 : Évolution de la perméabilité relative en fonction de la saturation en eau (ou en gaz) du milieu poreux (Scanlon *et al.*, 2000).

avec $\vec{u}$, [L t^{-1}] la vitesse d'écoulement et K la conductivité hydraulique [L t^{-1}] en fonction de la teneur en eau du milieu poreux. Cette équation est également connue sous le nom d'équation de Richards qui a étendu la loi de Darcy aux milieux non saturés en 1931.

2.3.2 Transport par diffusion

Le transport dans la phase gazeuse est décrit traditionnellement par les lois de la diffusion moléculaire. La caractérisation du transport par diffusion de la phase gazeuse à travers un milieu poreux non saturé est essentielle pour estimer le transport de polluants volatiles et mettre en place des procédés de décontamination dans la zone vadose (Schaefer *et al.*, 1997). Dans la ZNS profonde (souvent définie comme ayant une profondeur supérieure à 2 m) le transport de la phase gazeuse par diffusion est généralement dominante par rapport à l'advection puisque les rafales de vent et les fluctuations de la pression atmosphérique ont un impact mineur à ces profondeurs (Kristensen *et al.*, 2010). Le transport par effets de pression est en général négligeable pour des profondeurs inférieures à 100 m (Scanlon *et al.*, 2000). La diffusion dans la phase gazeuse peut être cependant bien plus complexe et inclure les phénomènes de diffusion de Knudsen, moléculaire et non équimolaire (Scanlon *et al.*, 2000). Trois modèles distincts ont été présentés dans la littérature pour quantifier le transport par diffusion en phase gazeuse : la première loi de Fick, les équations de Stefan-Maxwell, et le modèle *dusty gas* (Abu-El-Sha'r et Abriola, 1997).

2.3.2.1 Loi de Fick

La loi de Fick est l'approche la plus utilisée principalement grâce à la simplicité de sa mise en œuvre et bien que celle-ci ne soit pas valide pour de nombreuses conditions (Webb et Pruess, 2003). En effet, la diffusion moléculaire est le seul type de mécanisme de transport qui se produit sous conditions isotherme, isobare et pour des mélanges équimolaires de gaz diffusant dans des pores dont la taille est bien plus grande que le parcours libre moyen des molécules du gaz (Scanlon *et al.*, 2000). Le flux molaire diffusif J_{iM}^{m} d'un gaz i résultant d'une diffusion moléculaire dans le gaz j, sous conditions isotherme et isobare, est proportionnelle au gradient de concentration et peut s'exprimer de la façon suivante (Abu-El-Sha'r et Abriola, 1997; Scanlon *et al.*, 2000) :

$$J_{iM}^{m} = -D_{ij}^{e} C \nabla x_i \tag{2.8}$$

avec D_{ij}^{e} le coefficient de diffusion effective [L^2 t^{-1}], C la concentration molaire totale [mol L^{-3}] et x_i la fraction molaire du gaz.

La loi de Fick (ainsi que les équations de Stefan-Maxwell) s'applique uniquement en milieux ouverts et non en milieu poreux. De ce fait, de nombreuses approches ont été utilisées pour calculer le coefficient de diffusion effective à partir du coefficient de diffusion dans l'air et de facteurs correctifs nommé tortuosité (τ) selon la formule :

$$D^{eff} = \tau D^{a} \tag{2.9}$$

Ce facteur correctif peut prendre en compte la porosité, la saturation en eau et/ou la teneur en gaz. Par exemple, le coefficient de diffusion effective du CO_2 est très sensible aux variations du taux d'humidité dans le milieu poreux (Kabwe *et al.*, 2002). Le modèle de Millington et Quirk (1961) a été très largement utilisé pour prédire le coefficient de diffusion effective dans le cadre d'évaluation de sites pollués. Cette équation a été développée pour des matériaux grossiers ou amorphes. Il a été reporté que cette équation sous-estime le coefficient de diffusion des gaz pour des sols naturels (Kristensen *et al.*, 2010; Scanlon *et al.*, 2000). Cependant d'autres approches ont été utilisées pour calculer la tortuosité et sont présentées dans le tableau 2.1.

2.3.2.2 Modèle *dusty gas* et équations de Maxwell

Contrairement à la loi de Fick qui est empirique, le modèle *dusty gas* est basé sur la théorie de cinétique des gaz de Chapman et Erzog. L'application de cette théorie n'est possible qu'en considérant le milieu poreux comme un ensemble de molécules macroscopiques constituant un autre composé dans la phase gazeuse. Dans le cas d'un mélange de gaz et en supposant la diffusion thermique négligeable, l'équation du modèle *dusty gas* peut s'écrire (Mason et Malinauskas, 1983; Webb et Pruess,

Tableau 2.1 : Équations d'estimation du coefficient de tortuosité τ (Abu-El-Sha'r et Abriola, 1997; Moldrup *et al.*, 2004; Pasteris *et al.*, 2002; Scanlon *et al.*, 2000)

équation	référence	type d'approche
$2\theta_g/3$	Penman (1940)	expérimentale
$\theta_g^{3/2}$	Marshall (1958)	pseudo-théorique
$\theta_g^{4/3}$	Millington (1959)	pseudo-théorique
$\theta_g^{10/3}/\Theta^2$	Millington et Quirk (1961)	théorique
$\theta_g^{7/3}/\Theta^2$	Millington et Quirk (1961)	théorique
$\theta_g^{7/3}$	Lai *et al.* (1976)	expérimentale
0.435Θ	Abu-El-Sha'r et Abriola (1997)	expérimentale

2003) :

$$\sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{n} \frac{x_i N_j^D - x_j N_i^D}{D_{ij}^e} - \frac{N_i^D}{D_{iK}} = \frac{P_g \nabla x_i}{RT} + \frac{x_i \nabla P_g}{RT} \tag{2.10}$$

avec x_i la fraction molaire du composé i, N_i^D le flux molaire de diffusion [mol L^{-2} t^{-1}], D_{ij} le coefficient de diffusion moléculaire effective [L^2 t^{-1}], D_{iK} le coefficient de diffusion de Knudsen effective [L^2 t^{-1}], P_g la pression de la phase gazeuse, R la constante de Boltzmann [M L mol^{-1} K^{-1} t^{-2}] et T la température [K]. Le premier terme à gauche de l'égalité prend en compte la diffusion moléculaire à partir des équations de Stefan-Maxwell, le second terme à gauche la diffusion de Knudsen et les termes à droite de l'égalité représentent le gradient de pression (Abu-El-Sha'r et Abriola, 1997; Mason et Malinauskas, 1983; Scanlon *et al.*, 2000; Webb et Pruess, 2003).

Dans le cadre de ce mémoire, les phénomènes de transport seront abordés dans les chapitres 6.4 et 7.

2.4 Équilibres thermodynamiques et modèles cinétiques du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$

L'interprétation et les prédictions du comportement du CO_2 dans l'environnement nécessitent une compréhension quantitative de la thermodynamique et de la cinématique du CO_2 (Soli et Byrne, 2002). Cette section va décrire le fonctionnement du système calco-carbonique. Il sera abordé dans un premier temps par l'étude de ses équilibres ou aspect thermodynamique, puis les vitesses de ses

réactions ou cinétiques seront présentées dans un second temps.

2.4.1 Équilibres thermodynamiques du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$

L'aspect thermodynamique de dissolution/précipitation des carbonates a été très étudié (Hamrouni et Dhahbi, 2003; Jacobson et Langmuir, 1974; Langmuir, 1968; Legrand et Poirier, 1976; Plummer et Busenberg, 1982) et l'ensemble de la littérature est globalement en accord. Une partie des travaux repose sur l'observation des indices de saturation. Il ressort de ces travaux que le comportement du système calco-carbonique est intimement lié au contrôle du pH et des phénomènes de précipitation. Le système calco-carbonique peut être décrit par les équations suivantes et leur constante thermodynamique associée (Hamrouni et Dhahbi, 2003; Plummer et Busenberg, 1982) :

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3^* \qquad \text{avec } K_{CO_2} = \frac{/H_2CO_3^*/}{/CO_2//H_2O/} \tag{2.11}$$

$$H_2CO_3^* \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad \text{avec } K_{H_2CO_3} = \frac{/H^+//HCO_3^-/}{/H_2CO_3^*/} \tag{2.12}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{avec } K_{HCO_3^-} = \frac{/H^+//CO_3^{2-}/}{/HCO_3^-/} \tag{2.13}$$

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad \text{avec } K_{CaCO_3} = \frac{/Ca^{2+}//CO_3^{2-}/}{/CaCO_3/} \tag{2.14}$$

Le terme $H_2CO_3^*$ est la somme analytique du dioxyde de carbone aqueux $CO_2(aq)$ et de l'acide carbonique "vrai" H_2CO_3.

La connaissance de la solubilité des différents sels dans les eaux naturelles, les saumures, l'eau de mer ou les eaux géothermales est primordiale puisque la solubilité détermine si l'eau est saturée vis à vis de ce sel ou non. Par ailleurs, la solubilité d'un solide augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de sa surface (Morse, 1986). Le carbonate de calcium peut précipiter sous une ou au plus trois formes allotropiques ou cristallines : calcite (système cristallin rhomboédrique), aragonite (système cristallin orthorhombique) et vatérite (système cristallin hexagonal). La pression, la température, la présence d'ions étrangers et la vitesse de précipitation vont déterminer quelle forme allotropique va précipiter (Hamrouni et Dhahbi, 2003). L'ordre de stabilité de ces trois variétés allotropiques est le suivant (Cailleau, 1982) :

$$\text{Stabilité vatérite} < \text{Stabilité aragonite} < \text{Stabilité calcite} \tag{2.15}$$

La calcite est la forme d'entartrage de carbonate de calcium la plus fréquemment rencontrée. Les résultats d'études impliquant la précipitation spontanée révèlent qu'à température modérée, la vatérite est la première phase solide à se former lors du processus de précipitation. A température plus élevée, bien que la calcite soit la forme la plus stable du point de vue thermodynamique, il a été constaté que l'aragonite est la première phase à précipiter dans la solution (Hamrouni et Dhahbi, 2003).

L'indice de saturation Ω_i d'une solution vis à vis de l'entité i est définie comme étant le rapport entre le produit des activités des ions formant le minéral et la constante d'équilibre de ce minéral. Cet indice de saturation est donc dépendant de la température et de la pression. Dans le cas de la calcite par exemple, l'indice de saturation est (Morse et Mackenzie, 1993) :

$$\Omega_{Calcite} = \frac{\mathrm{a}_{Ca^{2+}}\mathrm{a}_{CO_3^{2-}}}{\mathrm{K}_{CaCO_3}} \tag{2.16}$$

A l'équilibre (Ω=1), ni la dissolution ni la précipitation ne se font de façon évidente, tandis que si Ω <1, la dissolution aura lieu et si Ω >1, c'est la précipitation qui sera dominante. Il est important de souligner qu'un changement d'état de saturation n'est pas la même chose qu'un changement des concentrations des différents éléments composant le système puisque l'activité d'un élément n'est pas égale à sa concentration dans le cas général. L'activité d'un ion peut varier en réponse à des changements de composition de la solution ayant lieu lors de dissolution ou de précipitation. Dans le cadre de l'étude du pouvoir agressif ou entartrant d'une eau, des modèles permettant de définir si une eau est en équilibre vis à vis du système calco-carbonique ou non ont été développés. L'objectif de ces modèles est de définir le traitement approprié en fonction de l'eau étudiée. Dans leur modèle, Legrand et Poirier (1976) ont émis les hypothèses suivantes :

- tous les ions sont considérés comme étant libres et ne formant pas de paire d'ion,

- les coefficients d'activités sont supposés indépendants de la température et identiques pour tous les différents ions.

Pour établir leur diagramme des équilibres calco-carboniques, Legrand et Poirier (1976) ont dissocié :

- les éléments fondamentaux résultant de l'interaction entre le CO_2 et le calcium (H_3O^+, HCO_3^-, OH^-, H_2CO_3, Ca^{2+}, CO_3^{2-}),

- les éléments caractéristiques dont la présence caractérise chaque eau naturelle (Mg^{2+}, K^+, Na^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-).

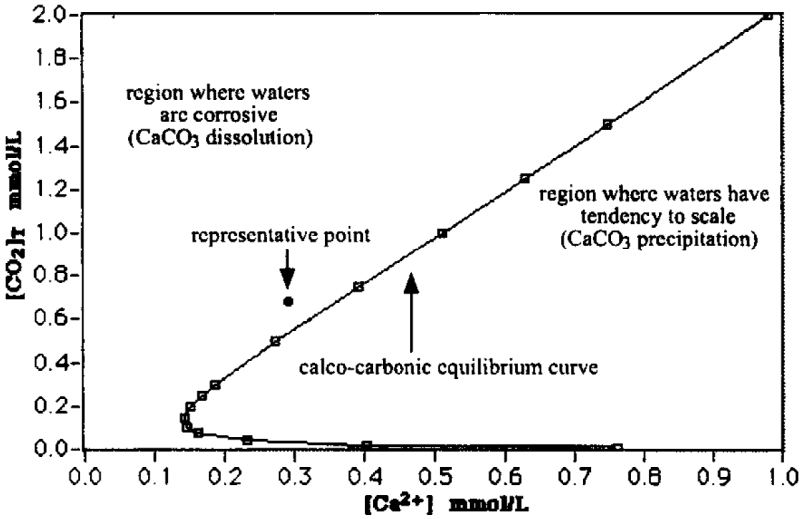

Figure 2.7 : Courbe d'équilibre calco-carbonique dans le cas d'une eau à 25 °C provenant du perméat d'une unité de dessalement du sud de la Tunisie (Hamrouni et Dhahbi, 2003).

En se servant des équations d'électroneutralité, les concentrations en espèces carboniques libres sont les suivantes :

$$[\mathrm{H_2CO_3}] = \frac{[\mathrm{CO_2}]_T[\mathrm{H^+}]^2}{[\mathrm{H^+}]^2 + \mathrm{K}_{H_2CO_3}[\mathrm{H^+}] + \mathrm{K}_{H_2CO_3}\mathrm{K}_{HCO_3^-}} \tag{2.17}$$

$$[\mathrm{HCO_3^-}] = \frac{[\mathrm{CO_2}]_T[\mathrm{H^+}]\mathrm{K}_{H_2CO_3}}{[\mathrm{H^+}]^2 + \mathrm{K}_{H_2CO_3}[\mathrm{H^+}] + \mathrm{K}_{H_2CO_3}\mathrm{K}_{HCO_3^-}} \tag{2.18}$$

$$[\mathrm{CO_3^{2-}}] = \frac{[\mathrm{CO_2}]_T\mathrm{K}_{H_2CO_3}\mathrm{K}_{HCO_3^-}}{[\mathrm{H^+}]^2 + \mathrm{K}_{H_2CO_3}[\mathrm{H^+}] + \mathrm{K}_{H_2CO_3}\mathrm{K}_{HCO_3^-}} \tag{2.19}$$

avec $[\mathrm{CO_2}]_T$ la concentration totale en $\mathrm{CO_2}$. A partir de ces équations, les auteurs ont construit les diagrammes des équilibres calco-carbonique en exprimant la concentration totale en dioxyde de carbone en fonction de la concentration en calcium (figure 2.7). Chaque point de cette courbe représente une eau particulière en équilibre. Ainsi, le graphique est divisé en deux parties : une région où l'eau est dite "aggressive" (à gauche, dissolution de la calcite) et une zone ou l'eau est dite "entartrante" (à droite, précipitation de la calcite).

Hamrouni et Dhahbi (2003) ont choisi d'améliorer la modélisation des courbes calco-carboniques développées par Legrand et Poirier (1976) en prenant en compte l'influence de la formation de paires d'ions, de la température, et en appliquant les calculs d'activité adéquats. La force ionique I prend alors en compte les espèces libres ainsi que la formation de paires d'ions chargées en appliquant la formule

suivante :

$$I = \frac{1}{2}\sum_i Z_i^2[\text{espèce ionique libre}]_i + \frac{1}{2}\sum_i Z_i^2[\text{paire d'ion chargée}]_i \qquad (2.20)$$

avec Z_i la charge de l'espèce i. Les coefficients d'activité γ_i ont été calculés à partir du modèle de Debye-Hückel étendu :

$$log\gamma_i = -\frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1 + \overset{0}{a}_i B\sqrt{I}} + b_i I \qquad (2.21)$$

avec A et B des coefficients dépendant de la température, $\overset{0}{a}_i$ le diamètre "effectif" de l'ion solvaté en solution et b_i un paramètre ajustable (Hamrouni et Dhahbi, 2003; Sigg *et al.*, 2000). Suite à une procédure itérative de calcul, un programme permet de tracer les courbes d'équilibres en fonction de la composition de l'eau de départ, de la température et des équilibres thermodynamiques décrits précédemment. L'application de ce programme à différents types d'eaux montre qu'il constitue un moyen rapide et efficace pour comprendre le comportement d'une eau vis à vis du carbonate de calcium. De plus, il permet en utilisant les courbes d'équilibres calco-carboniques de choisir le traitement et de calculer la quantité de réactif nécessaire pour porter l'eau à l'équilibre calco-carbonique. Un exemple de courbe obtenue est présenté sur la figure 2.7 montrant la position de l'eau en question (*representative point*) par rapport à l'équilibre (Hamrouni et Dhahbi, 2003).

Les différents indices de saturation ainsi que les méthodes graphiques sont des indicateurs simples permettant de comprendre le comportement d'une eau vis à vis des carbonates de calcium. Après avoir amélioré le modèle développé par Legrand et Poirier (1976), Hamrouni et Dhahbi (2003) ont observé l'importance des modifications apportées, en particulier pour les eaux saumâtres et les eaux de mer. L'application de ce programme à différents types d'eau et à différentes températures montre que celui-ci est un outil efficace et rapide face à la problématique énoncée et permet ainsi de choisir le traitement le plus approprié pour l'eau étudiée. Ce travail thermodynamique peut néanmoins être amélioré en prenant en compte l'aspect cinétique du problème (Hamrouni et Dhahbi, 2003).

2.4.2 Cinétiques du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$

La cinétique de dissolution/précipitation de la calcite a également été très étudiée (Arvidson *et al.*, 2003; Buhmann et Dreybrodt, 1985a,b, 1987; Dreybrodt, 1980, 1998; Dreybrodt *et al.*, 1992; Kaufmann et Dreybrodt, 2007; Pokrovsky *et al.*, 2005, 2009; Sjöberg, 1976, 1978; Sjöberg et Rickard, 1983, 1984a,b, 1985) et plusieurs articles passent en revue les différentes études qui ont été publiées sur ce sujet (Morse et Arvidson, 2002; Plummer *et al.*, 1979). Même si l'ensemble de la littérature est en accord pour l'aspect thermodynamique du système, différentes

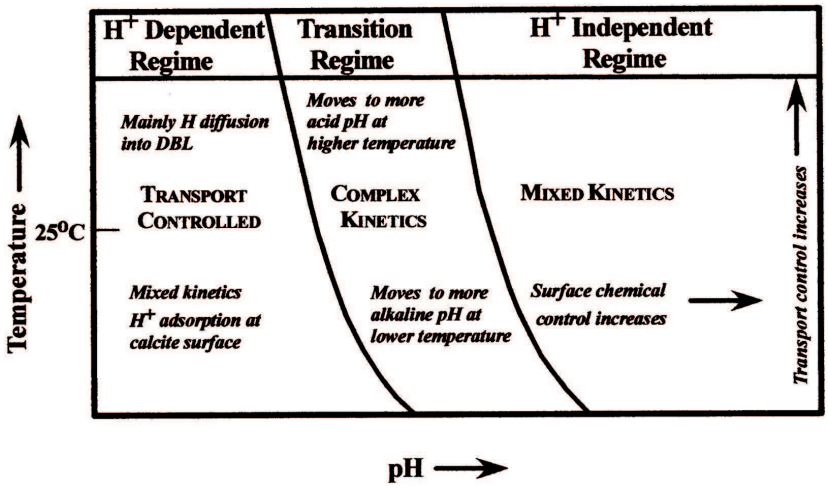

Figure 2.8 : Représentation schématique des mécanismes contrôlant les cinétiques de dissolution de la calcite en fonction du pH et de la température. (figure réalisée à partir des travaux de Sjöberg et Rickard (1983) par Morse et Arvidson (2002).

approches ont été utilisées pour décrire sa cinétique et un des plus grands défis est de trouver un meilleur moyen pour intégrer les mesures en solution et les approches par étude de la surface dans un modèle plus simple et cohérent (Morse et Arvidson, 2002). En effet, ces études montrent parfois quelques différences et certains points sont sujets à discussion. Par exemple, un des points discutés porte sur le fait que la cinétique d'hydratation/déshydratation du CO_2 dissous est suffisamment lente pour que, sous certaines conditions, ces phénomènes soient limitant dans la cinétique de dissolution/précipitation de la calcite, en particulier pour de forts ratios $\frac{S}{V}$ (surface de calcite sur volume de solution) (Dreybrodt, 1998; Dreybrodt et Buhmann, 1991; Dreybrodt *et al.*, 1997; Liu et Dreybrod, 1997; Zhang et Grattoni, 1998). Cependant, les vitesses de dissolution de la calcite peuvent être divisées en trois catégories (figure 2.8) (Morse et Arvidson, 2002; Sjöberg et Rickard, 1983). La première catégorie regroupe les vitesses de réaction pour des pH inférieurs à 3.5, pH pour lesquels la vitesse est proportionnelle à $[H^+]$. Pour ces pH faibles, il existe une forte dépendance à la vitesse d'agitation du milieu réactionnel ce qui semble indiquer que le transport de H^+ à la surface de la calcite est le facteur limitant. Pour des pH plus élevés, la vitesse devient indépendante du pH mais plutôt dépendante de la P_{CO_2}. Pour ces cas là, il semble que la vitesse de réaction soit contrôlée à la fois par le transport mais aussi par les réactions de surface (Rickard et Sjöberg, 1983). La troisième catégorie indique une nette diminution de la vitesse de dissolution lorsque le pH de saturation est à proximité de l'équilibre, en fonction de la P_{CO_2}. Sjöberg (1978), Rickard et Sjöberg (1983) et Morse (1983) ont décrit la cinétique de dissolution de la calcite dans l'eau de mer à partir d'une loi empirique de la forme :

$$R = m \cdot \frac{S}{V} \cdot (1 - \Omega^n) \tag{2.22}$$

avec S la surface de la calcite, V le volume de solution, Ω l'indice de saturation, m et n des coefficients dépendant de la composition de la solution, de la température, des pressions partielles en CO_2, de la force ionique et sont obtenus expérimentalement (Appelo et Postma, 2010; Finneran et Morse, 2009). Plummer *et al.* (1978) ont développé un modèle de vitesse de dissolution de la calcite permettant d'obtenir les cinétiques de réaction du système $CaCO_3$-H_2O-CO_2 à partir d'une équation numérique empirique reliant la vitesse de dissolution à la surface de $CaCO_3$, à l'activité de H^+, Ca^{2+}, HCO_3^- et $H_2CO_3^*$, avec $H_2CO_3^*$ la quantité totale de CO_2 dissous dans l'eau (Dreybrodt, 1980). Les trois équations de dissolution et celle de précipitation prises en comptent sont :

$$CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- \tag{2.23}$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3^* \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \tag{2.24}$$

$$CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \tag{2.25}$$

$$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + H^+ \tag{2.26}$$

La première réaction (équation 2.23) représente le procédé dominant d'attaque du proton pour des pH $\leq$ 3.5. La seconde réaction prend en compte l'effet de $H_2CO_3^*$ pour des pH plus élevés. Pour des pH encore plus élevés (supérieurs à 7), la troisième équation devient importante, ce qui reflète l'hydrolyse de la calcite. L'équation 2.26 est la réaction inverse de précipitation (Appelo et Postma, 2010). L'équation PWP (Plummer, Wigley, Parkhurst) développée à partir de ces équations est :

$$R = \kappa_1 \times /H^+/ + \kappa_2 \times /H_2CO_3^*/ + \kappa_3/H_2O/ - \kappa_4 \times /Ca^{2+}/ \times /CO_3^{2-}/ \tag{2.27}$$

avec R la vitesse de réaction [mol L^{-2} t^{-1}]. Les constantes de vitesse κ sont dépendantes de la température par une relation d'Arrhenius. Leur valeur est donnée dans les travaux de Plummer pour une gamme de température comprise entre 5 et 60 °C. La constante κ_4 dépend également de la concentration en CO_2 dans la solution, puisqu'elle implique plusieurs réactions. En utilisant la loi d'action des masses, le principe d'électroneutralité et le fait que toutes les espèces carbonatées résultent du CO_2 et de la dissolution de $CaCO_3$, il devient possible d'exprimer les activités de H^+, $H_2CO_3^*$ et HCO_3^- en fonction des conditions initiales du système CO_2-H_2O pur et la concentration de l'ion Ca^{2+} dissous (Dreybrodt, 1980).

Van Cappellen *et al.* (1993) ont développé un modèle en partant de l'idée que la spéciation des sites de surface est fortement influencée par la chimie de la solution autrement que simplement par un écart à l'état de saturation. Pour de fortes P_{CO_2}, la vitesse de dissolution pour un état de saturation donné peut être amplifiée par la formation de complexes carbonatés avec les ions calcium de surface.

Cela permet de corréler les cinétiques de dissolution de la calcite avec l'abondance relative des complexes de surface formés à l'interface liquide-solide (Morse et Arvidson, 2002). Suite à l'article de Van Cappellen *et al.* (1993), Arakaki et Mucci (1995) ont développé un modèle de cinétique de dissolution/précipitation de la calcite à partir des équations suivantes :

$$> CO_3^- + 2H^+ \underset{k_5}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} > Ca^{2+} + H_2CO_3 \tag{2.28}$$

$$> Ca^{2+} + H_2CO_3 \underset{k_6}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} > CO_3H^0 + CaHCO_3^+ \tag{2.29}$$

$$> CO_3H^0 + CaHCO_3^+ \underset{k_7}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} > Ca^{2+} + H_2CO_3 + CaCO_3^0 \tag{2.30}$$

$$CaCO_{3(solide)} \underset{k_8}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} CaCO_3^0 \tag{2.31}$$

Dans ces équations, > symbolise un complexe de surface [mol L^{-2}]. A partir de ces réactions, la vitesse de réaction est donnée par :

$$\begin{aligned} R =& k_1 > CO_3^- \left(a_{H^+}\right)^2 \\ &+ (k_2 - k_5) > Ca^+ a_{H_2CO_3^*} \\ &+ k_4 - (k_6 - k_3) > CO_3H^0 a_{CaHCO_3^+} \\ &- k_7 > Ca^+ a_{H_2CO_3^*} a_{CaCO_3^0} \\ &- k_8 a_{CaCO_3^0} \end{aligned} \tag{2.32}$$

avec R la vitesse de réaction [mol L^{-2} t^{-1}]. Les résultats de Arakaki et Mucci (1995) montrent que l'agitation (entre 305 et 620 tr min^{-1} dans cette étude) n'a pas d'influence sur la vitesse de dissolution de la calcite et que pour des pH supérieurs à 4.5, la vitesse est contrôlée par les réactions de surface et qu'elle est peu affectée par les conditions hydrodynamiques. Le modèle développé par Arakaki et Mucci (1995) met en avant :

- le rôle prédominant de H^+ sur la vitesse de dissolution pour de faibles pH (pH<4),
- l'importance des réactions impliquant H_2O et H_2CO_3 (en fonction de la P_{CO_2}) qui déterminent les vitesses de réaction pour des pH plus élevés,
- la contribution majeure de $CaHCO_3^+$ pour de faibles pH et de fortes P_{CO_2}, ainsi que celle de $CaCO_3^0$ pour des pH plus élevés et de plus faibles P_{CO_2} sur les vitesses de précipitation.

Outre la cinétique de dissolution/précipitation de la calcite dans le système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ pur, des études ont été menées sur l'influence d'ions "étrangers" à ce système. L'impact le plus important des ions "étrangers" au système

calco-carbonique a été reconnu très tôt, comme dans les études de Weyl (1958) et Terjesen *et al.* (1961) qui ont démontré que de faibles concentrations en ions métalliques pouvaient retarder fortement la dissolution de la calcite (Morse et Arvidson, 2002). En effet, lorsqu'une solution contient des éléments autres que ceux présents dans le solide ou à des rapports de concentrations produisant un solide différent de celui en présence, l'équilibre ne peut être atteint que lorsque ce solide, de composition différente de celui présent, précipite (Morse, 1986). De nombreuses études ont été menées sur l'influence de ces inhibiteurs sur la dissolution de la calcite, et en particulier l'influence du magnésium (Buhmann et Dreybrodt, 1987; Plummer et Mackenzie, 1974; Reddy et Wang, 1980; Sjöberg, 1978; Weyl, 1958), des sulfates et des phosphates (Buhmann et Dreybrodt, 1987; Sjöberg, 1978; Svensson et Dreybrodt, 1992). D'après Morse et Arvidson (2002), le problème majeur des études citées précédemment est que leurs résultats n'ont pas été obtenus à partir de protocoles expérimentaux identiques et sont donc, de ce fait, très difficiles à comparer les unes avec les autres. Sjöberg (1978) a étudié l'influence du couple Ca^{2+} et Mg^{2+} sur la dissolution de la calcite et a trouvé une relation complexe le forçant à conclure qu'il serait impossible de produire une équation générale décrivant les effets de ces inhibiteurs sur la vitesse de dissolution de la calcite. Par ailleurs, Buhmann et Dreybrodt (1987) montrent dans leur étude que pour les gammes de concentration d'ions étrangers qui peuvent être rencontrées dans la plupart des eaux naturelles, la vitesse de dissolution de la calcite est similaire à celle du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ pur.

Les interactions dans le système calco-carbonique dans le cadre d'une fuite diffuse de CO_2 seront abordés dans le chapitre 7 de ce mémoire.

2.5 Conclusion

Les notions de base, définitions et fonctionnement de la zone non saturée ont été présentés dans ce chapitre. Les modes de transport des différents fluides en présence dans la zone non saturée, ainsi que les processus et interactions dans le système calco-carbonique ont également été développés dans cette partie bibliographique. Ces notions sont nécessaires pour comprendre les phénomènes mis en jeux lors d'expériences de fuites diffuses dans la zone vadose carbonatée.

Chapitre 3

Contexte et configuration du site pilote naturel

3.1 Introduction

Ce chapitre va présenter le site pilote naturel sur lequel les travaux de recherche ont eu lieu. Une première partie présentera le contexte géographique et géologique de ce site pilote. Une seconde partie décrira la configuration des sites expérimentaux et une troisième partie présentera l'instrumentation installée sur l'ensemble des domaines où les différentes mesures, expériences et analyses ont été réalisées.

3.2 Contexte géographique et géologique

Le site pilote naturel se situe dans le sud-ouest de la France, en région Aquitaine. Il est situé dans une ancienne carrière de calcaire à Saint-Émilion en Gironde (33) (figure 3.1(a)). Cette commune, mondialement connue et classée au patrimoine mondial de l'UNESCO depuis 1999, est située au nord-est de Bordeaux, à environ 5 km au nord de la Dordogne.

Le site expérimental est situé dans une carrière de calcaire abandonnée. C'est au sein de cette carrière, dont les galeries parcourent plusieurs kilomètres sur plusieurs niveaux, que le laboratoire souterrain et les différentes installations ont été mis en place sur deux sites distants de 150 m environ : le site du Clos Fourtet et celui de la Tonnellerie Demptos (figure 3.1(b)).

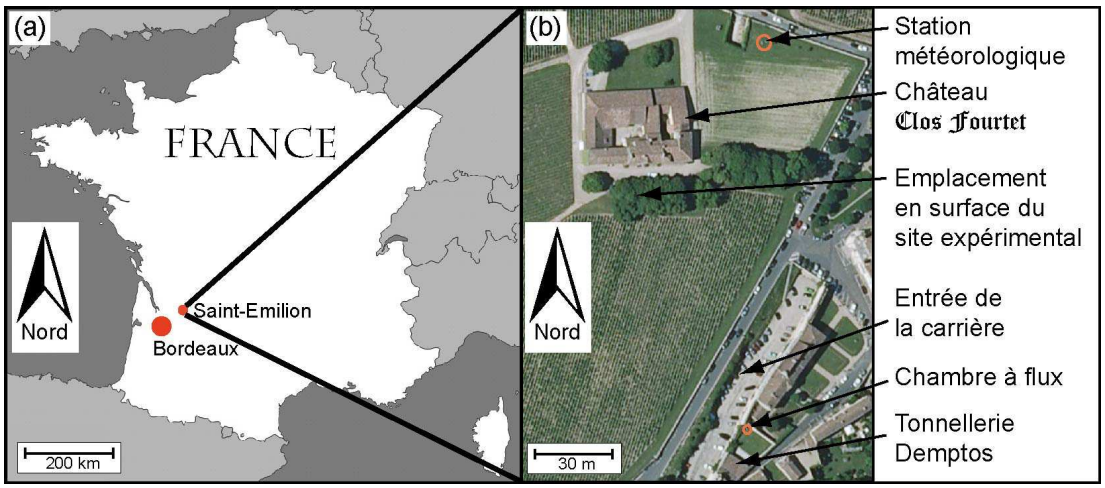

Figure 3.1 : Localisation géographique du site pilote naturel (a) en France et (b) à Saint-Émilion (Gironde, Région Aquitaine, France). Le site expérimental se situe dans la carrière, sous le château du Clos Fourtet et au niveau de la Tonnellerie Demptos, distante d'environ 150 m du château.

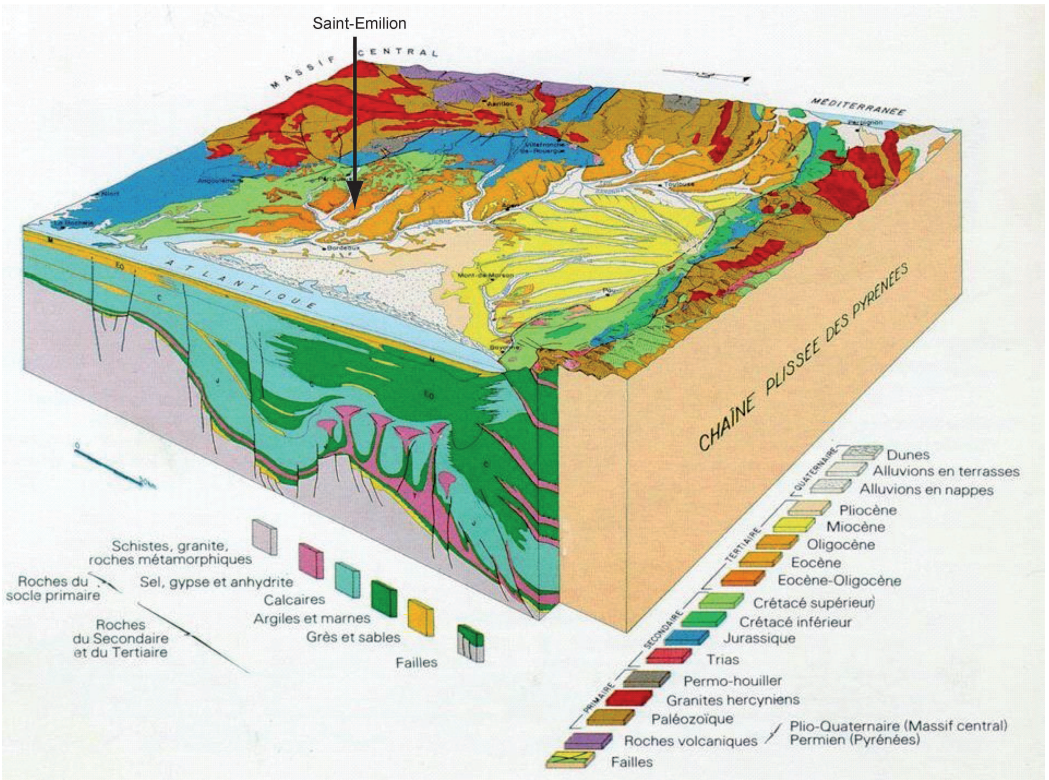

Figure 3.2 : Contexte géologique du Bassin Aquitain (BRGM, 1995) : localisation et étendue de la formation carbonatée de l'Oligocène supérieur 1b. L'emplacement du site expérimental de Saint-Émilion est indiqué sur la carte.

Ces emplacements sont situés au sein d'une formation carbonatée datant de l'Oligocène Supérieur 1b (figure 3.2) de 30 m d'épaisseur environ. Le calcaire oligocène d'Aquitaine dit "Calcaire à Astéries" ou "Pierre de Bordeaux" s'est déposé durant la transgression de l'Oligocène supérieur I (Cerepi *et al.*, 2000). Cette formation carbonatée est principalement constituée de faciès *grainstone* à *wackestone*. Elle repose sur une couche de marnes vertes du Sannoisien. Les différentes études menées sur des données provenant de forages profonds montrent que les rivages ont reculé sans cesse vers l'ouest depuis l'Oligocène Supérieur jusqu'à nos jours, indiquant que le calcaire a subi une diagenèse météorique assez intense depuis trente-deux millions d'années environ (Cerepi *et al.*, 2000).

3.3 Configuration du site expérimental

3.3.1 Domaine du Clos Fourtet

Le domaine du Clos Fourtet est situé à une altitude de 82.4 m NGF, le niveau piézométrique de la nappe est localisé à environ 21 m de profondeur et sa frange capillaire remonte jusqu'à environ 61 m NGF ($\approx$ 16 m de profondeur). La carrière souterraine, dont les niveaux principaux sont localisés à 8 et 16 m de profondeur en moyenne à cet endroit, ne sont pas impactés par les fluctuations piézométriques de la nappe phréatique ($\approx$ 50 cm) (Loisy *et al.*, 2013). Le sol est un Cambisol calcaire d'épaisseur 0.7 m (IUSS Working Group WRB, 2007) reposant sur une fine couche altérée du calcaire. Une lentille d'argile (au sens minéralogique) est présente localement entre 4 et 6.5 m de profondeur environ. En surface, le sol est principalement composé de gazon et de tilleuls dont les racines parcourent l'ensemble de la zone au dessus de la cavité expérimentale. Une coupe de ce site est présentée sur la figure 3.3.

3.3.2 Domaine de la Tonnellerie Demptos

Le domaine de la Tonnellerie Demptos est situé à une altitude de 79.9 m NGF (soit 2.5 m en dessous du site du Clos Fourtet). Le niveau piézométrique de la nappe est localisé à environ 61 m NGF ($\approx$ 19 m de profondeur) et sa frange capillaire remonte jusqu'à 14 m de profondeur environ. Le sol est un Cambisol calcaire d'épaisseur 2 m (IUSS Working Group WRB, 2007) reposant sur une fine couche altérée du calcaire. Un puits parcourant la zone non saturée a été creusé, de la surface jusqu'à 21 m de profondeur. En surface, le sol est principalement composé de gazon et de mauvaises herbes. Une coupe de ce site est présentée sur la figure 3.4.

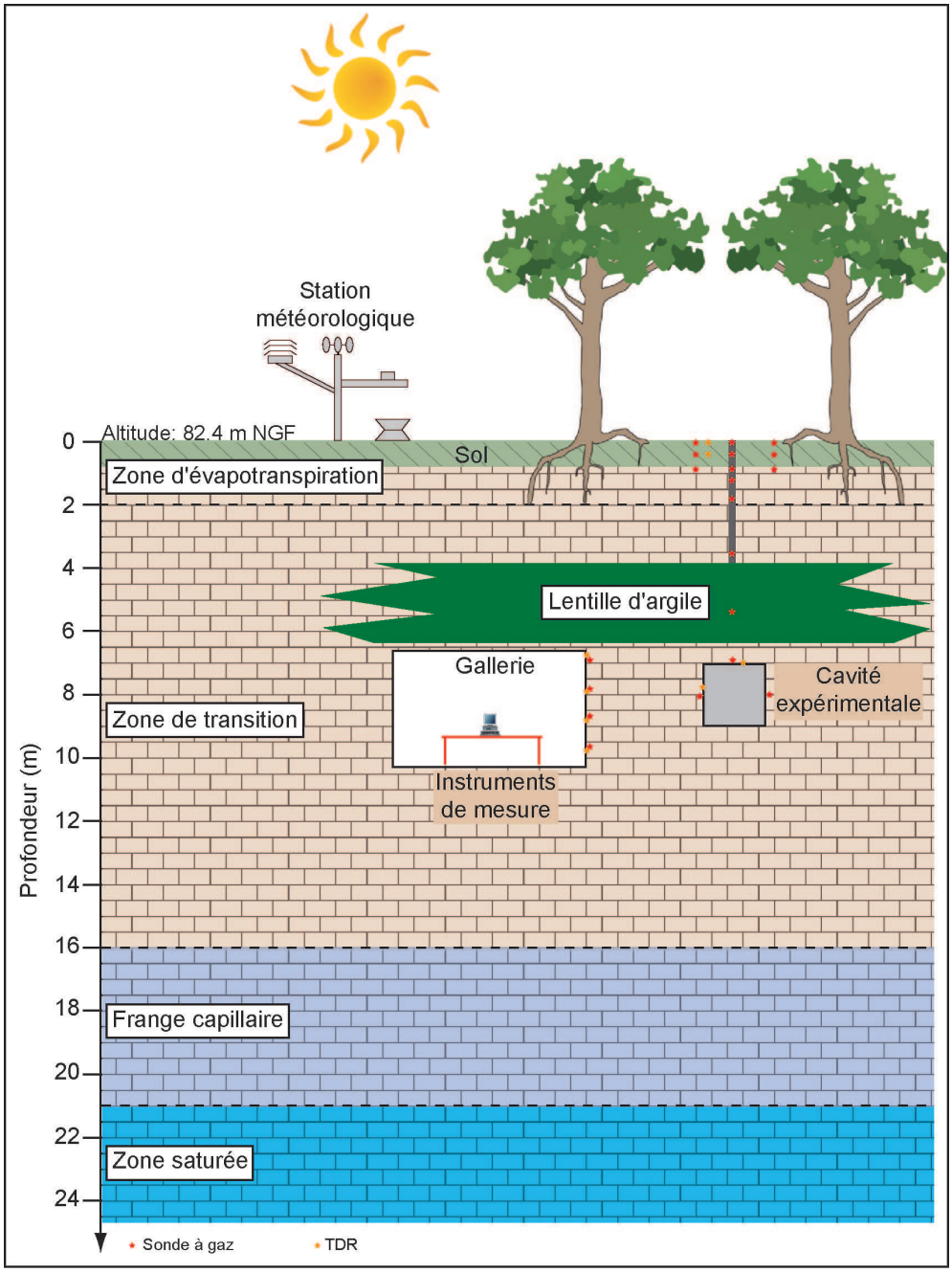

Figure 3.3 : Coupe schématique du site expérimental du Clos Fourtet. La zone non saturée se situe en 0 et 21 m de profondeur, au dessus de la nappe. La frange capillaire remonte jusqu'à 16 m de profondeur environ. La cavité expérimentale est située entre 7 et 9 m de profondeur environ, à environ 40 cm en dessous d'une lentille d'argile d'environ 2.5 m d'épaisseur. Les instruments de mesure ont été mis en place à côté de cette cavité. Des sondes à gaz et TDR ont été installées en surface et autour de la cavité expérimentale.

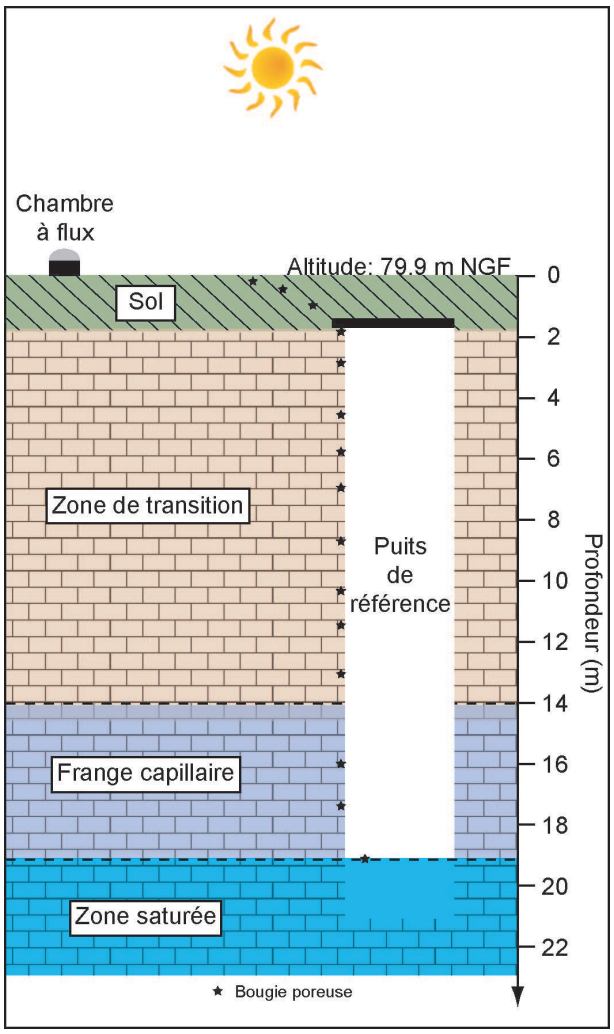

Figure 3.4 : Coupe schématique du puits de la Tonnellerie Demptos. La zone non saturée se situe en 0 et 19 m de profondeur, au dessus de la nappe. La frange capillaire remonte jusqu'à 14 m de profondeur environ. Des bougies poreuses ont été installées le long du puits pour échantillonner l'eau du milieu poreux.

3.4 Instrumentation du site expérimental

Afin de mener à bien les expériences de fuite qui seront présentées par la suite, un emplacement spécifique au sein de la carrière a été recherché. La caractéristique principale requise pour trouver l'emplacement de cette cavité est de ne pas présenter de fracture géologique ou mécanique. Cet emplacement a été trouvé au niveau 2 de la carrière, sous la parcelle du Clos Fourtet (figure 3.5). La cavité a été murée, puis ses murs et son sol ont été recouvert de deux couches de peinture : une première couche d'ancrage (*Depro choc impregnation*, Deproma) suivie d'une seconde couche de finition (*Depro choc contact*, Deproma) servant à rendre les parois imperméables au gaz (figure 3.6). Une fenêtre de plexiglas, posée sur des vis et serrée par des écrous, a été mise en place lors de la construction du mur et permet d'accéder à l'intérieur de la cavité. Ce système d'accès a été rendu étanche par la pose de joint en silicone lors des expériences de fuites. Les dimensions de la cavité expérimentale sont approximativement de 2.0 m $\times$ 2.25 m $\times$ 2.0 m (largeur, profondeur, hauteur) et possède un volume d'environ 9 m^3, avec une surface de fuite d'environ 3.8 m^2 située au plafond. C'est à côté de cette cavité que les instruments de mesure ont été installés.

Un ensemble de sondes et de capteurs a été mis en place sur le site expérimental du Clos Fourtet à Saint-Émilion. La disposition de ces sondes et capteurs a suivi les recommandations faites par l'IFPEN d'après les résultats issus d'une modélisation faite à l'aide du logiciel COORES^{TM} (Cerepi *et al.*, 2010; Garcia *et al.*, 2013). Des sondes à gaz ont été disposées autour de la cavité expérimentale ainsi qu'en surface, à l'aplomb de la cavité, afin de suivre l'évolution des concentrations en CO_2 dans le temps. Les sondes de surface ont été disposées en cercles concentriques autour de la cavité à trois profondeurs différentes (figure 3.8) :

- $\approx$ 10 cm en dessous de la surface du sol (couche notée S),

- $\approx$ 40 cm en dessous de la surface du sol, à la limite entre le sol et le calcaire (couche notée C),

- $\approx$ 90 cm en dessous de la surface du sol, dans le calcaire (couche notée K).

Au niveau du profil à la verticale au dessus de la cavité expérimentale (profil C), quatre sondes supplémentaires ont été disposées à 1.20, 1.80, 3.55 et 4.40 m en dessous de la surface (nommées CK2, CK3, CK4 et CK5, respectivement). A l'exception des sondes situées au niveau de la couche K qui sont des pointes en acier (AMS *gas vapour probe*, AMS, Inc, USA) et donc plus facile à insérer dans le calcaire, les autres sondes sont des tubes en PVC de 2.5 cm de diamètre interne et de 7 cm de long, perforés sur 1 cm à la base. Ces tubes en PVC sont scellés par un bouchon en caoutchouc percé également afin de laisser passer un tube en polyamide (1.5 mm de diamètre interne) permettant d'échantillonner dans les différentes sondes (figure 3.7).

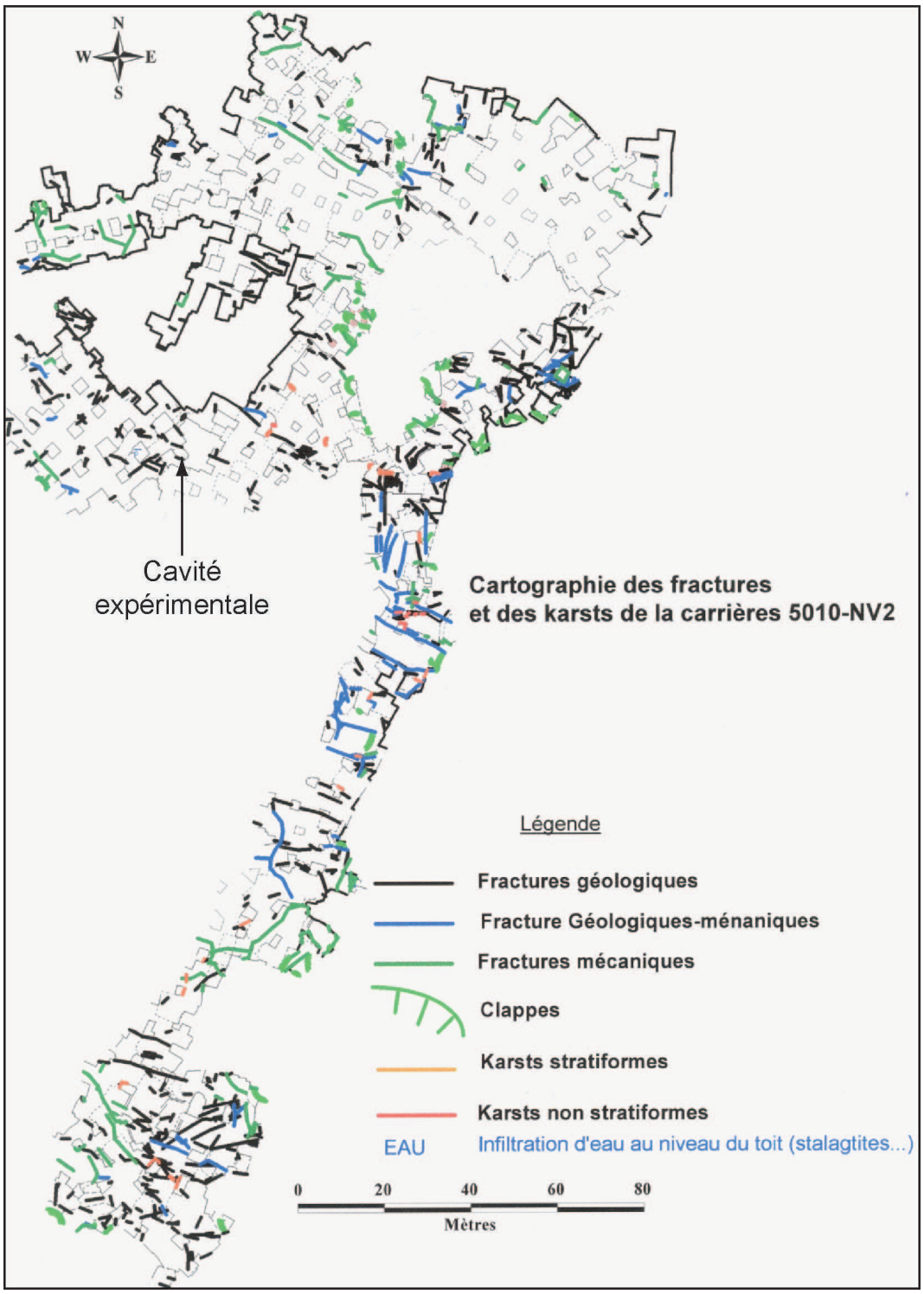

Figure 3.5 : Cartographie des fractures et des karst du niveau 2 de la carrière et localisation de l'emplacement de la cavité expérimentale.

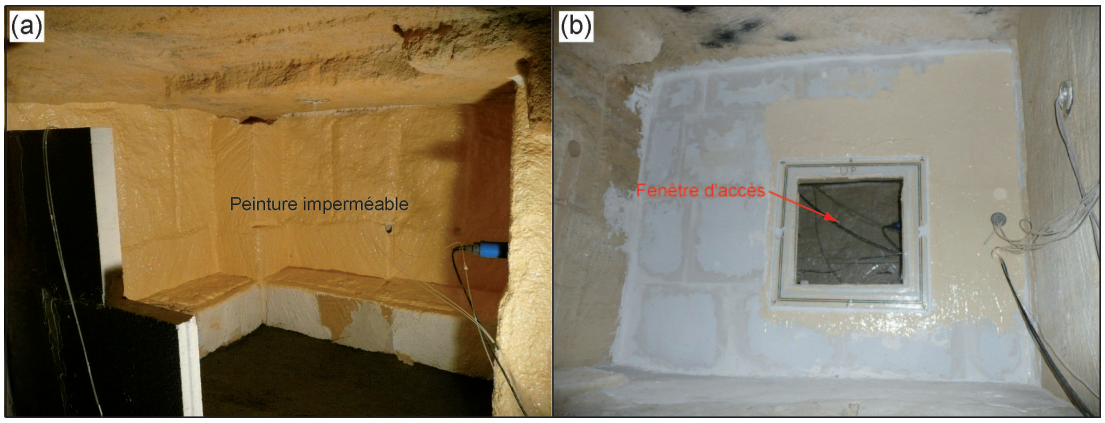

Figure 3.6 : Présentation de la cavité expérimentale. La cavité expérimentale a été fermée par la construction d'un mur et ses parois recouvertes de peinture imperméable (a). L'accès à la cavité se fait par une fenêtre en plexiglas posée sur des vis et serrée à l'aide d'écrous (b). Lors des expériences de fuite, l'étanchéité est assurée par un joint en silicone.

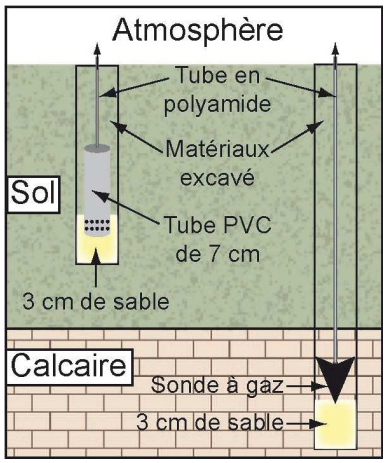

Figure 3.7 : Schéma d'installation des sondes à gaz en surface. L'échantillonnage de gaz dans le calcaire se fait à l'aide de pointes en acier et dans le sol avec des tubes en PVC perforés à la base sur 1 cm de hauteur. Les deux types de sonde sont implantées dans du sable servant à drainer l'eau du milieu poreux. Le trou d'installation a été rebouché avec le matériel excavé.

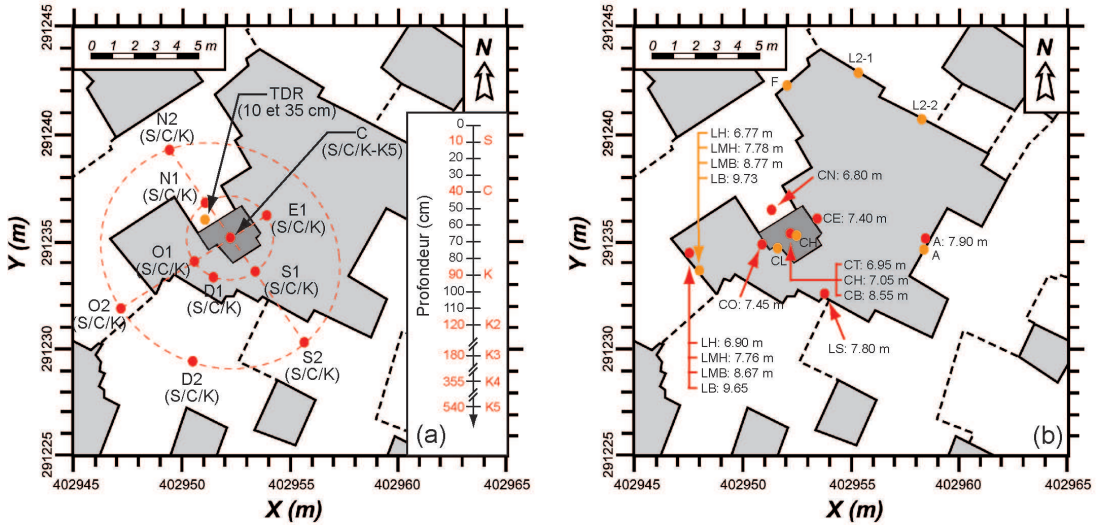

Figure 3.8 : Carte d'implantation des sondes à gaz (points rouges) et TDR (points oranges) en surface (a) et autour de la cavité expérimentale (b), dans la carrière. Les sondes de surface sont enterrées à trois profondeurs pour l'ensemble des profils : $\approx$ 10 cm (couche S), $\approx$ 40 cm (couche C) et $\approx$ 90 cm (couche K). Quatre sondes supplémentaires ont été installées au niveau du profil C : $\approx$ 120 cm (couche K2), $\approx$ 180 cm (couche K3), $\approx$ 355 cm (couche K4) et $\approx$ 540 cm (couche K5). La profondeur des sondes installées autour de la cavité expérimentale est indiquée sur la figure. Les galeries, les piliers et la cavité expérimentale sont indiqués en blanc, gris clair et gris foncé, respectivement.

Concernant les sondes à gaz installées dans la carrière, autour de la cavité d'injection, des trous de 4.8 cm de diamètres et d'environ 45 cm de profondeur ont été forés dans le massif, puis refermés à l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous permettant de laisser passer des tubes en polyamide (1.5 mm de diamètre interne) reliés entre eux à l'intérieur du trou par une membrane semi-perméable (Accurel® PP V8/2 HF, Membrana GmbH) en forme de "U". Un des tubes en polyamide permet d'échantillonner le gaz et l'autre permet de le réinjecter afin de causer le moins de perturbation possible dans le massif carbonaté.

Des sondes TDR (*Time Domain Reflectometer*, TDRs, TRIME®-PICO 64, IMKO *GmbH*, Allemagne) ont été disposées en surface ainsi que dans la carrière, autour et dans la cavité expérimentale, comme mentionné sur la figure 3.8. Ces sondes TDR permettent, suite à un étalonnage spécifique, de déterminer la teneur en eau dans le sol ou le massif carbonaté par mesure de permittivité du milieu.

Une station météorologique a également été installée en surface, à une cinquantaine de mètres de l'emplacement des sondes. Cette station météorologique (MiniMet, *Skye Instruments*, Royaume-Uni) permet de suivre l'évolution des précipitations (en mm), les variations barométriques (en mbar), les températures (en

°C), l'humidité relative (en %), la vitesse du vent (en m s^{-1}) et l'ensoleillement (en W m^{-2}), avec une acquisition toutes les 30 min.

Au niveau de la Tonnellerie Demptos, une chambre à flux de CO_2 (LI-8100-103 *Survey Chamber*, LI-COR® Biosciences, États-Unis) a été mise en place en surface afin de suivre l'évolution des flux de CO_2 entre le sol et l'atmosphère. Cette chambre est montée sur un collier de 20 cm de diamètre s'enfonçant de 7.5 cm dans le sol. Le détecteur de gaz à infrarouge mesure les variations des concentrations en CO_2 et H_2O dans la chambre, en même temps que la température du sol et de l'atmosphère. Des bougies poreuses ont été installées le long du puits (nommé puits de référence) situé au niveau de ce site comme l'indique la figure 3.4.

3.5 Conclusion

L'ensemble du site pilote naturel de Saint-Émilion, que ce soit au niveau du Clos Fourtet ou de la Tonnellerie Demptos, a été présenté dans ce chapitre. L'instrumentation de ce site pilote, qui a évoluée au cours du temps et continue encore aujourd'hui d'être améliorée, a permis de réaliser de nombreuses mesures ainsi que quelques expériences tout au long de la période de la thèse. Bien que l'ensemble du site pilote semble être homogène à l'exception de la couche d'argile située au dessus de la cavité expérimentale, une description plus précise de l'hétérogénéité du massif carbonaté de la zone vadose autour de la cavité expérimentale va être présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Caractérisation physico-chimique de l'hétérogénéité de la phase solide du système réservoir carbonaté

4.1 Introduction

Ce chapitre va aborder la caractérisation de l'hétérogénéité du réservoir carbonaté de Saint-Émilion, au niveau de la cavité expérimentale. Cette caractérisation est primordiale afin de pouvoir utiliser les différents paramètres définissant le milieu poreux dans un modèle numérique. En effet, pour obtenir des résultats pertinents, il est très important de déterminer les caractéristiques du milieu poreux telles que la porosité, la perméabilité, la surface spécifique, ainsi que la minéralogie afin de pouvoir déterminer les modes de transport et les réactions chimiques qui ont lieu au sein de ce milieu poreux. Une première section sera dédiée au choix d'échantillonnage qui a été fait. La caractérisation pétrophysique du réservoir carbonaté sera développée dans un second temps pour déterminer les propriétés physiques. La caractérisation minéralogique de ce système carbonaté sera développée dans une troisième partie.

4.2 Choix et localisation des échantillons

Plusieurs échantillons de calcaire ont été prélevés dans la carrière de Saint-Émilion, afin de déterminer leurs propriétés physiques et minéralogiques. Un choix a dû être fait sur cet échantillonnage. Des échantillons de calcaire ont été prélevés à l'aide d'un marteau ou d'une foreuse, à l'intérieur de la cavité expérimentale ainsi que sur son pourtour. La figure 4.1 présente les emplacements des différents échantillons collectés autour de la cavité.

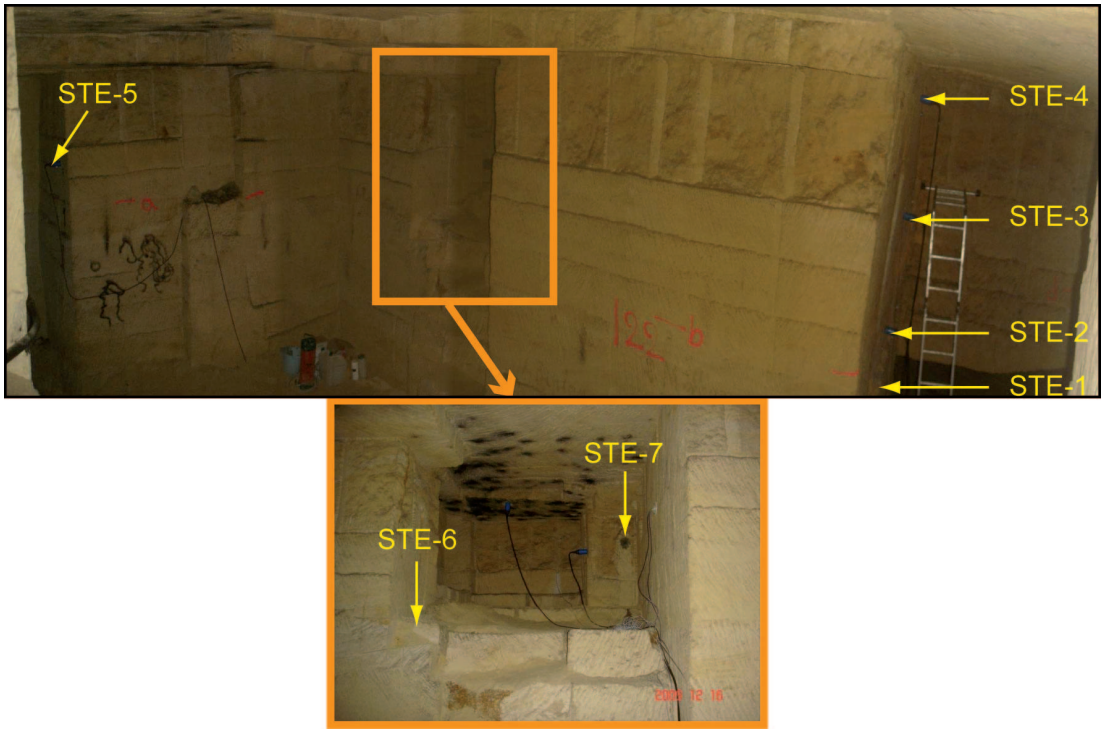

Figure 4.1 : Emplacements des échantillons de calcaire prélevés dans le massif carbonaté autour de la cavité expérimentale. Les échantillons STE-1 à STE-4 se trouvent sur la façade du pilier ouest, au niveau des points LB à LH, respectivement. Les échantillons STE-6 et STE-7 ont été prélevés devant et à l'intérieur de la cavité expérimentale, respectivement.

4.3 Caractérisation des propriétés physiques du réservoir carbonaté

Différentes techniques ont été employées afin de caractériser l'hétérogénéité physique du réservoir carbonaté. Dans cette section sont abordées les différentes méthodes employées ainsi que leurs résultats.

4.3.1 Caractérisation petrographique de la texture du réservoir carbonaté autour de la cavité d'injection

La caractérisation de la texture du réservoir carbonaté autour de la cavité expérimentale s'est faite par observation de lames minces. La pétrographie est un outil puissant parce qu'il permet d'identifier les constituants d'un grain, la classification des roches et sédiments, l'interprétation des environnements de déposition et la détermination des phénomènes de diagénèse (Ulmer-Scholle, 2003). Les résultats des observations réalisées par Cerepi *et al.* (2010) sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Texture du calcaire autour de la cavité d'injection. Les faciès identifiés à cet endroit de la carrière sont de type *grainstone* (G) à *packstone* (P) (Loisy *et al.*, 2013).

Échantillon	STE-1	STE-2	STE-3	STE-4	STE-5	STE-6	STE-7
Texture	G	G	Gp	Gp	G	Gp	G

Les observations montrent que les carbonates autour de la cavité ont très majoritairement une texture de type *grainstone*, mais que certains échantillons présentent également des caractéristiques du type *packstone*. Il semble que ces textures soient liées à des porosités relativement importantes. En effet, l'étude de Galaup *et al.* (2012) met en avant les fortes porosités pour ce type de faciès (28.1 % pour *packstone* et 37.5 % pour *grainstone*). Ces observations donnent une première caractérisation du réservoir carbonaté. En effet, le fait que tous les échantillons collectés autour de la cavité expérimentale présentent majoritairement un faciès de type *grainstone* et dans une moindre mesure quelques faciès de type *packstone* met en avant le fait que le réservoir est supporté par les grains et que la présence de matrice est très faible.

Cerepi *et al.* (2010) ont également détaillé le type de fossiles présents dans ces faciès ainsi que le type de ciments développés dans ces échantillons. Le faciès sédimentaire de type *grainstone* est riche en milioles, oncolithes, bryozoaires, algues rouges et lamellibranches. Le réseau poreux est constitué par la typologie

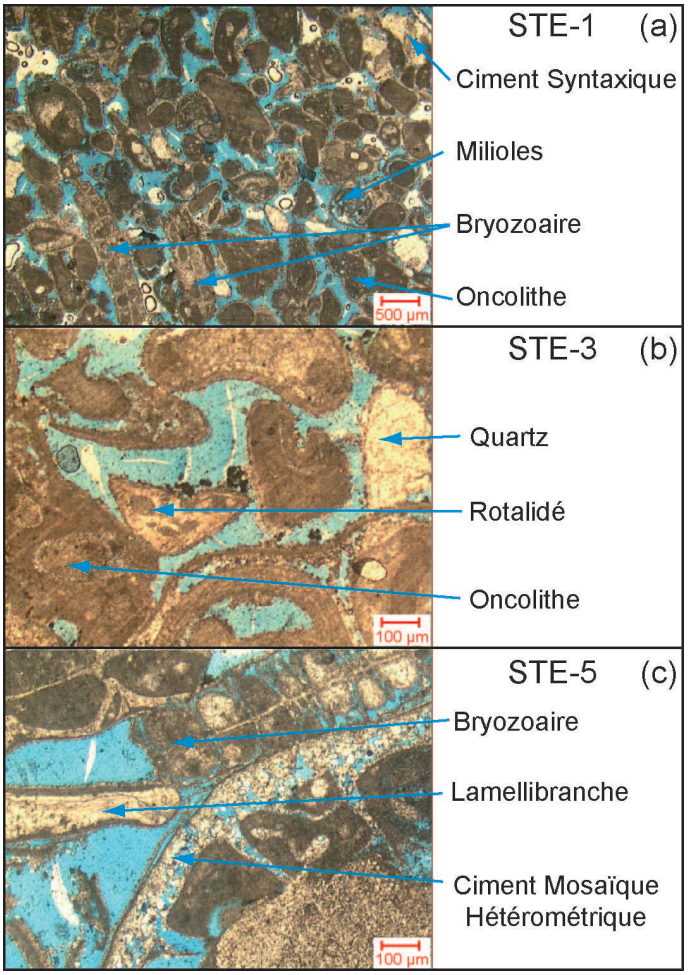

Figure 4.2 : Caractérisation pétrographique des échantillons de calcaire autour de la cavité expérimentale (Cerepi *et al.*, 2010). La porosité est représentée en bleu.

suivante : porosité intergranulaire, porosité intragranulaire, porosité de dissolution, porosité de moule et porosité vacuolaire. Le ciment dans ce faciès est peu développé. Il est représenté par : le ciment fibreux, le ciment en scalénoédre, le ciment syntaxique et par moment le ciment en mosaïque hétérométrique. Quelques exemples de ces observations sont présentés sur la figure 4.2. Ces observations sont essentielles pour déterminer la diagénèse des sédiments ou l'étude paléontologiques de ces carbonates (non discutées ici). Ces informations sont cependant insuffisantes pour caractériser physiquement et chimiquement le réservoir carbonaté. Ainsi, d'autres types d'analyses ont été menées et vont être présentées.

4.3.2 Détermination de la saturation irréductible et des coefficients de Brooks et Corey et de Van Genuchten

La détermination de ces paramètres a été réalisée par Cerepi *et al.* (2010) à partir de l'étude de l'évolution de la pression capillaire en fonction de la saturation en eau d'un échantillon de calcaire prélevé au niveau du puits de la Tonnellerie Demptos (14.5 m de profondeur, faciès de type *packstone*). Les résultats de ces investigations sont présentés sur la figure 4.3. Cette figure présente la pression capillaire en fonction de la saturation en eau. Elle montre que la saturation irréductible est de 25 %. Les coefficients de Brooks et Corey, ainsi que ceux de Van Genuchten, ont été estimés à partir des équations 2.2 et 2.4, respectivement. Ces coefficients sont résumés dans le tableau 4.2.

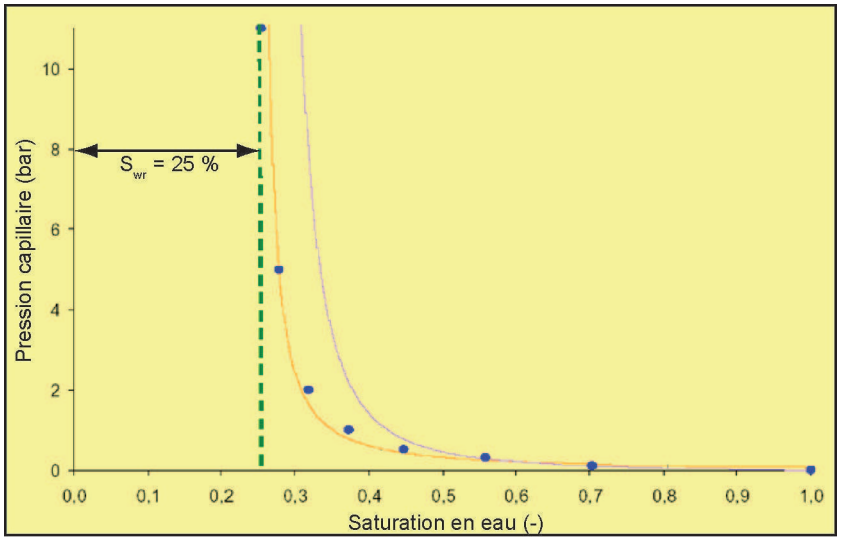

Figure 4.3 : Évolution de la pression capillaire (bar) en fonction de la saturation en eau d'un échantillon de calcaire de Saint-Émilion (Cerepi *et al.*, 2010). La détermination des coefficients de Brooks et Corey, ainsi que ceux de Van Genuchten, ont été estimés à partir de ces courbes. La saturation irréductible (S_{wr}) de cet échantillon est de 25 % environ.

Tableau 4.2 : Coefficients de Brooks et Corey et de Van Genuchten

Van Genuchten	Brooks et Corey
$n = 1.458$	$\lambda = 0.781$
$\alpha = 0.458$	$p_d = 0.080$
$m = 0.314$	

4.3.3 Quantification de la perméabilité

- Principe

La perméabilité est l'aptitude d'un réservoir à se laisser traverser par un fluide, sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance du milieu à l'écoulement du fluide qui le traverse (Castany, 1982). La perméabilité absolue à l'eau a été étudiée à l'aide d'un dispositif expérimental semi-automatique Mk2 "LLC" *Modular Universal Stackable P_c & I_R system* par Cerepi *et al.* (2010). La méthode de mesure est celle "des régimes permanents" où pour des valeurs de débit d'eau Q_f imposés croissants et décroissants, on mesure les pressions ΔP de part et d'autre de la carotte saturée en eau. La vitesse d'écoulement de Darcy V_f est calculée par le rapport Q_f/S, avec S la section de la carotte. La pression ΔP est divisée par la longueur l de l'échantillon. La perméabilité est donnée par le rapport μ/m, avec m la pente de corrélation des données $Q_f/S = f(\Delta P/l)$ et μ la viscosité de l'eau (Cerepi *et al.*, 2010).

- Résultats

Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 4.3. Les résultats de ces analyses montrent que la perméabilité du calcaire autour de la cavité d'injection est comprise entre 4.3 et 7.9 D.

Tableau 4.3 : Perméabilité du calcaire autour de la cavité d'injection (Cerepi *et al.*, 2010).

Échantillon	STE-1	STE-2	STE-3	STE-4	STE-5	STE-6	STE-7
Perméabilité (D)	7.3	4.3	7.4	7.3	6.9	7.9	6.2

- Discussion

Les perméabilités mesurées sur les échantillons de calcaire prélevés autour de la cavité expérimentale se situent dans la gamme moyenne des perméabilités relevées sur les carbonates de l'Oligocène Supérieur 1b. En effet, les travaux effectués par Cerepi *et al.* (2010) sur l'ensemble de la colonne lithostratigraphique de l'Oligocène Supérieur 1b à Saint-Émilion (au niveau du site de la Tonnellerie Demptos) montrent que les perméabilités varient entre 2 et 18 D environ. Cette variation importante de perméabilité est liée aux environnements de dépôt et à la diagenèse météorique vadose qui affecte toute la colonne lithostratigraphique et augmente considérablement la perméabilité initiale (Cerepi, 1997).

4.3.4 Quantification de la porosité et de la surface spécifique du milieu poreux par porosimétrie mercure

- Principe

La méthode d'injection de mercure sous pression (*Mercury Injection Porosimetry* ou MIP) est une méthode indirecte de mesure de volume (3D) très utilisée pour quantifier la porosité. Cette méthode permet de déterminer la porosité globale d'un échantillon solide ainsi que la distribution de cette porosité et les rayons de connexion des pore associés. Cette méthode présente de nombreux avantages comme le fait d'être simple, rapide et unique dans sa capacité à évaluer une vaste gamme de tailles de pore par rapport à d'autres méthodes utilisées fréquemment (León y León, 1998). Par ailleurs, elle permet d'estimer la surface spécifique du milieu poreux. L'injection de mercure est utilisée pour déterminer la dimension des pores suivant la relation de Washburn appliquée à des pores de forme cylindrique (Cerepi *et al.*, 2001; Washburn, 1921) :

$$P_c = -\frac{2\gamma|cos(\theta)|}{R_c} \tag{4.1}$$

avec P_c la pression capillaire, 2 le facteur de forme pour des pores cylindriques, R_c le rayon moyen de connexion des pore, θ l'angle de contact entre le ménisque du mercure et la surface du pore (pour le mercure : $\theta = 140$ °) et γ la tension interfaciale (pour le mercure $\gamma = 0.480$ N m^{-1}). Les courbes d'injection du mercure permettent de déterminer la porosité, la surface spécifique et la taille des pores. Le porosimètre utilisé (Autopore IV, Micromeritics) peut atteindre des pressions de 228 MPa. Il détecte des pores dont le diamètre d'accès est compris entre 360 µm et 0.005 µm (Galaup *et al.*, 2012). Le réseau poreux a été divisé en trois catégories en fonction de leur rayon moyen de connexion (Cerepi *et al.*, 2002) :

- macroporosité-A (Φ_{MA} : $R_c \geq 7.5$ µm),

- macroporosité-B (Φ_{MB} : $0.05 < R_c < 7.5$ µm) et

- mesoporosité (Φ_{Meso} : $R_c \leq 0.05$ µm).

- Résultats

Les résultats de la porosimétrie mercure sont présentés dans le tableau 4.4. La porosité globale des échantillons collectés autour de la cavité expérimentale est comprise entre 28 et 42 %. La macroporosité-A est comprise entre 9 et 25 %, la macroporosity-B entre 7 et 15 %, et la mésoporosité entre 3 et 4 % environ. La macroporosité-A est la porosité majoritaire, puisqu'elle représente à elle seule environ 60 % de la porosité totale des échantillons, tandis que la macroporosité-B et la mésoporosité représentent environ 30 et 10 % de la porosité totale, respectivement.

Les rayons de pore moyens calculés par l'appareil de porosimétrie mercure sont estimés entre 58 et 105 nm pour l'analyse globale, d'environ 10 nm pour la mésoporosité, entre 196 et 305 nm pour la macroporosité-B et entre 23 et 42 µm pour la macroporosité-A. La structure du milieu poreux est majoritairement monomodale avec une famille de pores constituée par des macroporosités A. La seule exception est l'échantillon STE-6 qui présente une structure bimodale avec une famille de pores dans la macroporosité-A et une autre famille de pores dans la macroporosité-B.

Les résultats de surface spécifique varient entre 4.5 et 6.6 $m^2\ g^{-1}$ pour l'analyse globale. Elles sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} $m^2\ g^{-1}$ pour la macroporosité-A, entre 0.5 et 0.7 $m^2\ g^{-1}$ pour la macroporosité-B et entre 3.9 et 6.0 $m^2\ g^{-1}$ pour la mésoporosité. Ces résultats semblent cohérents puisque la taille de pore influe sur la surface spécifique. En effet, plus le pore est petit, plus sa surface spécifique est élevée.

- Discussion

Les porosités relevées sur les échantillons de calcaire prélevés dans la carrière de Saint-Émilion sont assez élevées et se situent dans la gamme supérieure des porosités relevées sur les carbonates. En effet, les réservoirs carbonatés présentent en général des porosités comprises entre 1 et 35 % (Lucia, 2007). Différentes études sur les carbonates en France relèvent des porosités de l'ordre de 20 % (Lion *et al.*, 2004; Richard *et al.*, 2007; Volery *et al.*, 2010). Cependant, les échantillons analysés dans ces études ne proviennent pas de la même localisation (Bourgogne ou Jura) et n'ont pas été formées à la même période géologique (Crétacé ou Jurassique). L'étude de Loisy et Cerepi (2012) relève des porosités aussi importantes, de l'ordre de 41 %, pour un calcaire formé à la même période et provenant d'un site localisé à une vingtaine de kilomètres de la carrière de Saint-Émilion. Cette variété de porosité est liée aux conditions de dépôt dans des environnements peu profonds induisant un large spectre de changement diagénétiques (cimentation, dissolution, remplacement) (Brigaud *et al.*, 2009). D'après Tucker (1991), la porosité des carbonates est très élevée peu après leur déposition, variant de 50 jusqu'à

Tableau 4.4 : Analyse de la porosité, de la surface spécifique et des rayons de pore par porosimétrie mercure

	Mesure	Unité	STE-1	STE-2	STE-3	STE-4	STE-5	STE-6	STE-7
Total	Porosité	%	36.3	40.3	32.5	39.1	28.6	28.5	41.5
	r_p	nm	83	105	72	88	77	58	77
	Surface spécifique	$m^2\ g^{-1}$	4.9	4.5	6.4	5.1	6.4	4.9	6.6
MA	Porosité	%	22.5	24.5	21.3	24.8	16.0	9.4	25.0
	r_p	nm	37 534	27 638	42 011	28 320	27 995	23 302	30 720
	Surface spécifique	$m^2\ g^{-1}$	7×10^{-3}	1×10^{-2}	7×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-2}	4×10^{-3}	1×10^{-2}
MB	Porosité	%	10.3	12.4	7.3	10.5	9.5	14.9	12.1
	r_p	nm	196	242	206	242	305	207	279
	Surface spécifique	$m^2\ g^{-1}$	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5
méso	Porosité	%	3.5	3.4	3.9	4.0	3.1	4.1	4.4
	r_p	nm	9	10	9	10	9	10	9
	Surface spécifique	$m^2\ g^{-1}$	4.3	3.9	5.9	4.6	5.8	4.2	6.0

80 %. Cette porosité est perdue ou réduite par cimentation, compaction et augmentée par dissolution, dolomitisation et la facturation tectonique.

Les porosités mesurées sur les échantillons de calcaire prélevés autour de la cavité expérimentale se situent dans la gamme supérieure des porosités relevées sur les carbonates de l'Oligocène Supérieur 1b. En effet, les travaux effectués par Cerepi *et al.* (2010) sur l'ensemble de la colonne lithostratigraphique de l'Oligocène Supérieur 1b à Saint-Émilion (au niveau de du site de la Tonnellerie Demptos) montrent que les porosités varient entre 21 et 44 % environ. Cette variation importante de porosité est liée aux environnements de dépôt et à la diagenèse météorique vadose qui affecte toute la colonne lithostratigraphique et augmente considérablement la porosité initiale (Cerepi, 1997).

Les surfaces spécifiques observées sont du même ordre de grandeur que celles observées sur les calcaire datant de l'oligocène et provenant d'Aquitaine, à savoir quelques $m^2\ g^{-1}$, tout en étant dans une gamme relativement haute de ces valeurs (Cerepi *et al.*, 2001).

4.3.5 Quantification de la surface spécifique par BET

- Outils et méthode

La modélisation des cinétiques et des mécanismes de sorption nécessite l'estimation des surfaces de substrats naturels qui sont souvent difficile à mesurer de façon directe (White et Peterson, 1990). La surface spécifique de certains échantillons a été déterminée à partir de la méthode multi-points de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938) à l'aide d'un ASAP 2020 (Micromeritics, France). Seuls les échantillons présents en quantité suffisante (après analyses au porosimètre mercure, détermination de la perméabilité et préparation de lames minces) ont pu être analysés. Le modèle BET est une référence (recommandé par IUPAC) dont la procédure est très largement utilisée pour caractériser différents adsorbants (Gauden *et al.*, 2010). Les analyses BET renseignent sur l'évaluation de la surface spécifique d'un matériaux par la mesure de l'adsorption multi-couche d'azote mesurée en fonction de la pression relative à partir d'un système complètement automatisé. Cette technique inclue l'évaluation de l'aire externe et l'aire du milieu poreux afin de déterminer la surface spécifique totale [$L^2\ M^{-1}$], ce qui permet d'obtenir d'importantes informations sur les effets de la porosité de surface et la taille des particules dans de nombreux domaines. Les échantillons de calcaire ont été concassés à l'aide d'un marteau puis les différentes fractions séparées à l'aide de deux tamis de diamètre 1.4 et 1 mm. Seule la fraction comprise entre ces deux diamètres a été introduite dans l'appareil pour analyse.

Tableau 4.5 : Résultats d'analyse de surface spécifique par BET

	Mesure	Unité	STE-1	STE-2	STE-3
BET	Surface spécifique	$m^2\ g^{-1}$	1.6701	1.8993	2.0826

- Résultats

Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau 4.5. La surface spécifiques de ces échantillons est comprise entre 1.67 et 2.08 $m^2\ g^{-1}$.

- Discussion

Ces valeurs de surface spécifique mesurées par la méthode BET sont très supérieures à celles mesurées dans l'étude de Cubillas *et al.* (2005). En effet, dans cette étude, les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET réalisées sur de la calcite (origine inconnue) sont de l'ordre d'une centaine de $cm^2\ g^{-1}$. En revanche, l'analyse BET de carbonate de calcium biogénique provenant de bivalves (*Tapes decunatus* et *Ceratodema edule*) présente des valeurs comprises entre 2.00 et 2.15 $m^2\ g^{-1}$. Ces valeurs correspondent davantage aux mesures effectuées sur les échantillons de la carrière de Saint-Émilion. En effet, les carbonates de la carrière de Saint-Émilion sont d'origine biogénique. Les différences observées semblent être liées à la texture et en particulier à la rugosité des carbonates, mais aussi à la méthode BET. En effet, la première étape de la méthode BET consiste à retirer tous les gaz adsorbés en plaçant l'échantillon sous un vide poussé à haute température. D'après Cubillas *et al.* (2005), ceci entraine la déshydratation des matériaux organiques présents dans la microporosité, ouvrant ainsi l'espace poreux associé et augmentant de ce fait la surface mesurée. Les auteurs de cette étude en concluent que la méthode BET entraine de larges surestimations de la surface spécifique réellement en contact avec la solution en conditions naturelles. Cette surestimation des surfaces par la méthode BET par rapport à une mesure géométrique a également été relevée par White et Peterson (1990). Cependant, les observations pétrographiques n'ont pas révélées la présence de matière organique dans les échantillons de calcaire prélevés (Cerepi *et al.*, 2010).

Les valeurs obtenues par la méthode BET sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par porosimétrie mercure mais sont deux à trois fois plus petites environ. Cette différence peut provenir du fait que le mercure et l'azote ne pénètrent pas de la même façon dans le réseau poreux. Les résultats de la littérature montrent que la surface spécifique obtenue par la méthode BET est souvent différente de celles obtenues par porosimétrie mercure (Cerepi, 1997; Favvas *et al.*, 2009). Dans l'étude de Favvas *et al.* (2009), la surface spécifique mesurée

par BET est supérieure à celle calculée par porosimétrie mercure. Cette différence est expliquée par le fait que le mercure est moins pénétrant que l'azote pour la nanoporosité (Favvas *et al.*, 2009). Dans l'étude de Cerepi (1997), les surfaces spécifiques calculées par porosimétrie mercure sont supérieures à celles obtenues par la méthode BET tout en étant du même ordre de grandeur. La différence est expliquée par le fait que l'azote gazeux et le mercure liquide ne pénètrent pas de la même façon dans le milieu poreux et que les paramètres physiques des deux méthodes sont différentes (Cerepi, 1997). Par ailleurs, Cerepi (1997) relie la texture des faciès aux phénomènes de dissolution qui y ont lieu et donc à la géométrie des pores (par la rugosité par exemple), influant sur la surface spécifique. Les échantillons présentés ici présentent une grande macroporosité et une faible mesoporosité, ce qui peut expliquer que les valeurs obtenues par BET soient inférieures à celles obtenues par porosimétrie mercure.

4.3.6 Analyse d'images numériques de microscopie optique sur lames minces

- Outils et méthode

L'analyse d'images est une technique permettant d'obtenir des informations quantitatives à partir de mesures des propriétés d'une image. Cette technique a un large domaine d'application dans le domaine des sciences. Elle a une place particulière dans le domaine des sciences minérales qui nécessitent l'acquisition de grandes quantités d'informations quantitatives chimiques et minéralogiques pour les coupler à des données morphologiques (Krinsley *et al.*, 2005). Les échantillons de calcaire de la carrière de Saint-Émilion ont été préparés en lames minces et observés avec un microscope trinoculaire polarisant (Olympus BH2, Olympus, Japon). Les images ont été prises à l'aide du logiciel Pegase Pro (Pegase Pro 4.0, 2ISystem, France) et analysées à l'aide du logiciel ImageJ (ImageJ 1.43u, *National Institute of Health*, États-Unis). Le but de ces analyses est d'observer la macroporosité pour en déterminer les rayons de pores associés ainsi que la surface de ces pores. Des séries de 17 photographies à un grossissement $\times 5$ ont été mises en œuvre et un traitement des images a été mis au point pour obtenir les paramètres recherchés (figure 4.4). Cette quantité d'acquisition d'images a été déterminée par la taille des lames minces ne permettant pas de prendre davantage de photographies à ce grossissement, sans réaliser de recoupement avec des zones déjà capturées. Les images ont été converties en 8 bit (format binaire) dans un premier temps, puis le seuil de segmentation a été ajusté pour remplir la porosité. Les particules ont été analysées après les trois étapes de traitement supplémentaires suivantes (Ferreira et Rasband, 2012) :

- "*close*" (effectue une opération de dilatation, suivie d'une érosion. Pour des images binaires, cette opération lisse les objets et ferme les petits trous.),

- "*open*" (effectue une opération d'érosion, suivie d'une dilatation. Pour des images binaires, cette opération lisse les objets et retire les pixels isolés) et

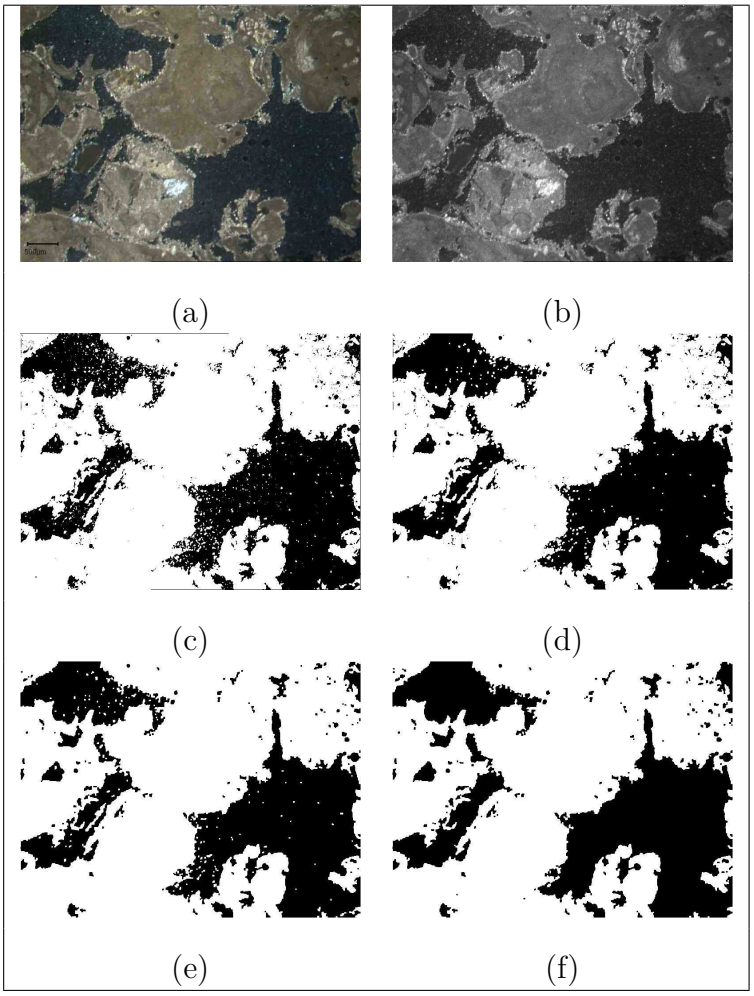

Figure 4.4 : Procédure de traitement d'images numériques. Image originale obtenue par microscopie optique (a), conversion en 8-bit (binaire) (b), ajustement du seuil de segmentation (c), opération de "fermeture" (d), opération d'"ouverture" (e) et opération de remplissage de la porosité (f).

- "*fill holes*" (cette opération remplie les trous d'un object en remplissant l'arrière plan).

- Résultats

Les résultats des analyses d'images provenant de microscopie optique sont présentés dans le tableau 4.6. Tous les échantillons présentés dans la section 4.3.4 ne sont pas présentés dans ce tableau, soit par manque d'échantillon pour préparer une lame mince, soit parce-que les images obtenues par microscopie n'étaient pas exploitables. Les résultats des analyses d'images obtenues par microscopie optique montrent que la porosité des échantillons collectés autour de la cavité

Tableau 4.6 : Porosité et rayon de pore à partir des analyses d'images de microscopie optique

	Mesure	Unité	STE-1	STE-2	STE-3
Porosité	moyenne	%	32.6	18.9	32.3
	min	%	7.7	7.2	17.9
	max	%	69.9	37.0	52.2
	STD	%	14.4	8.6	8.6
r_p	moyenne	µm	2.13	1.24	1.85
	min	µm	1.19	1.00	1.33
	max	µm	3.37	1.51	2.65
	STD	µm	0.54	0.15	0.35

expérimentale est comprise entre 18.9 et 32.6 %. Les rayons de pores ont été estimés entre 1 et 3.37 µm.

- Discussion

Théoriquement, les porosités mesurées par porosimétrie mercure et celles calculées par analyses d'images numériques obtenues par microscopie optique devraient être du même ordre de grandeur. En effet, le géologue A. Delesse a démontré en 1848 que la fraction d'aire (surface du constituant étudié / surface de la coupe de roche) est directement proportionnelle à la fraction volumique de ce constituant de la roche, suggérant que l'étude d'une image 2D permet d'évaluer le comportement en 3D (Genty, 1988). Les résultats portant sur la porosité obtenus par analyse d'image sont effectivement du même ordre de grandeur que les résultats présentés dans la partie 4.3.4 pour les échantillons STE-1 et STE-3. Cependant, la porosité obtenue par porosimétrie mercure pour l'échantillon STE-2 est environ deux fois supérieure à celle obtenue par analyse d'image. Cette différence peut provenir du fait que le nombre d'images utilisées pour cette analyse n'était pas suffisamment élevé pour être représentatif de l'échantillon. En effet, la relation de Delesse fonctionne pour des moyennes de densité de surface et nécessite donc un nombre d'images suffisamment élevé pour être statistiquement représentatif.

Les rayons de pores calculés par traitement d'image sont du même ordre de grandeur que les rayons de pores calculés par le porosimètre mercure pour la macroporosité-A (entre 2.3 et 4.2 µm, tableau 4.4), tout en étant légèrement inférieurs. Cette différence peut provenir des différences entre les deux méthodes de calculs. En effet, l'appareil de porosimétrie mercure calcule les rayons de pore à

partir d'un modèle tubulaire en fonction de la pression d'injection et du volume de mercure injecté à cette pression. Les rayons de pores sont alors calculés à partir d'une relation entre les rayons de pore et les rayons de connexion. Les rayons de pores obtenus à partir des analyses d'image ont été calculés en considérant des pores circulaires. La combinaison de ces deux méthodes permet d'avoir une gamme de variation pour les macropores des échantillons de calcaire prélevés autour de la cavité expérimentale.

4.4 Caractérisation minéralogique de la phase solide du réservoir carbonaté

4.4.1 Caractérisation minéralogique par calcimètre de Bernard

- Outils et méthode

La calcimétrie permet de déterminer le pourcentage de carbonate à l'intérieur d'un échantillon solide à partir de la méthode du calcimètre de Bernard. La détermination de la teneur en $CaCO_3$ (%) est basée sur l'analyse du volume de CO_2 dégazé lors de la mise en contact avec de l'acide chlorhydrique (HCl) suivant la relation suivante :

$$(CaCO_3 + MgCO_3 + ...) + 2HCl \longrightarrow (CaCl_2 + MgCl_2 + ...) + H_2O + \overset{\nearrow}{CO_2} \quad (4.2)$$

Chaque échantillon prélevé dans la carrière de Saint-Émilion a été analysé trois fois suivant cette méthode par Cerepi *et al.* (2010). La moyenne des trois valeurs obtenues a été retenue.

- Résultats

Les résultats provenant de ces analyses sont présentés dans le tableau 4.7. Ils montrent que la teneur en carbonate des échantillons collectés autour de la cavité expérimentale est comprise entre 95 et 100 %, avec une moyenne à 98 $\pm$ 2 %. Ces analyses montrent la forte teneur en carbonate des échantillons collectés autour de la cavité expérimentale. Cependant, ces analyses sont insuffisantes pour déterminer de quel type de carbonate (calcium, magnésium...) il s'agit. D'autres analyses sont donc nécessaire pour caractériser la minéralogie des échantillons prélevés autour de la cavité expérimentale dans la carrière de Saint-Émilion.

Tableau 4.7 : Résultats de la caractérisation minéralogique par calcimètre de Bernard

Échantillon	Teneur en carbonate (%)
STE-1	98.2
STE-2	99.8
STE-3	100.0
STE-4	96.2
STE-5	96.8
STE-6	98.9
STE-7	95.5

4.4.2 Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons-X

- Outils et méthode

La minéralogie des échantillons de calcaire prélevés à Saint-Émilion a été étudiée à l'aide de la technique de diffraction des rayons-X (DRX). Cette technique permet d'acquérir des informations telles que la nature des phases cristallines présentes ou bien l'architecture cristallographique de ces phases. La méthode consiste à irradier un matériau avec un faisceau parallèle de rayons-X monochromatiques. Le réseau cristallin de l'échantillon réagit alors comme une grille à trois dimensions entrainant la diffraction du faisceau de rayons-X suivant un angle spécifique. Le schéma de diffraction, incluant l'angle et l'intensité des faisceaux diffractés, donne des informations qualitatives et dans une moindre mesure quantitatives sur l'échantillon. Dans le cas d'une phase pure, le diffractogramme obtenu est toujours le même et peut être décrit par les indices de Miller. Tous les pics caractéristiques d'une phase doivent être identifiés pour déterminer quelles phases sont présentes dans l'échantillon analysé (Klug et Alexander, 1974; Warren, 1969). Les analyses ont été menées à l'aide d'un diffractomètre à rayons-X D500 (Siemens). Cet appareil possède un goniomètre $\theta/2\theta$ et fonctionne avec une anode en cuivre (Cu K_α= 1.5406 Å).

- Résultats

Les diffractogrammes obtenus à partir de la diffraction des rayons-X montrent clairement l'identification de deux phases, à savoir du quartz et de la calcite sur les sept échantillons de calcaire prélevés autour de la cavité expérimentale.

L'exemple du diffractogramme obtenu à partir de l'analyse de STE-1 est présenté dans la figure 4.5. Les autres échantillons analysés présentent les mêmes diffractogrammes. La calcite a été identifiée sous sa forme rhomboédrique. Les échantillons ne présentent pas d'orientation particulière. Le pic le plus élevé est situé à 3.04 Å (29.4 °) correspondant à la raie (104). Le quartz a été détecté sous sa forme alpha (hexagonal). La raie (011) à 3.34 Å (26.7 °) a été clairement identifiée. Cette phase est présente en moindre quantité (inférieure à 6 %). Cette analyse montre très clairement que les carbonates localisés autour de la cavité expérimentale sont presque de la calcite pure. Ceci est concordant avec l'environnement de formation de ce réservoir carbonaté. En effet, celui-ci a subit une diagénèse météorique, ce qui conduit à la dissolution des phases peu stables (aragonite ou calcite magnésienne a forte teneurs en magnésium) et ne laissant en place que la calcite à faible taux de magnésium (Tucker, 1991; Ulmer-Scholle, 2003).

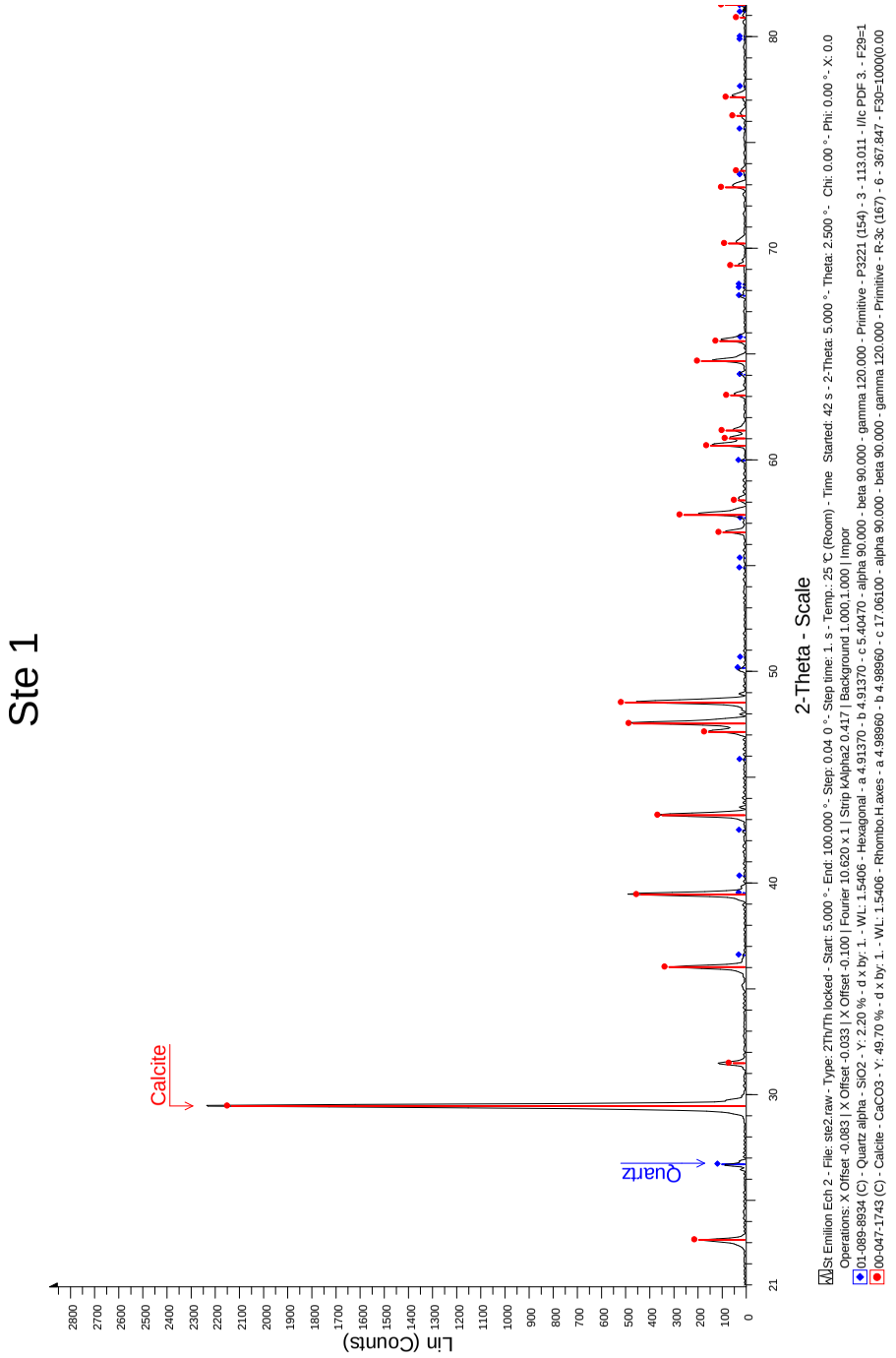

Figure 4.5 : Diffractogramme de l'analyse au rayons-X de STE-1. Deux phases sont identifiées : majoritairement de la calcite sous sa forme rhomboédrique et du quartz sous sa forme alpha en moindre quantité (inférieure à 6 %).

4.5 Conclusion

L'étape de caractérisation de l'hétérogénéité du système réservoir carbonaté du site expérimental de Saint-Émilion révèle que le massif carbonaté est assez hétérogène d'un point de vue pétrophysique (différentes porosités, perméabilités pour des échantillons prélevés à quelques dizaines de centimètre de distance) mais assez homogène du point de vue de sa texture et de sa composition chimique (très majoritairement *grainstone* composé à plus de 90 % de calcite et complété par de la silice). L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le tableau récapitulatif 4.8 par méthode d'analyse, type de mesure et gamme de résultats obtenues. Ces résultats seront utilisés par la suite lors de simulations numériques. Cependant, d'autres analyses mériteraient d'être menées sur ces échantillons, en particulier pour compléter les informations sur leur composition chimique. La détermination de la quantité de matière organique présente dans ces calcaires à Astéries, ou l'analyse par ICP-AES (par exemple) après minéralisation acide ou alcaline des échantillons collectés, permettraient d'améliorer les informations portant sur la nature chimique des calcaires du site expérimental de Saint-Émilion.

Tableau 4.8 : Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques du réservoir carbonaté

Méthode	Paramètre	Gamme
Étude de lames minces	Texture	G - Gp
Mk2	Perméabilité	4 - 8 D
Porosimétrie mercure	Porosité	Globale : 28 - 42 %
		MA : 9 - 25 %
		MB : 7 - 15 %
		méso : 3 - 5 %
	r_p	9 - 42 000 nm
	Surface spécifique	4 - 7 m^2 g^{-1}
BET	Surface spécifique	1.6 - 2.1 m^2 g^{-1}
Analyse d'images	Porosité	18 - 33 %
	r_p	1 - 4 µm
Calcimétrie	Teneur en carbonate	95 - 100 %
DRX	minéralogie	$CaCO_3$ et SiO_2 (< 6 %)

Chapitre 5

Fonctionnement naturel de la ZNS : caractérisation des entrants, de la phase gazeuse et de la phase liquide

5.1 Introduction

La compréhension du fonctionnement naturel de la zone vadose carbonatée est primordiale dans de nombreux domaines (agriculture, séquestration géologique du CO_2, chimie de l'Environnement...). L'objectif de cette partie est de caractériser l'évolution naturelle d'une zone vadose carbonatée et en particulier les concentrations et flux naturels de CO_2 dans le but de pouvoir établir une ligne de base. Cette ligne de base doit permettre de distinguer les variations naturelles de CO_2 à celles qu'engendrerait une fuite de CO_2 en proche surface, en particulier lors des expériences de fuite diffuse qui seront présentées dans le chapitre suivant. De nombreux paramètres influent sur la dynamique naturelle du CO_2 en proche surface, en particuliers les paramètres météorologiques et la teneur en eau dans la zone vadose. L'évolution naturelle de ces variables sera présentée dans deux parties distinctes. L'objectif de ces caractérisations est d'aider à la compréhension de l'évolution chimique de la phase gazeuse dans la zone vadose carbonatée qui sera présentée dans un troisième temps. Elle sera abordée sous trois aspects : l'évolution naturelle des concentrations en CO_2 dans la partie supérieure de la zone vadose carbonatée (zone d'évapotranspiration) ; l'évolution naturelle des concentrations en CO_2 autour de la cavité expérimentale (zone de transition) et enfin celle des flux naturels de CO_2 en surface de la zone vadose carbonatée. Une dernière partie présentera la caractérisation chimique de la phase aqueuse de la zone vadose carbonatée. Cette caractérisation permettra par la suite d'étudier les modifications engendrées par une fuite de CO_2 sur la phase aqueuse du réservoir carbonaté.

5.2 Caractérisation météorologique des entrants du système en surface

Une station météorologique a été installée à proximité du château du Clos Fourtet (figures 3.1 et 3.3) afin de caractériser les entrants du système en surface. Le système réservoir carbonaté est sous l'influence directe des conditions climatiques. Ainsi, les précipitations constituent la source des eaux qui vont transiter dans la ZNS et qui vont être le vecteur des interactions gaz-eau-roche. Cette station météorologique (MiniMet, *Skye Instruments*, Royaume-Uni) permet de suivre l'évolution des précipitations (en mm), les variations barométriques (en mbar), les températures (en °C), l'humidité relative (en %), la vitesse du vent (en m s^{-1}) et l'ensoleillement (en W m^{-2}), avec une acquisition toutes les trente minutes. Les chroniques météorologiques générales entre avril 2011 et mai 2013 sont présentées sur la figure 5.1. L'analyse statistique descriptive des données météorologiques est présentée dans le tableau A.1 en annexe A.

Entre avril 2011 et mai 2013, la pression évolue entre 976 et 1 039 mbar, avec une moyenne de 1 014.0 mbar et un écart-type de 8.4 mbar. L'ensoleillement sur cette période varie entre 0 et 1 059 W m^{-2}, avec une moyenne d'environ 151 W m^{-2} et un écart-type de 237 W m^{-2}. La pluviométrie cumulée journalière évolue entre 0 et 54 mm, avec une moyenne d'environ 1.5 mm par jour et un écart-type de 4.2 mm. La vitesse du vent varie sur cette période entre 0 et 7.3 m s^{-1}, avec une moyenne de 1.4 m s^{-1} et un écart-type de 1.0 m s^{-1}. L'hygrométrie varie entre 26.8 et 100 %, avec une moyenne d'environ 86.6 % et un écart-type de 16.1 %. Enfin, la température évolue entre −12 et 37 °C environ, avec une moyenne de 13.2 °C et un écart-type de 6.8 °C. Quelques relations générales peuvent être extraites de la figure 5.1. Par exemple, la température augmente avec l'ensoleillement et suit des cycles annuels. L'humidité diminue avec l'augmentation de l'ensoleillement et de la température. Les évolutions saisonnières des paramètres climatologiques vont être développées plus avant dans les paragraphes suivants.

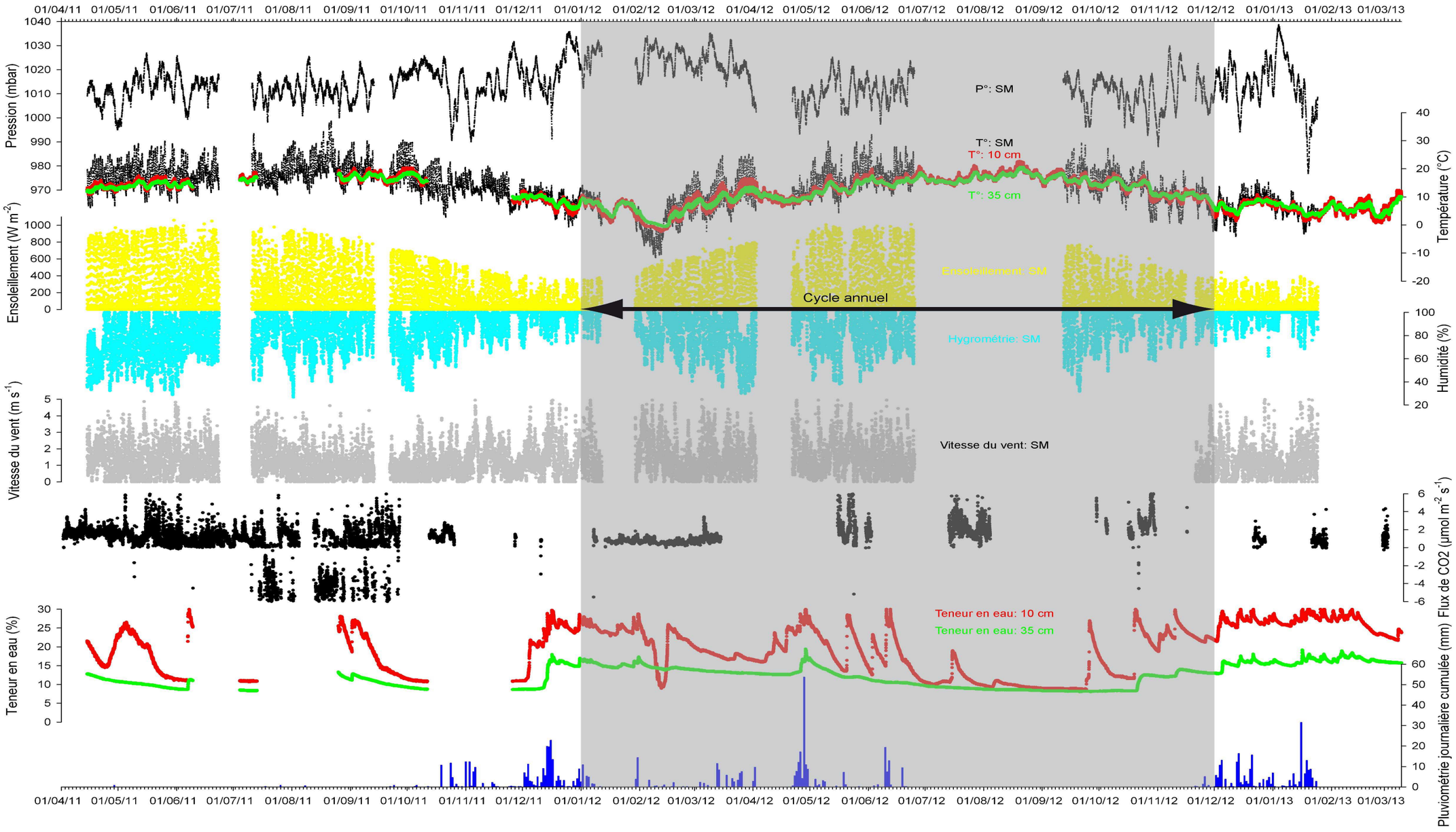

Figure 5.1 : Évolution des paramètres météorologiques (pression barométrique, température de l'atmosphère, ensoleillement, hygrométrie, vitesse du vent et pluviométrie), des flux de CO_2 du sol vers l'atmosphère, des températures dans le sol (10 et 40 cm de profondeur en rouge et vert, respectivement) et des teneurs en eau dans le sol (10 et 35 cm de profondeur en rouge et vert, respectivement) relevés sur les sites expérimentaux de Saint-Émilion.

Les évolutions mensuelles des données fournies par la station météorologiques sont présentées dans les tableaux A.2 à A.7 (situés en annexe A) ainsi que sur les figures 5.2 et 5.3. Les moyennes mensuelles des pressions évoluent entre 1 001 et 1 025 mbar environ. Les pressions les plus élevées sont identifiées en hiver, entre le mois de novembre et le mois de mars, tandis que les pressions les plus basses sont enregistrées au printemps, entre le mois de mars et le mois de juin. Les moyennes mensuelles des températures évoluent entre 1 et 21 °C environ. Les températures les plus élevées sont en été, entre juin et septembre, tandis que les températures les plus basses sont enregistrées en hiver, entre les mois de novembre et févier. Les moyennes mensuelles de l'ensoleillement évoluent entre 37 et 281 W m^{-2}. La période la plus ensoleillée se situe entre les mois d'avril et septembre, tandis que les mois les moins ensoleillés se situent entre les mois d'octobre et le mois de mars environ. Les moyennes mensuelles de l'hygrométrie varient entre 65 et 98 %. Les mois les plus humides se situent entre octobre et février en général. Les moyennes mensuelles de la vitesse du vent évolue entre 0.9 et 1.8 m s^{-1} environ. Les cyclicités annuelles sont beaucoup plus difficiles à discerner mais un minimum semble apparaitre entre août et octobre, tandis que le maximum est plutôt localisé entre décembre et avril. Les cumuls mensuels des précipitations évoluent entre 0 et 160 mm environ. Les événements pluvieux les plus importants se sont produits aux mois de décembre 2011, avril 2012, décembre 2012 et janvier 2013.

Des différences apparaissent d'une année sur l'autre mais globalement, les mêmes tendances sont suivies. Concernant la pression atmosphérique, la différence la plus importante a lieu au mois de mars pour les années 2012 et 2013. Elle est inférieure à 30 mbar. La température évolue d'une année sur l'autre en suivant un cycle très régulier. La variabilité inter-annuelle pour ce paramètre est inférieure à 6 °C. L'ensoleillement présente une variabilité plus élevée d'une année sur l'autre, avec un écart maximum de 130 W m^{-2} entre les mois d'avril des années 2011, 2012 et 2013. La plus grande variation inter-annuelle de l'hygrométrie a également lieu au mois d'avril avec des écarts inférieurs à 30 %. L'évolution inter-annuelle de la vitesse du vent est assez stable puisque l'ensemble des moyennes mensuelles se situent entre 1 et 2 m s^{-1}. Les précipitations sont plus aléatoires d'une année sur l'autre mais des événements pluvieux ont lieu régulièrement entre les mois de janvier et mai, ainsi qu'aux mois de novembre et décembre.

Afin d'observer les tendances journalières générales, les cycles journaliers ont été analysés à partir de l'ensemble des mesures effectuées par la station météorologique à l'exception de la pluviométrie. Une moyenne horaire a été calculée pour l'ensemble de la période d'acquisition des données. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les tableaux A.8 à A.12 (en annexe A) ainsi que sur la figure 5.4. Au niveau journalier, les pressions évoluent en moyenne entre 1 013 et 1 015 mbar avec un maximum entre minuit et 1 h du matin et un minimum entre 16 et 17 h. Les températures suivent un cycle journalier avec un minimum entre 7 et 8 h et un maximum entre 17 et 18 h. Elles évoluent en moyenne entre 10 et 17 °C environ. L'ensoleillement journalier évolue entre 0.15 et 483 W m^{-2}, avec

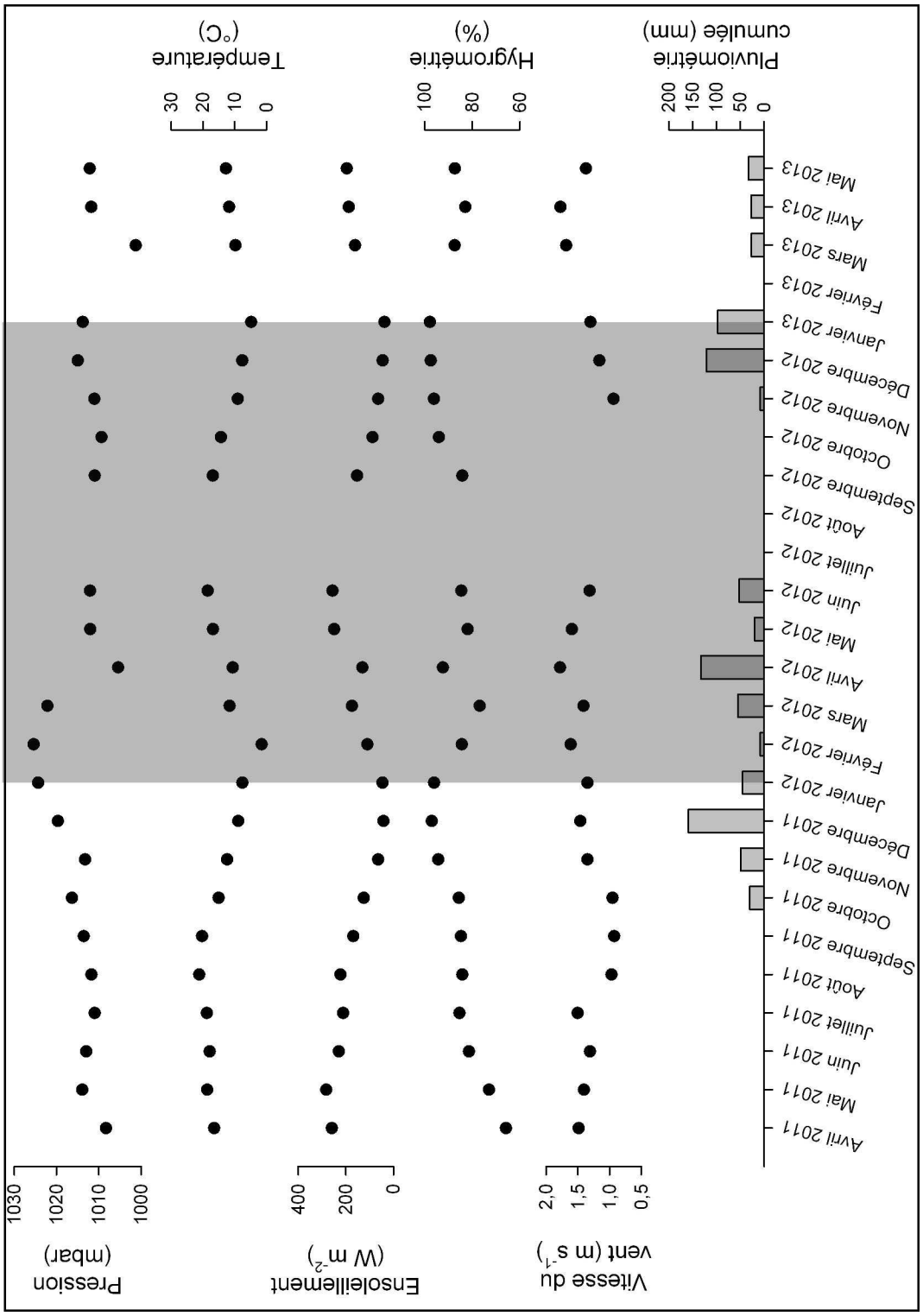

Figure 5.2 : Évolution des moyennes mensuelles des données météorologiques.

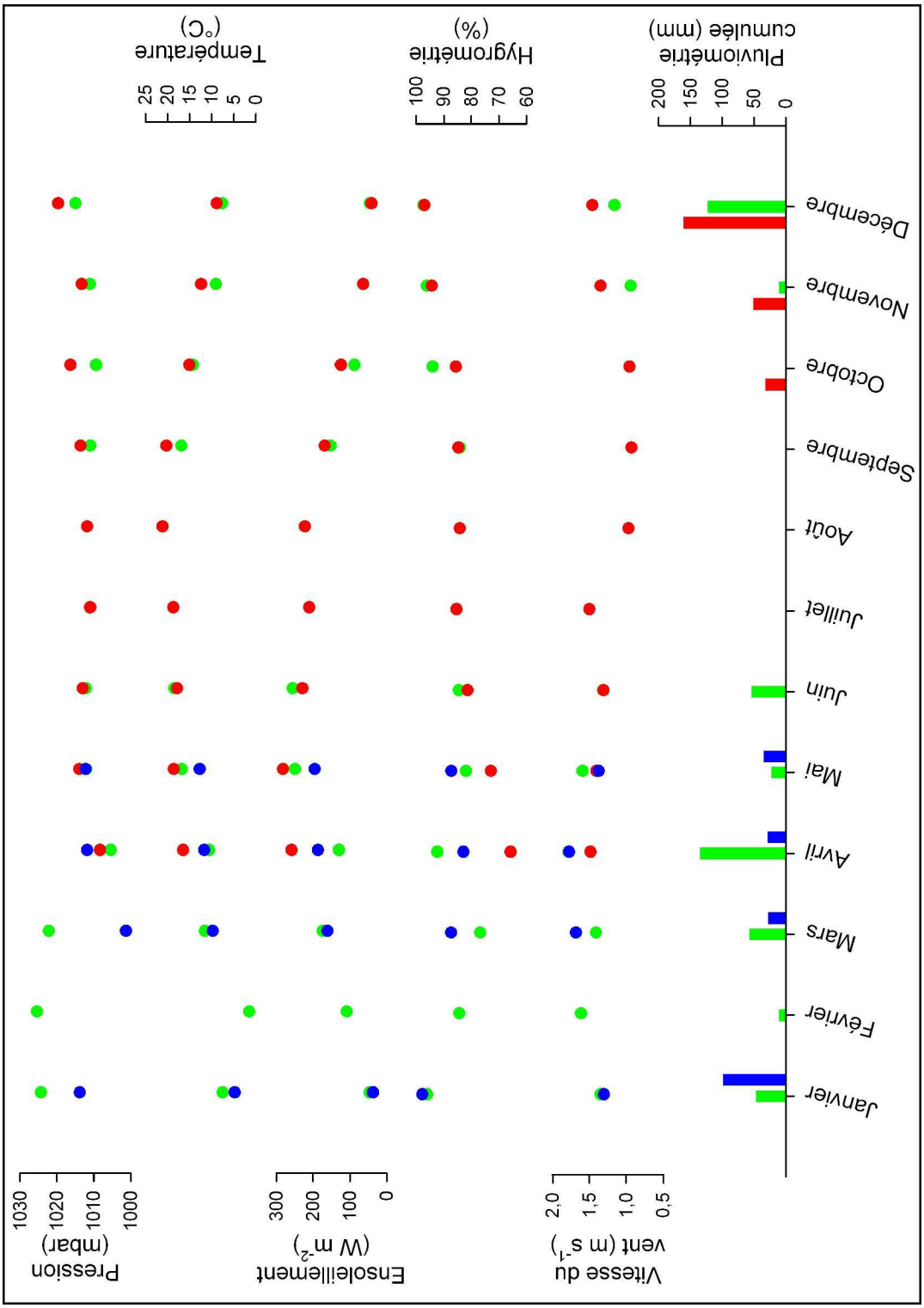

Figure 5.3 : Comparaison des évolutions annuelles des données météorologiques. Les mesures de 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement.

un minimum pendant la nuit entre 22 h et 7 h du matin et un maximum entre 14 et 15 h. Les cycles journaliers de l'hygrométrie suivent un cycle évoluant en moyenne entre 73 et 98 %, avec un minimum entre 17 et 18 h et un maximum en début de matinée, entre 7 et 8 h. La vitesse du vent suit également un cycle journalier évoluant en moyenne entre 0.9 et 2 m s^{-1}, avec un minimum entre 2 et 8 h et un maximum entre 16 et 17 h.

Ces moyennes révèlent une cyclicité générale qui évolue en fonction des saisons. En effet, ces valeurs ne sont pas représentatives puisque les écart-types associés sont importants (cf. tableaux en annexe A) mais elles décrivent une évolution moyenne des cycles journaliers. Les évolutions saisonnières de ces paramètres ne seront pas discutés plus avant ici puisque l'objectif est d'utiliser ces tendances et variations pour caractériser le fonctionnement de la zone vadose. Ils seront donc abordés un peu plus en détail en fonction de leur influence sur les phases présentes dans la ZNS.

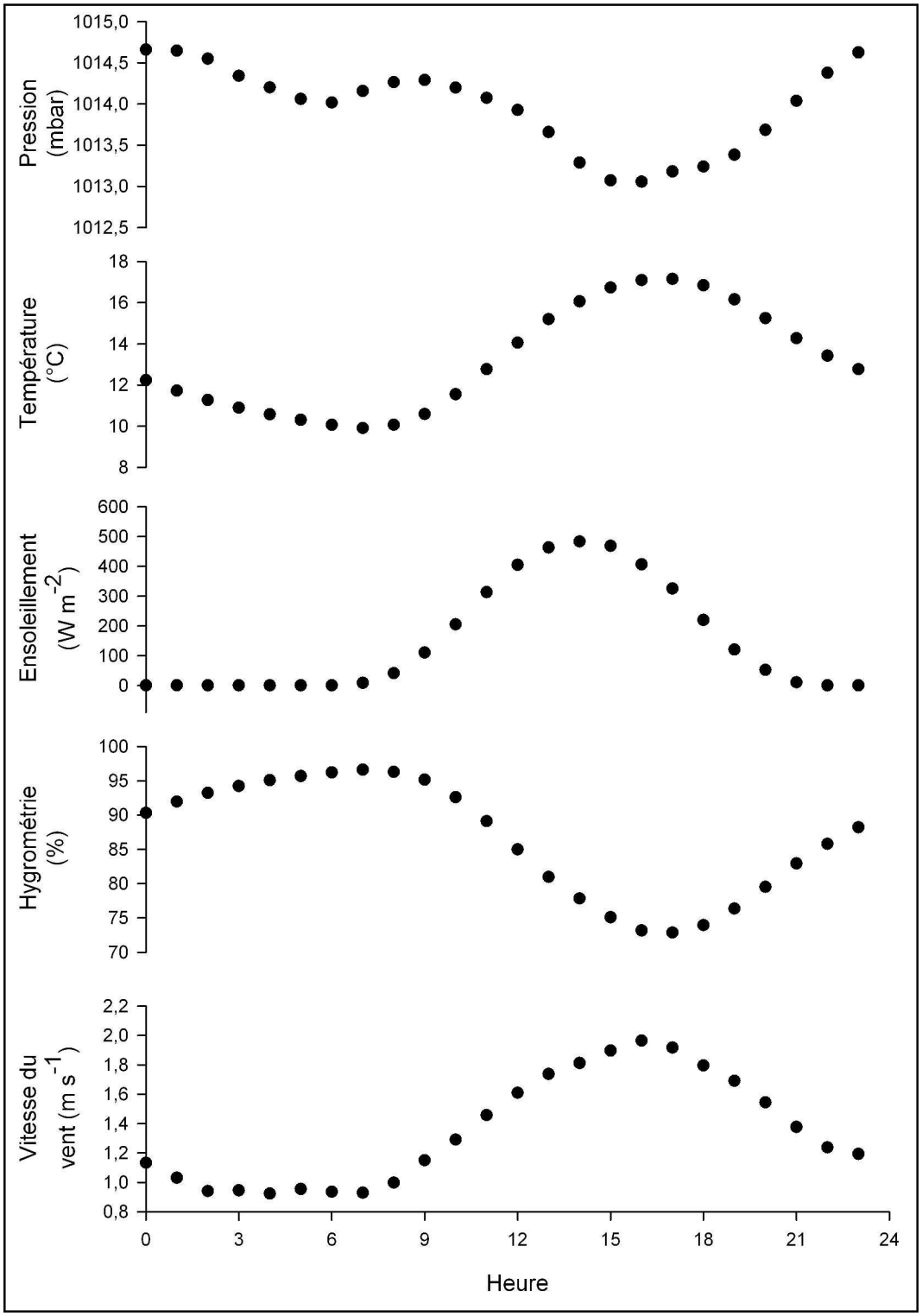

Figure 5.4 : Évolution journalière moyenne des paramètres météorologiques (pression, température, ensoleillement, hygrométrie et vitesse du vent).

5.3 Caractérisation de la teneur en eau et de la température dans la zone vadose carbonatée par la méthode de TDR

La mesure de la teneur en eau et de la température dans un milieu poreux est d'un intérêt majeur. Ces paramètres sont déterminants dans l'étude des phénomènes de transport ou de la chimie. L'objectif de cette étude est d'utiliser ces paramètres afin de mieux comprendre le fonctionnement naturel de la zone vadose carbonatée. La teneur en eau ainsi que la température du réservoir carbonaté ont été mesurées à l'aide de sondes TDR (*Time-Domain Reflectometers*, TDRs, TRIME®-PICO 64, IMKO *GmbH*, Allemagne) installés sur le site du Clos Fourtet, comme indiqué dans le chapitre 3.4. Ces instruments ont permis de suivre l'évolution des teneurs en eau volumiques et des températures dans la zone vadose carbonatée. Cette partie va présenter dans un premier temps l'évolution des teneurs en eau dans la zone du sol et dans la zone de transition (en dessous de la couche d'argile) du réservoir carbonaté. L'évolution de la température dans les mêmes parties de la zone vadose carbonatée sera présentée dans un second temps.

5.3.1 Évolution des teneurs en eau dans la zone vadose carbonatée

- Principe

Les sondes TDR permettent de déterminer la constante diélectrique d'un milieu à partir d'électrodes insérées dans ce milieu. La constante diélectrique d'un matériau hétérogène est définie par la relation suivante (Cerepi, 1997; Kraus, 1984) :

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\left(\epsilon'' + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\epsilon_0}\right) \tag{5.1}$$

avec :

ϵ^* : constante diélectrique complexe,

ϵ' : partie réelle de la constante diélectrique,

ϵ'' : constante diélectrique dans la partie imaginaire,

σ_{dc} : conductivité à fréquence zéro (S m^{-1}),

ω : fréquence de l'onde électromagnétique (s^{-1}),

ϵ_0 : permittivité du vide ($\approx 8.854\times10^{-12}$ F m^{-1}),

$j^2 = -1$.

Pour des fréquences comprise entre 1 Mhz et 1 GHz, la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique ϵ^* est considérablement plus importante que la partie imaginaire ϵ''. Dans cette gamme d'application, la constante diélectrique du matériau peut donc être assimilée à la partie réelle de l'équation 5.1. La constante diélectrique est calculée à partir de la mesure du temps de propagation d'ondes électromagnétiques à travers le milieu. Comme la constante diélectrique de l'eau est bien plus grande que celle des autres constituants d'un milieu poreux, la mesure peut être assez facilement associée à la teneur en eau volumique de ce milieu à partir d'un étalonnage fonction de la texture du milieu poreux (Hoekstra et Delaney, 1974; Noborio, 2001; Topp *et al.*, 1980). Topp *et al.* (1980) ont proposé une relation polynomiale du troisième degré reliant la constante diélectrique et la teneur en eau volumique du milieu poreux :

$$\epsilon' = 3.03 + 9.3 \times \theta_w + 146.0 \times \theta_w^2 - 76.7 \times \theta_w^3 \tag{5.2}$$

La teneur en eau dans le sol est obtenue à partir de la mesure directe de l'appareil. En effet, l'étalonnage de l'appareil est proposé par le fabricant à partir d'une centaine de valeurs issues de sols de différentes natures, densités et textures. Par ailleurs, les travaux de Topp *et al.* (1980) montrent que la constante diélectrique n'est pas influencée par la température entre 10 et 40 °C (Cerepi, 1997). Pour obtenir la teneur en eau dans le massif carbonaté, une correction doit être apportée à la mesure de la sonde TDR (θ_{TDR}), suivant la relation (Cerepi, 1997; Cerepi *et al.*, 2009) :

$$\theta_w = 2.210 \times \theta_{TDR} - 15.34 \tag{5.3}$$

Cette formule a été déterminée expérimentalement à partir de mesures de sondes TDR réalisées sur des échantillons de calcaire (prélevés dans une carrière située à Saint-Germain-La-Rivière et dont les caractéristiques pétrophysiques sont très proches de celles observées dans la carrière de Saint-Émilion) à différentes saturations (déterminées par pesée). Un étalonnage en fonction des faciès a été réalisé (Cerepi *et al.*, 2010). La saturation en eau dans le massif carbonaté est obtenue en suivant la relation :

$$S_w = \frac{\theta_w}{\Theta} \tag{5.4}$$

avec θ_w la teneur en eau volumique et Θ la porosité.

- Résultats

L'évolution des teneurs en eau en surface et au contact entre avril 2011 et juin 2013 est présentée sur la figure 5.1. L'analyse descriptives des teneurs en eau volumiques mesurées par les sondes TDR est présentée dans le tableau 5.1.

Les teneurs en eau en surface (TDR-Surface, $\approx$ 10 cm de profondeur) varient entre 8.7 et 32.8 % environ, avec une moyenne de 19.7 % et un écart-type de

6.3 %. Cette valeur maximale de 32.8 % correspond à la porosité du milieu à 10 cm de profondeur. Les teneurs en eau à cette profondeur ne peuvent donc pas être supérieures à cette valeur.

Les teneurs en eau au contact (TDR-Contact, ≈ 35 cm de profondeur) varient entre 8.1 et 19.4 % environ, avec une moyenne de 12.6 % et un écart-type de 3.0 %.

Ces teneurs en eau varient en fonction du temps et sont atténuées avec la profondeur. En effet, la teneur en eau dans la zone vadose est liée aux précipitations, à la porosité du sol et de la zone de transition, leur perméabilité, aux phénomènes d'évapotranspiration ainsi qu'aux forces de gravité et de capillarité (de Marsily, 2004).

Aucune variation significative de teneur en eau n'a été enregistrée autour de la cavité expérimentale, sous la couche d'argile. En effet, en dessous de la couche d'argile, les teneurs en eau sont stables au cours du temps (variance inférieure à 0.06) et comprises entre 9.2 et 23.7 %. Pour une porosité comprise entre 28 et 40 %, cela correspond à des saturations en eau comprises entre 23 et 85 % environ. La stabilité des teneurs en eau en dessous de la couche d'argile montre que celle-ci agit comme une barrière étanche, empêchant les transferts hydriques de la surface vers la nappe à cet endroit de la carrière (Loisy *et al.*, 2013). Ceci constitue une sorte de parapluie au dessus de la cavité expérimentale.

Les évolutions des moyennes mensuelles des teneurs en eau dans la zone vadose à 10 et 35 cm de profondeur, ainsi qu'autour de la cavité expérimentale, ont été analysées. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les tableaux A.13 à A.15 en annexe A, ainsi que sur la figure 5.5. Les tableaux A.13, A.14 et A.15 (en annexe A) présentent les analyses statistiques descriptives des évolutions mensuelles des teneurs en eau en surface, au contact et autour de la cavité expérimentale pour le point A, respectivement. Seule l'analyse de la sonde TDR au point A est présentée dans ces analyses puisqu'aucune variation significative des teneurs en eau dans le massif carbonaté autour de la cavité expérimentale n'a été observée sur l'ensemble de la période d'acquisition (tableau 5.1).

Les moyennes mensuelles des teneurs en eau à 10 cm de profondeur (TDR-Surface) évoluent entre 9.7 et 27.5 %. Les teneurs en eau maximum sont enregistrées en août 2011, janvier 2012 et janvier 2013. Le maximum de teneur en eau observé en janvier 2012 fait suite aux forts événements pluvieux enregistrés en décembre 2011 et janvier 2012. Le maximum de teneur en eau observé en janvier 2013 fait suite aux forts événements pluvieux enregistrés en décembre 2012 et janvier 2013. Le pic observé en août 2011 ne fait suite à aucune précipitation notable (0.59 mm de précipitations cumulées au mois d'août 2011 et l'acquisition des données a fonctionné pendant le mois entier donnant 1 487 données, tableau A.7 en annexe A). Les moyennes mensuelles des teneurs en eau à 35 cm de profondeur (TDR-Contact) évoluent entre 8.2 et 16.8 %. Les teneurs en eau maximum à cette

Tableau 5.1 : Analyse statistique descriptive des teneurs en eau volumiques (%), en surface, au contact et dans le massif carbonaté

	Nom du capteur	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
Surface	TDR-Surface	31 714	8.73	32.79	19.68	39.26	6.27
	TDR-Contact	31 714	8.05	19.41	12.599	9.10	3.02
Souterrain	TDR-A	31 633	13.982	14.020	14.006	0.000	0.003
	TDR-LMH	31 714	9.180	10.261	9.848	0.053	0.229
	TDR-LMB	12 285	18.051	19.167	18.711	0.054	0.231
	TDR-LB	31 714	11.688	12.258	12.013	0.015	0,122
	TDR-L2-1	5 290	8.800	9.039	8.896	0.005	0.067
	TDR-L2-2	4 892	9.299	9.434	9.389	0.002	0.049
	TDR-F	31 714	21.569	23.731	22.441	0.059	0.242

profondeur sont relevées en janvier 2012 et février 2013. Elles évoluent en suivant les variations de teneur en eau à 10 cm de profondeur tout en étant atténuées et légèrement déphasées dans le temps. Les moyennes mensuelles des teneurs en eau autour de la cavité expérimentale, au point A (7.9 m de profondeur, TDR-A), sont stables à 14 %. Cette stabilité des valeurs est liée à la présence d'argile au dessus de la cavité, empêchant les transferts hydriques jusqu'à cette profondeur.

- Conclusion

Les teneurs volumiques en eau dans la zone vadose sont fonction des précipitations efficaces et du transport de cette eau dans la zone vadose. Les précipitations efficaces peuvent être calculées à partir des précipitations et de formules permettant d'estimer l'évapotranspiration (Thornthwaite, Penman). Le déphasage et l'atténuation du signal hydrique peuvent être modélisés à partir des propriétés physiques (porosité, perméabilité) du milieu poreux (Cerepi *et al.*, 2009; de Marsily, 2004). Il est d'environ 6 mois pour 5-7 m de profondeur dans le cas d'une zone vadose carbonatée (Cerepi *et al.*, 2009). Cependant, dans le cas présent, la lentille d'argile empêche tout transport de la surface à la nappe à cet endroit de la zone vadose carbonatée.

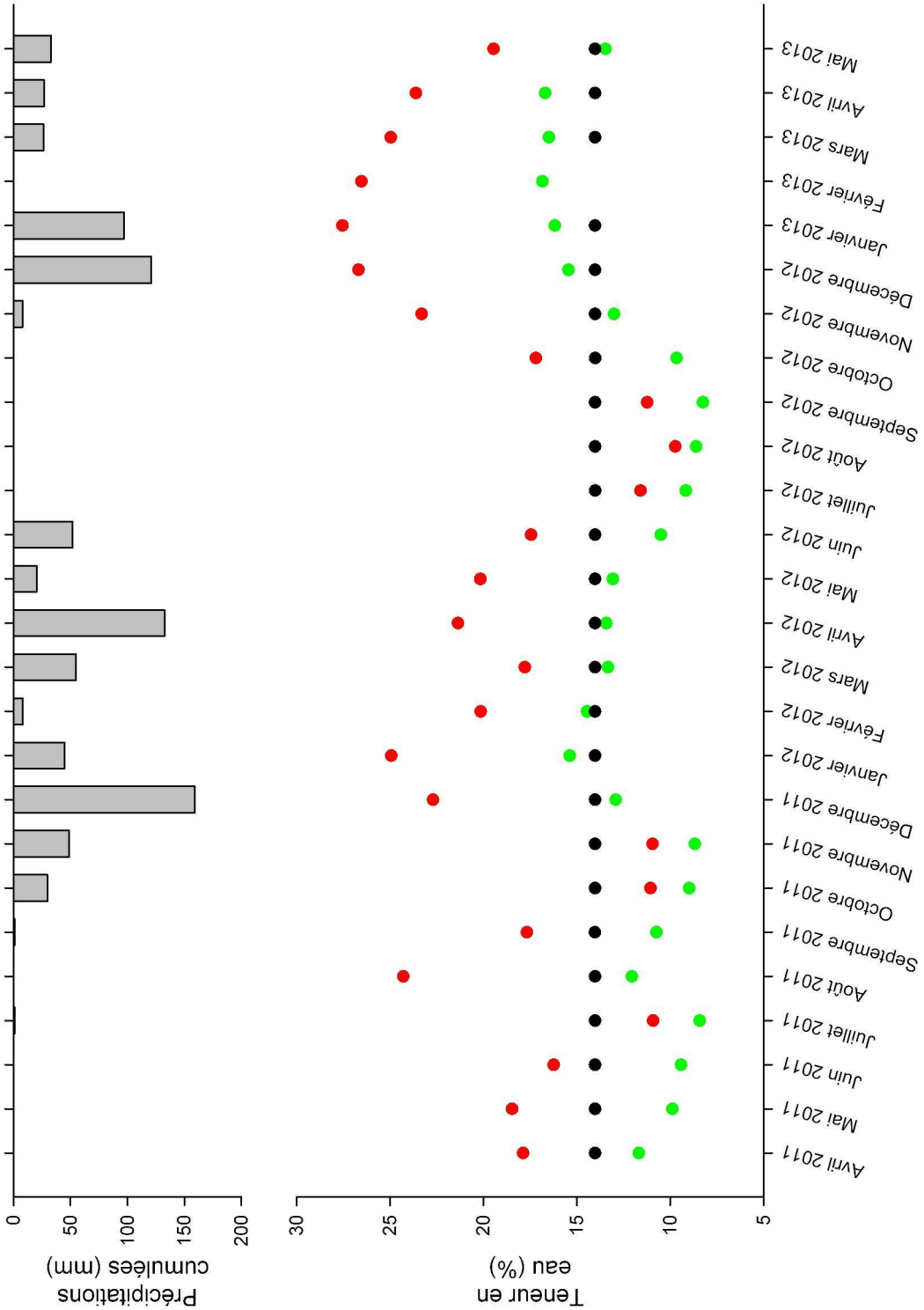

Figure 5.5 : Évolution des moyennes mensuelles des teneurs en eau volumiques dans la zone vadose et du cumul des précipitations. Les moyennes relevées à 10 et 35 cm de profondeur sont représentées en rouge et vert, respectivement. Les moyennes relevées autour de la cavité expérimentale, à 7.9 m de profondeur, sont indiquées en noir.

5.3.2 Évolution de la température dans la zone vadose carbonatée

- Outils et méthode

L'évolution de la température dans la zone vadose carbonatée a été suivie grâce aux capteurs de température implantés dans les sondes TDR.

- Résultats

Les chroniques d'évolution des températures dans la zone vadose carbonatée (en surface, au contact, ainsi qu'autour de la cavité expérimentale), entre avril 2011 et mai 2013 sont présentées sur la figure 5.6. Sur cette figure sont également présentées les températures relevées par la station météorologique. L'analyse descriptive globale des températures relevées dans la zone vadose par les TDR est présentée dans le tableau 5.2. La température dans le sol à 10 cm de profondeur (TDR-Surface) évolue entre −2.4 et 22.7 °C, avec une moyenne de 11.3 °C et un écart-type de 5.0 °C. A 35 cm de profondeur (TDR-Contact), la température évolue entre −0.5 et 20.5 °C, avec une moyenne de 11.3 °C et un écart-type de 4.5 °C. Autour de la cavité expérimentale les températures évoluent entre 10.8 et 13.5 °C, avec une moyenne d'environ 12.2 °C et un écart-type de 0.4 °C. Les températures relevées dans la carrière, autour de la cavité expérimentale, suivent les mêmes variations temporelles mais présentent des valeurs qui diffèrent au maximum de 2 °C. Cette différence peut s'expliquer par le fait que toutes les sondes ne sont pas localisée dans la même chambre dans la carrière.

Les évolutions des moyennes mensuelles des températures dans la zone vadose à 10 et 35 cm de profondeur, ainsi qu'autour de la cavité expérimentale, ont été analysées. Les résultats de ces analyses sont présentés dans les tableaux A.16 à A.18, ainsi que sur la figure 5.7. Les tableaux A.16, A.17 et A.18, situés en annexe A, présentent les résultats des analyses statistiques descriptives des évolutions mensuelles des températures en surface, au contact et autour de la cavité expérimentale pour le point A, respectivement.

Les moyennes mensuelles des températures à 10 cm de profondeur évoluent entre 2.0 et 18.5 °C. Les maximums sont relevés aux mois de septembre 2011 et août 2012, tandis que les minimums sont relevés aux mois de février 2012 et janvier 2013. Les moyennes mensuelles des températures à 35 cm évoluent entre 2.7 et 18.0 °C. Les maximums sont relevés aux mois d'octobre 2011 et août 2012. Autour de la cavité expérimentale, au niveau de la sonde TDR-A, les moyennes mensuelles des températures évoluent entre 11.0 et 12.0 °C. Les maximums sont relevés aux mois de novembre 2011 et 2012, tandis que les minimums sont relevés aux mois d'avril 2011, mars 2012 et mai 2013. Concernant les sondes TDR localisées sur le pilier ouest, les moyennes mensuelles des températures varient entre 11.6 et 13.0 °C, de 12.0 à 13.2 °C et entre 11.9 à 13.0 °C, pour les TDR LH, LMH

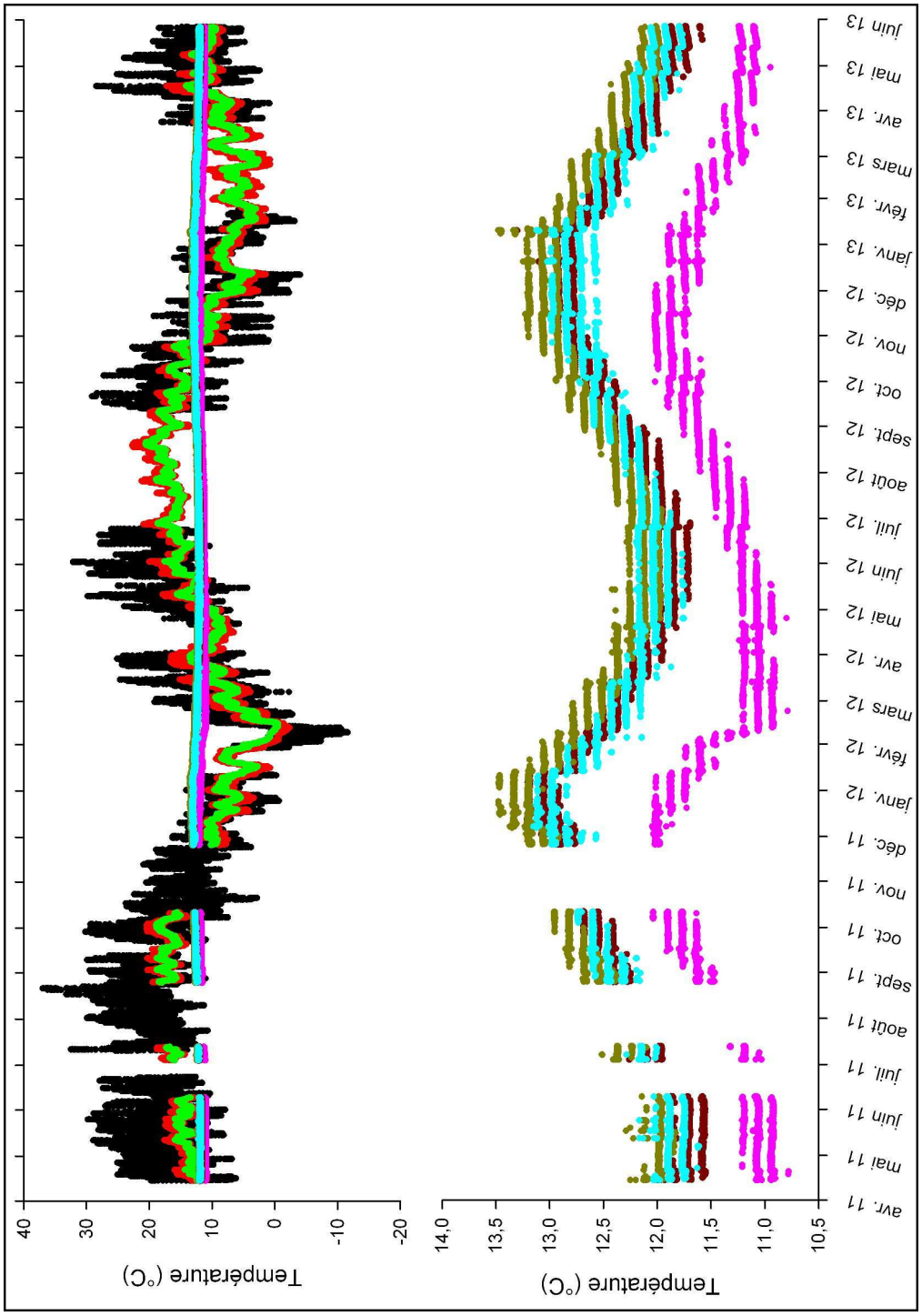

Figure 5.6 : Chroniques d'évolution de la température dans la zone vadose entre avril 2011 et mai 2013. Les températures relevées par les sondes TDR situées en surface, au contact, ainsi qu'aux points A, LH, LMH et LMB sont présentés en rouge, vert, rose, marron, jaune sombre et cyan, respectivement. Les températures relevées par la station météo en surface sont également présentées en noir.

Tableau 5.2 : Analyse statistique descriptive globale des températures (°C) dans la zone vadose carbonatée

	Nom du capteur	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
Surface	TDR-Surface	31 714	−2.39	22.68	11.30	25.04	5.00
	TDR-Contact	31 714	−0.54	20.52	11.28	20.30	4.51
Souterrain	TDR-A	31 714	10.78	12.05	11.44	0.11	0.32
	TDR-LH	31 714	11.55	13.31	12.31	0.18	0.43
	TDR-LMH	31 714	11.83	13.48	12.55	0.16	0.40
	TDR-LMB	31 714	11.61	13.15	12.35	0.12	0.35

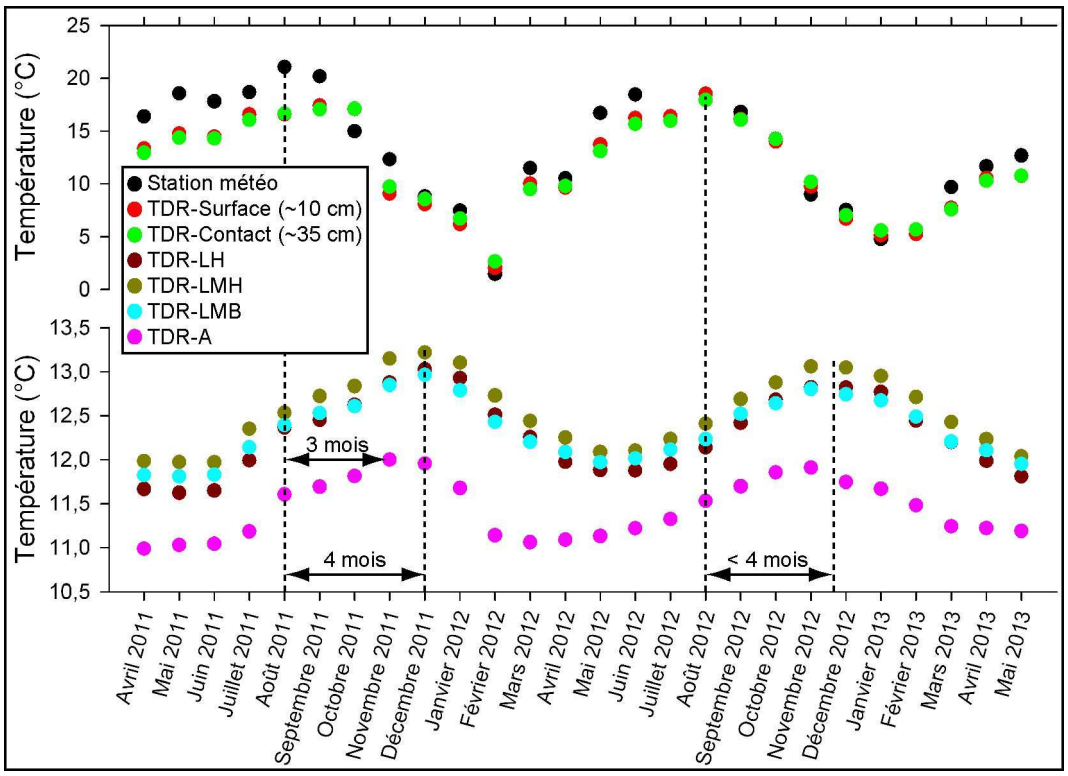

Figure 5.7 : Évolution des moyennes mensuelles de la température dans la zone vadose entre avril 2011 et mai 2013. Les températures relevées par les sondes TDR situées en surface, au contact, ainsi qu'aux points A, LH, LMH et LMB sont présentés en rouge, vert, rose, marron, jaune sombre et cyan, respectivement. Les températures relevées par la station météo en surface sont également présentées en noir.

et LMB, respectivement. Les maximums sont identifiables aux mois de décembre 2011 et novembre-décembre 2012, tandis que les minimums ont été enregistrés pour les mois de mai-juin 2011 et 2012.

- Discussion et conclusion

Les températures dans la zone vadose suivent l'évolution des températures en surface tout en étant atténuées et déphasées dans le temps en fonction de la profondeur. Le déphasage observé entre les températures relevées en surface et celles relevées autour de la cavité expérimentale est de l'ordre de 3-4 mois. De même que pour les teneurs en eau, le déphasage et l'atténuation du signal thermique varie avec la profondeur. Il peut être modélisé et expliqué par les propriétés thermiques du milieu poreux dans la zone vadose (Cerepi *et al.*, 2009). Néanmoins, le processus est plus complexe dans le cas d'une carrière où le déphasage observé est également lié à la ventilation dans la carrière. En effet, en fonction des différentes chambres où sont implantées les sondes ainsi que leur localisation dans ladite

chambre, le déphasage et l'amplitude des signaux sont très légèrement différents. Par exemple, les sondes LH, LMH et LMB (implantées dans la même chambre, de haut en bas sur le pilier à l'ouest de la cavité expérimentale) ont des amplitudes d'oscillations de 1.40, 1.25 et 1.15 °C de haut en bas, respectivement. Les températures relevées au niveau de la sonde TDR-A sont 0.6 °C inférieures et l'amplitude des oscillations relevées sur la période d'analyse est de 1.00 °C. La configuration de la carrière fait se rapprocher le comportement des sondes situées en bas du pilier dans la chambre où se trouve la cavité d'injection, puisqu'un accès localisé en bas communique avec la partie où est implantée la sonde TDR-A. Ces phénomènes ont été également observés (dans une plus grande mesure) dans les études de Cuezva *et al.* (2011), Fernandez-Cortes *et al.* (2006) et Perrier et Richon (2010). Par ailleurs, l'ensemble du système de mesure et d'acquisition se trouvant dans cette chambre, il est possible que la chaleur dégagée par l'ensemble du système ainsi que l'activité humaine ponctuelle expliquent pourquoi les températures relevées au niveau de cette chambre sont légèrement supérieures à celles observées au point A.

5.4 Caractérisation chimique de la phase gazeuse

Afin de déterminer la dynamique naturelle du CO_2 dans la zone vadose carbonatée, il est primordial de caractériser les concentrations en CO_2 dans la zone vadose ainsi que les flux en surface. Pour quantifier les concentrations en CO_2 dans la zone vadose à partir des sondes installées sur le site du Clos Fourtet à Saint-Émilion, un nouveau système automatisé de suivi du CO_2 a été mis en place sous le château, dans la carrière. Ce système, qui sera détaillé dans une première partie, a permis de suivre l'évolution des concentrations en CO_2 dans la zone vadose (dans le sol ainsi que dans la zone de transition du réservoir carbonaté) d'avril 2011 à mai 2013. Les évolutions naturelles des concentrations en CO_2 des sondes situées en surface et autour de la cavité expérimentale seront présentées dans une seconde et troisième partie, respectivement. En effet, suite à la présence de cette couche d'argile au dessus de la cavité expérimentale au niveau du site du Clos Fourtet, le *distinguo* sera fait entre les sondes situées au dessus (sondes de surface) ou en dessous (sondes autour de la cavité expérimentale) de celle-ci. Comme les sondes CK3, CK4 et CK5, situées à l'aplomb de la cavité expérimentales, ont été installées juste avant l'expérience de fuite (chapitre 6.3), leur comportement sera traité à part. Les flux de CO_2 mesurés à la surface du sol sur le site de la Tonnellerie Demptos seront étudiés dans un quatrième temps.

5.4.1 Mise en place d'un nouveau système automatisé de suivi de CO_2

Le système automatisé de suivi des concentrations en CO_2 dans la zone vadose a été mis en place dans la carrière, à proximité de la cavité expérimentale. Ce système, présenté sur la figure 5.8, est composé principalement :

- d'un jeu d'électrovannes reliées aux sondes à gaz installées sur le site expérimental du Clos Fourtet,
- d'un automate permettant de commander les différentes électrovannes,
- d'une pompe permettant de prélever le gaz dans les sondes et de l'injecter à l'intérieur
- de deux appareils LI-COR® (LI-820 CO_2 *Analyzer*, Biosciences, États-Unis) quantifiant les concentrations en CO_2 sur des gammes différentes et
- d'un dataTaker® qui enregistre les concentrations mesurées par les appareils LI-COR®.

Ce système permet de mesurer les concentrations en CO_2 des échantillons de gaz prélevés au niveau des sondes à gaz grâce aux deux appareils LI-COR®. Ces appareils réalisent une mesure infrarouge du CO_2 contenu dans l'échantillon de

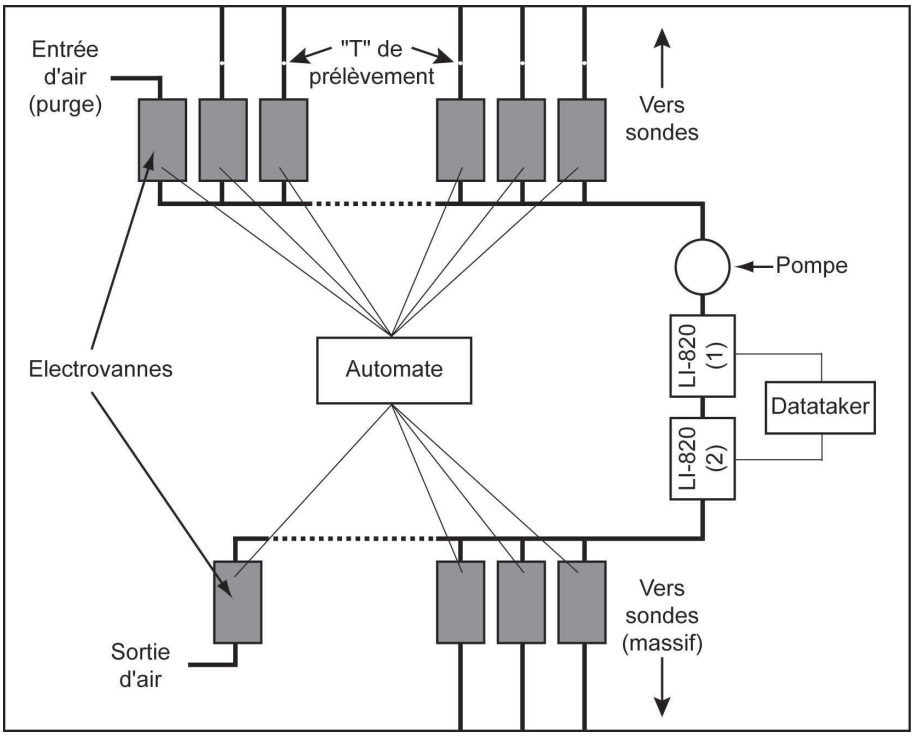

Figure 5.8 : Schéma du dispositif de prélèvement et d'analyse du CO_2. L'automate contrôle l'ouverture et la fermeture des différentes vannes toutes les 6 min suivant un cycle régulier. L'échantillon de gaz est prélevé des sondes grâce à la pompe et injecté dans les appareils LI-COR® (LI-820). Le premier appareil mesure des concentrations de 0 à 2 500 ppmv. Le second mesure des concentrations de 0 à 20 000 ppmv. Le dataTaker® enregistre les valeurs des appareils LI-COR® toutes les 2 min. L'échantillon de gaz est évacué en sortie du système ou réinjecté pour les sondes situées dans le massif.

gaz passant le long d'un banc thermostaté à 51.8 °C. Ces appareils effectuent les corrections de mesure liées aux variations de pression au niveau du banc. Le premier appareil est configuré pour mesurer des concentrations comprises entre 0 et 2 500 ppmv. Il est étalonné avec de l'azote (pour le zéro) et un étalon de gaz contenant 993.8 ppmv de CO_2. Le second appareil est configuré pour mesurer des concentrations de CO_2 comprises entre 0 et 20 000 ppmv. Il est étalonné en conséquence avec de l'azote (pour le zéro) et un étalon de gaz contenant 9 939.4 ppmv de CO_2. Les étalonnages sont réalisés de façon trimestriel en moyenne.

L'automate permet de faire basculer les électrovannes en position ouverte ou fermée en fonction de la sonde à analyser. Le pas de l'automate est réglé sur 72 s et chaque sonde est analysée pendant 5 pas (soit 6 min par sonde). Chaque analyse de sonde est suivie d'une purge à l'air de la carrière (6 min également). Ce temps d'analyse a été fixé expérimentalement en suivant l'évolution des concentrations en fonction du temps. Il a été déterminé expérimentalement que la stabilisation des concentrations était atteinte pour l'ensemble des sondes pendant ce laps de temps, et que la purge nécessitait également cette période pour être efficace. Concernant les sondes se trouvant dans le massif, le gaz prélevé est réinjecté dans le massif. Pour les autres sondes, le gaz prélevé est rejeté dans la carrière par la sortie d'air. Un échantillon de gaz provenant de chaque sonde est analysé en moyenne trois fois par jour.

Lors de la mesure de la concentration en CO_2 par les LI-COR®, ceux-ci envoient une tension électrique (0 - 5 V) au dataTaker® qui retranscrit cette tension en concentration de CO_2. Le traitement des données a été effectué manuellement à partir des résultats enregistrés par le dataTaker® comme le montre la figure 5.9. Le cycle de l'automate étant régulier (sauf en cas de coupure électrique), les sondes sont identifiées à partir de leur ordre d'analyse. Après traitement des données, des chroniques d'évolution de la concentration en CO_2 en fonction du temps ont pu être établies. Les "T" de prélèvement permettent de faire des prélèvements pour réaliser des analyses complémentaires, en laboratoire ou en ligne lorsque l'appareil de mesure peut être transporté sur le terrain.

Les avantages de ce système résident dans son faible coût, sa facilité de mise en place ainsi que celle de son entretien. Cependant, la précision des mesures n'est pas optimum. En effet, la concentration mesurée au niveau d'une sonde peut fluctuer pendant le temps d'analyse et une perte d'information a lieu lors de sa transmission sous forme électrique au dataTaker®. L'ensemble de ces incertitudes sur la mesure a été estimé à environ 10 %. Par ailleurs, l'étalonnage est souvent difficile à réaliser sans un manomètre précis et un détendeur délivrant une pression de gaz constante le temps de l'étalonnage. Ceci n'a pas toujours été le cas et la meilleure solution a été de se placer en amont de la pompe afin d'obtenir, le plus précisément possible, une pression dans la chambre d'analyse des appareils LI-COR® correspondant à celle obtenue lors des analyses des différentes sondes à gaz. Par ailleurs, le prélèvement d'échantillons de gaz lors de périodes à fortes

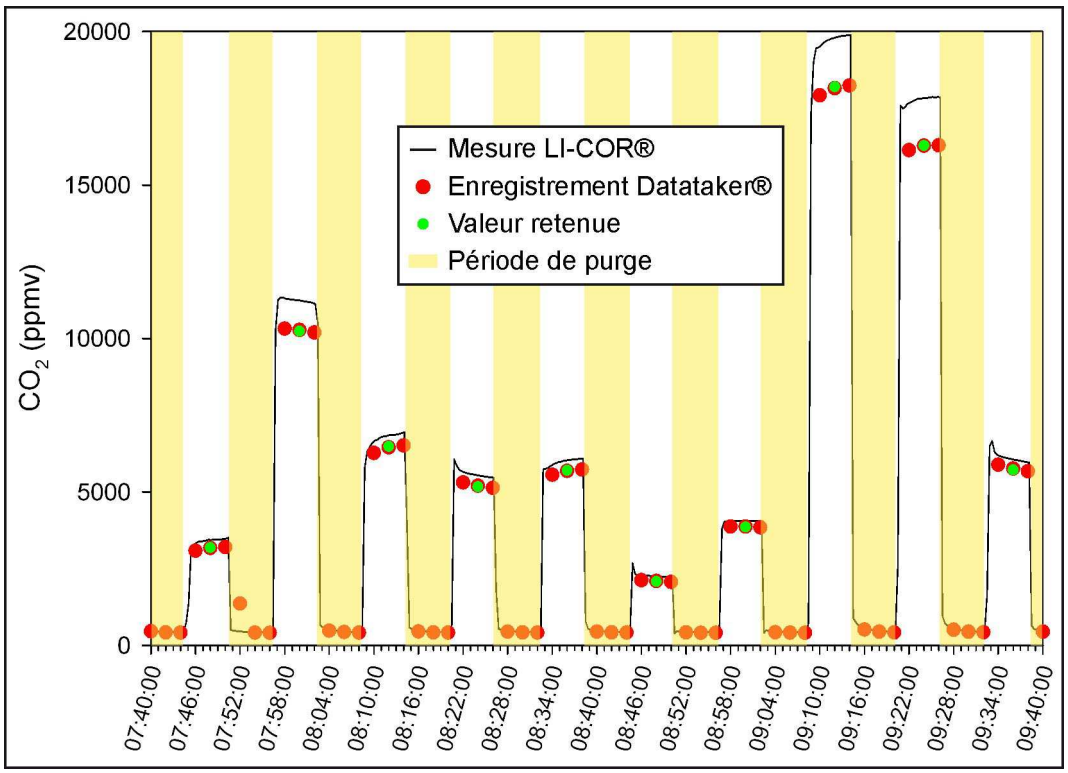

Figure 5.9 : Exemple des mesures réalisées par les appareils LI-COR® (en trait noir régulier), les valeurs enregistrées par le dataTaker® (en rouge) et la valeur retenue (en vert). Les périodes de purge sont indiquées en jaune.

pluviométrie entraine parfois la détérioration du banc suite à l'injection d'eau dans le système. Un piège a eau à été placé en amont de la pompe pour palier à ce problème, mais les forts événements pluvieux ont parfois réduit à néant les efforts de préservation du matériel. Ce système a permis de suivre l'évolution des concentrations en CO_2 au cours du temps des différentes sondes à gaz installées sur le site comme présenté dans le chapitre 3.4.

Les concentrations en CO_2 mesurées dans la zone vadose à l'aide du système automatisé de suivi de CO_2 peuvent être discutées. En effet, le prélèvement d'échantillon gazeux dans la zone non saturée à l'aide d'une pompe peut entrainer des biais sur la mesure (Jassal *et al.*, 2005). L'ajout de raccords peu étanche en surface entre les sondes à gaz et l'appareil de mesure amplifie l'incertitude sur la validité des concentrations mesurées. Les valeurs moyennes présentées sont sans doute sous-estimées pour la moitié des sondes de surface environ (CC, CK, CK2, D2C, D2K, D2S, E1C, E1S, N1C, N1K, N1S, N2K, O2C et O2K), puisque des concentrations en CO_2 supérieures à la limite de quantification de l'appareil (20 000 ppmv) ont entrainé la saturation de celui-ci. La valeur enregistrée par le dataTaker® à ces périodes là est alors voisine des 20 000 ppmv mais n'est pas représentative de la véritable concentration de l'échantillon de gaz analysé.

Par ailleurs, les mesures réalisées par le système automatisé n'ont pas toujours été corrélées avec des mesures réalisées avec d'autres appareils de mesure (micro-GC par exemple), comme le montre la figure 5.10. Cette figure présente l'évolution des concentrations en CO_2 du profil C (sondes CS, CC et CK) relevées par le système automatisé ainsi que des mesures réalisées avec un micro-GC (présenté dans le chapitre suivant). Des différences de concentrations allant jusqu'à 40 % peuvent être observées sur cette figure. Ces différences sont principalement liées à l'échantillonnage mais dans l'ensemble, les résultats correspondent à 10 ou 15 % près environ, ce qui correspond à l'erreur globale de mesure du système automatisée. De plus, l'ensemble des mesures de concentration en CO_2 ont été faites dans les mêmes conditions et toutes ces concentrations ont à peu près la même erreur relative. Les résultats obtenus vont être présentés dans les parties suivantes.

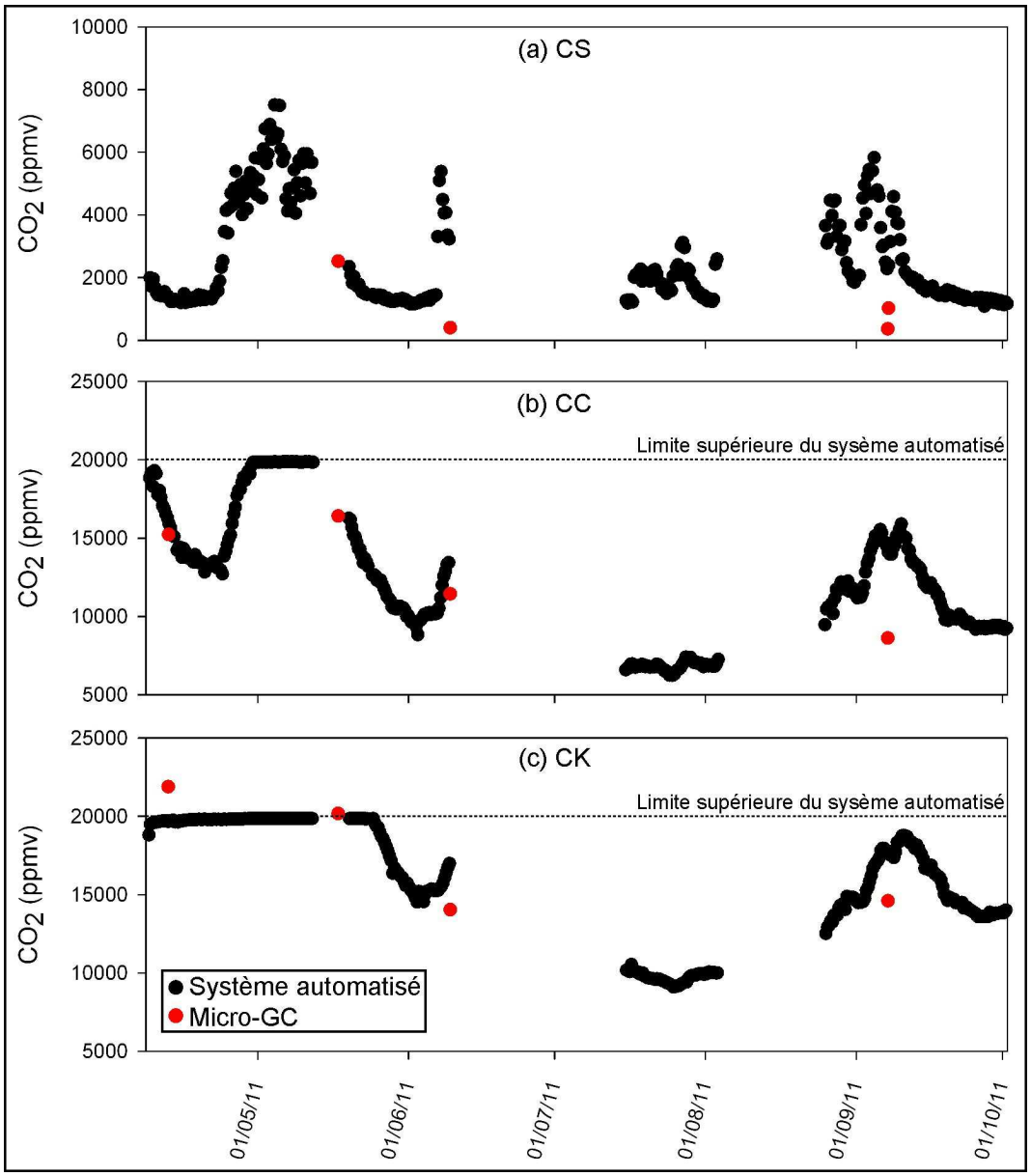

Figure 5.10 : Comparaison entre les mesures de CO_2 réalisées par le système automatisé (noir) et celles effectuées avec un micro-GC (rouge) pour le profil C (sondes CS (a), CC (b) et CK (c)). Les concentrations peuvent être très bien corrélées (différence inférieure à 5%) mais elles peuvent être relativement différentes (différence d'environ 40 %). La limite supérieure de quantification du LI-COR® (20 000 ppmv) est indiquée en pointillé noir.

5.4.2 Caractérisation de l'évolution des concentrations en CO_2 en surface

Cette partie va présenter les résultats des mesures de concentration en CO_2 obtenus pour les sondes situées au dessus de la couche d'argile (figure 5.11). L'évolution des concentrations en CO_2 en fonction du temps pour l'ensemble des sondes situées en surface du site expérimental (couches S, C, K et K2 pour le profil C et couches S, C et K pour les autres profils) est présentée sur la figure 5.12. Les couches S, C, K et K2 correspondent à des profondeurs de 10, 40, 90 et 120 cm de profondeur.

Afin de préciser les évolutions des concentrations en CO_2 dans la partie supérieure de la ZNS carbonatée, plusieurs analyses vont être présentées. L'objectif de ces analyses est de déterminer les évolutions mensuelles globale, inter-annuelle et spatio-temporelle des concentrations en CO_2 ainsi que l'influence des paramètres climatiques sur ces concentrations. Ces analyses vont être présentées dans les paragraphes suivants.

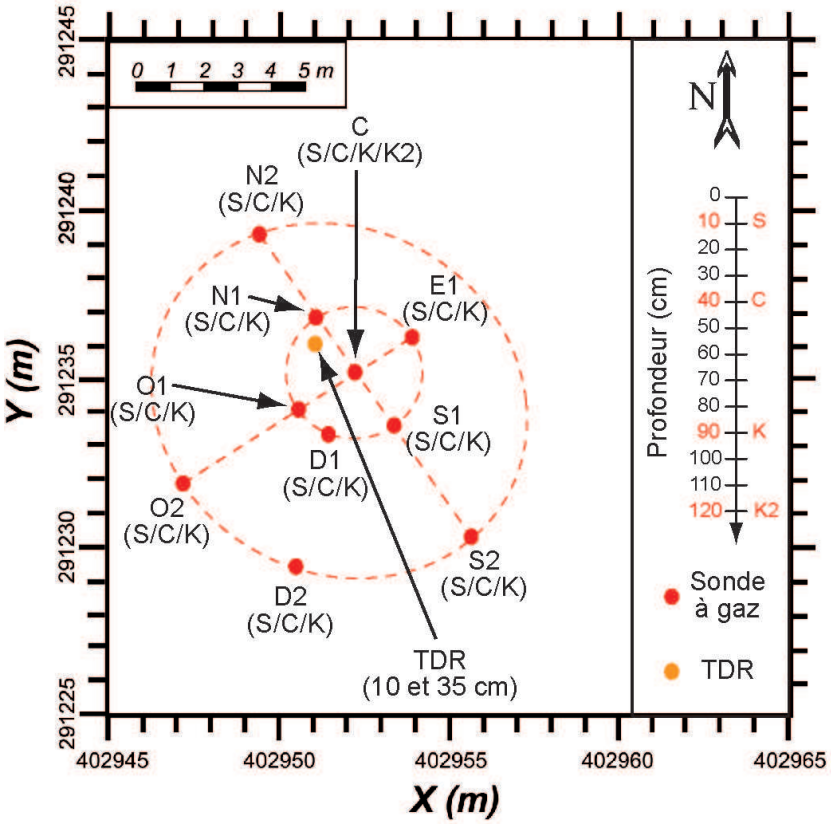

Figure 5.11 : Carte d'implantation des sondes situées au dessus de la couche d'argile. L'ensemble des profils présentent des sondes installées à 10, 40 et 90 cm (couches S, C et K, respectivement). Le profil C possède une sonde supplémentaire située à 1.20 m de profondeur (sonde CK2).

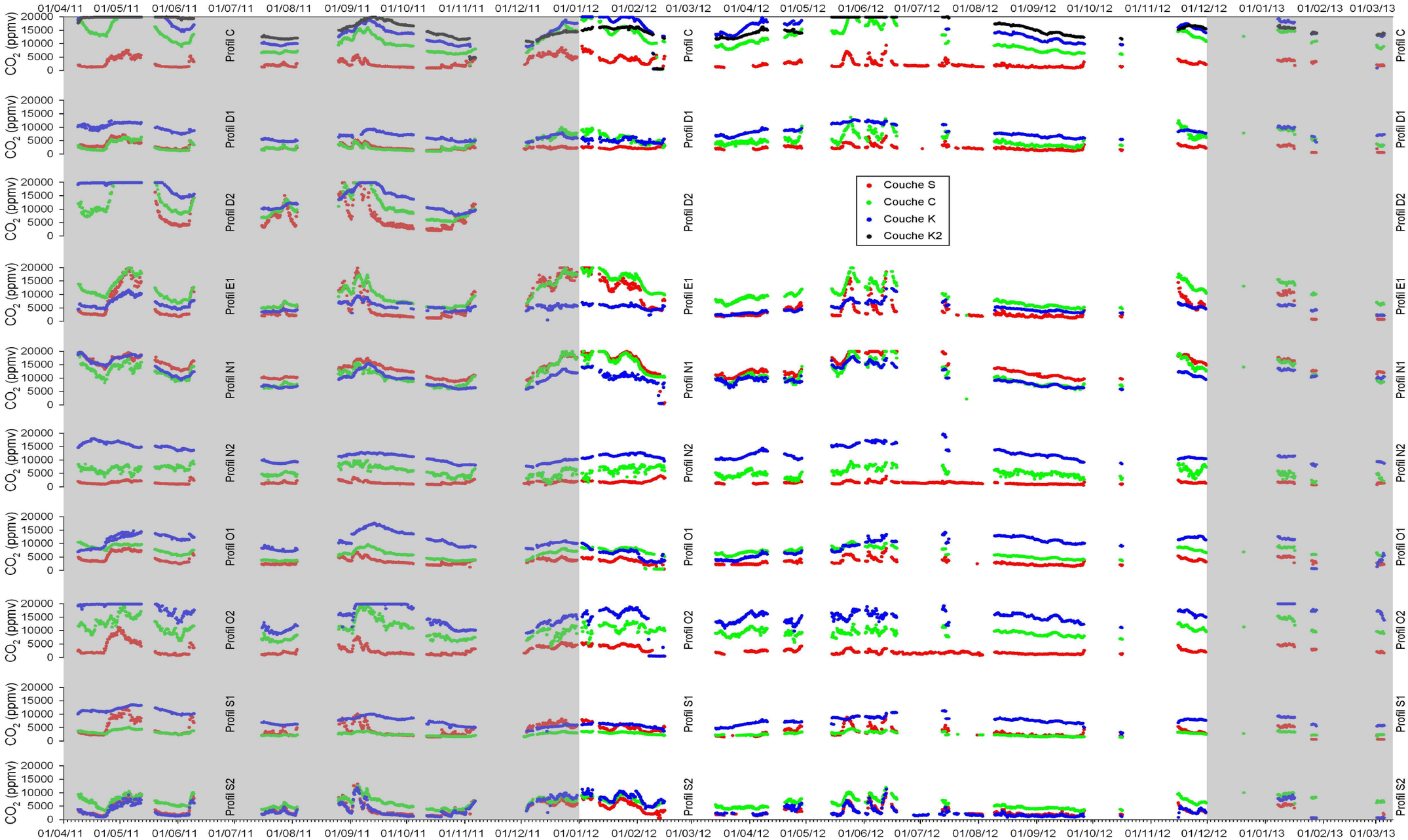

Figure 5.12 : Chroniques des concentrations en CO_2 pour les sondes de surface. Les couches S (rouge), C (vert), K (bleu) et K2 (noir) sont situées à 10, 40, 90 et 120 cm de profondeur, respectivement.

5.4.2.1 Analyse globale

Les concentrations en CO_2 dans la zone d'évapotranspiration évoluent de valeurs comprises entre 605 ppmv à des valeurs supérieurs à 20 000 ppmv (2 %). Les profils de concentration en CO_2 présentent des comportements différents en fonction de la profondeur, permettant de les classer en deux groupes. Le premier groupe présente un profil de concentration augmentant avec la profondeur. Il s'agit des profils C, D1, D2, N2, O1 et O2, présentés sur la figure 5.13. L'analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 pour ce groupe de sondes est présentée dans le tableau A.19 en annexe A et résumée par couche dans le tableau A.21 (également en annexe A). Les concentrations mesurées évoluent entre 693 à plus de 20 000 ppmv, avec une moyenne d'environ 3 400, 8 400 et 12 600 ppmv pour les couches S, C et K, respectivement. L'écart type maximum, calculé sur l'ensemble des concentrations mesurées pour ce groupe, est compris entre 4 000 et 5 000 ppmv environ, diminuant avec la profondeur.

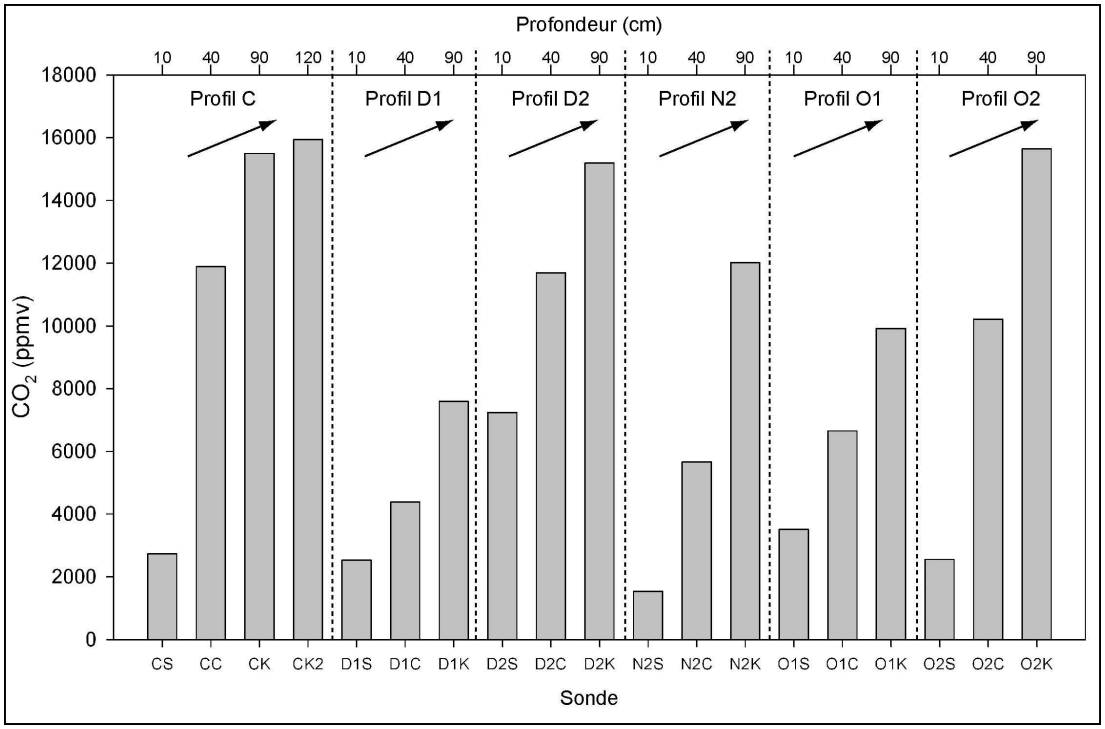

Figure 5.13 : Moyennes des concentrations en CO_2 pour les sondes de surface (couches S, C, K et K2 pour le profil C) du groupe 1. Pour ce groupe de sondes, les concentrations augmentent en fonction de la profondeur. Les couches S, C et K sont situées à 10, 40 et 90 cm de profondeur, respectivement.

Le second groupe rassemble les profils pour lesquels la concentration en CO_2 en fonction de la profondeur décroit (profil N1), ou présente un maximum (profils E1, S2), ou un minimum (profil S1) au niveau de la couche intermédiaire (couche C) (figure 5.14). L'analyse statistique descriptive de ce groupe de sondes est présentée dans le tableau A.20 situé en annexe A et résumée par couche dans le tableau A.21 (en annexe A également). Les concentrations mesurées évoluent entre 605 à plus de 20 000 ppmv, avec une moyenne d'environ 7 100, 7 800 et 6 900 ppmv pour les couches S, C et K, respectivement. L'écart type maximum calculé sur l'ensemble des concentrations mesurées pour ce groupe est compris entre 3 400 et 5 500 ppmv environ, diminuant avec la profondeur.

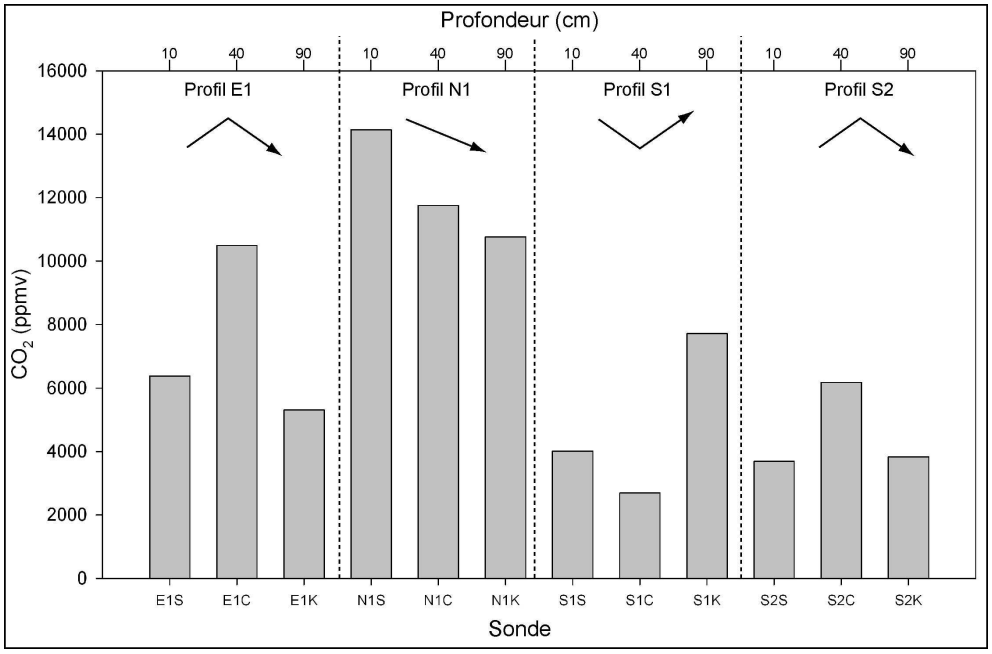

Figure 5.14 : Moyennes des concentrations en CO_2 pour les sondes de surface (couches S, C, K situées à 10, 40 et 90 cm de profondeur, respectivement) du groupe 2. Pour ce groupe de sondes, les concentrations ont une forme de "cloche", de "cloche inversée", ou décroient avec la profondeur.

Les observations faites sur le site du Clos Fourtet à Saint-Émilion concernant les concentrations en CO_2 dans la zone vadose sont globalement en accord avec ce qui est reporté dans la littérature. En effet, Jassal *et al.* (2005) ont observé des concentrations en CO_2 augmentant jusqu'à 50 cm de profondeur et atteignant presque une concentration de 1 % dans une forêt de pins au Canada. Davidson et Trumbore (1995) ont observé des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur jusqu'à des profondeurs de 8 m dans une forêt tropicale, avec des concentrations atteignant 7 %. Les concentrations en CO_2 mesurées par Hendry *et al.* (1999) ou Elberling (2003) sont inférieures à celles du site du Clos Fourtet, mais ces études ont été réalisées dans des région beaucoup plus fraiches (au

Canada, température moyenne annuelle de 2 °C pour Hendry *et al.* (1999) et au Groenland, température moyenne de −10 °C pour Elberling (2003)), sur des sols différents (pâturage sableux pour Hendry *et al.* (1999) et podzol pour Elberling (2003)) et présentant des types de végétation différents (trèfles et herbacées pour Hendry *et al.* (1999) et végétation de la famille des *Ericaceae* pour Elberling (2003)). Ces différentes observations montrent que les conditions bioclimatiques régissent les concentrations en CO_2 dans la ZNS.

5.4.2.2 Analyse mensuelle globale

Les évolutions des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées dans la zone d'évapotranspiration (au dessus de la couche d'argile) ont été analysées pour l'ensemble des sondes tout au long de la période d'acquisition. Les évolutions des moyennes mensuelles sont présentées sur les figures 5.15 à 5.19. Ces figures montrent, pour chaque profil, les variations des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 en fonction du temps pour différentes profondeur. La majorité des résultats présentent des valeurs "basses" par rapport à la réalité puisque les concentrations supérieures à 20 000 ppmv n'ont pas été enregistrées par le système de mesure. Seules les profils D1, O1, S1 et S2 n'ont pas présenté de concentrations en CO_2 supérieures à 20 000 ppmv tout au long de la période d'acquisition.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 des sondes du profil N1 (figure 5.15) évoluent entre 6 000 ppmv et des valeurs supérieures à 20 000 ppmv. Des maximums de concentrations en CO_2 sont relevés aux mois d'avril 2011, septembre 2011, janvier 2012, juin 2012 et novembre 2012. Les minimums ont été enregistrés aux mois de juillet 2011, octobre-novembre 2011, mars 2012, octobre 2012 et mars 2013. En général, les concentrations en CO_2 les plus élevées sont localisées à 10 cm de profondeur et les moins élevées à 90 cm de profondeur, comme le montre la figure 5.14. Cependant, quelques inversions peuvent être observées entre la couche C et la couche K aux mois d'avril-mai 2011 et septembre-octobre 2011.

Concernant les sondes du profil N2 (figure 5.15), les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 évoluent entre 900 et 18 000 ppmv environ. Des maximums de concentration sont identifiés aux mois d'avril 2011, septembre 2011, juin 2012 et novembre 2012. Les minimums de concentration ont été mesurés aux mois de juillet 2011, novembre 2011 et octobre 2012. Le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur reste stable tout au long de la période d'étude, avec des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur (figure 5.13).

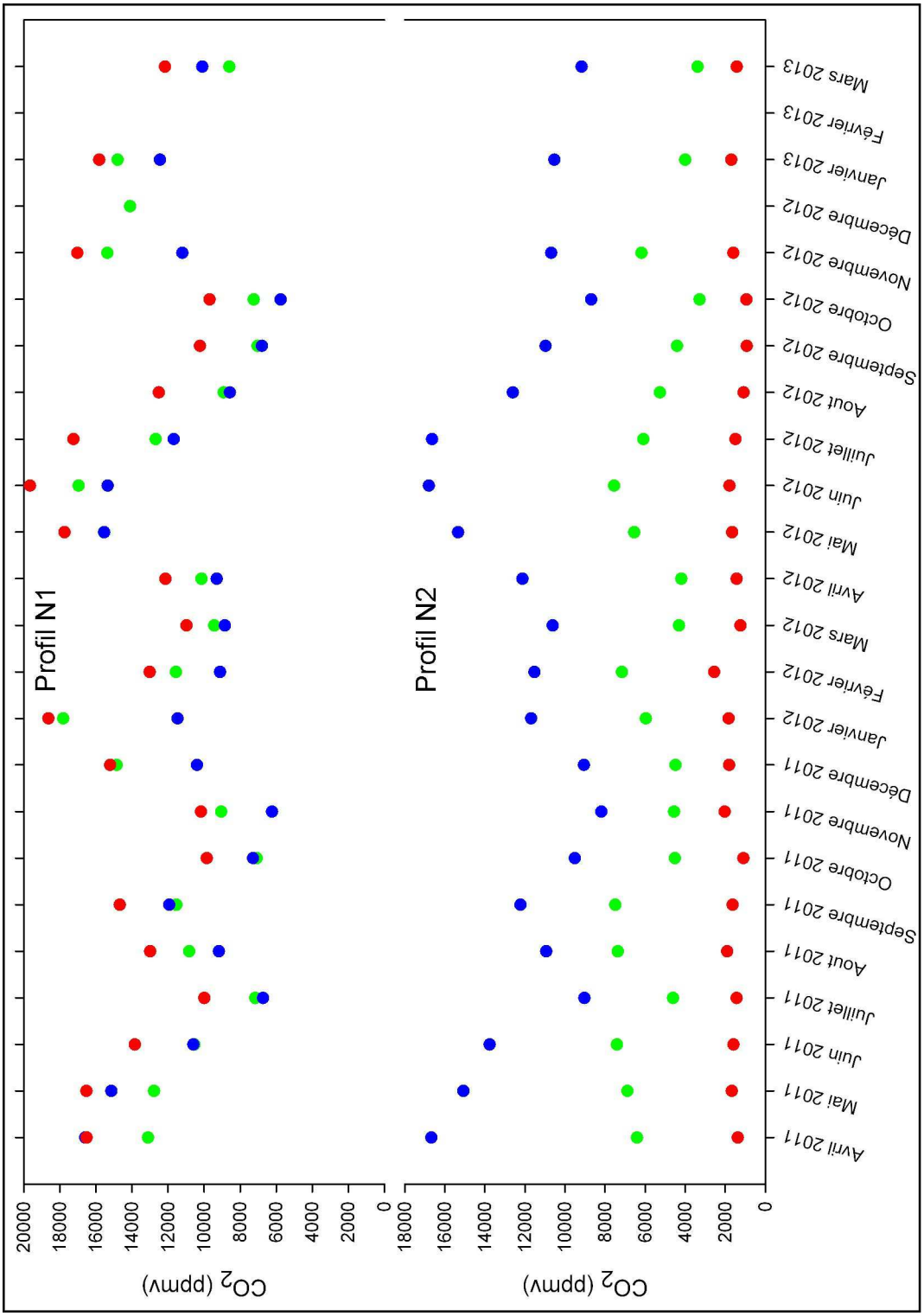

Figure 5.15 : Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils N1 et N2. Les couches S (10 cm de profondeur), C (40 cm de profondeur) et K (90cm de profondeur) sont présentées en rouge, vert et bleu, respectivement.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 des sondes du profil C (figure 5.16) évoluent entre 1 200 ppmv et des valeurs supérieures à 20 000 ppmv. Le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur est assez stable dans l'ensemble, avec des concentrations plus élevées à 120 cm de profondeur, et les moins élevées à 10 cm de profondeur. Quelques inversions peuvent cependant être observées entre la couche K et K2 principalement, entre décembre 2011 et avril 2012.

Pour le profil E1 (figure 5.16), les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 évoluent entre 1 700 et 18 000 ppmv environ. Les maximums de concentration sont relevés aux mois de mai 2011, septembre 2011, janvier 2012, juin 2012 et janvier 2013. Globalement, le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur est de type "cloche" (cf. figure 5.14), mais quelques inversions peuvent être observées entre la couche S et les autres profondeurs. En effet, les concentrations en CO_2 mesurées à 10 cm de profondeur sont majoritairement inférieures aux concentrations mesurées aux autres profondeurs (avril, juin, juillet, septembre et octobre 2011, mars 2012 et entre mai et septembre 2012). Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées à 10 cm de profondeur sont parfois comprises entre celles mesurées à 40 et 90 cm de profondeur (mai, août et novembre 2011, février, avril et novembre 2012 et janvier 2013), ou supérieures aux autres concentrations (décembre 2011).

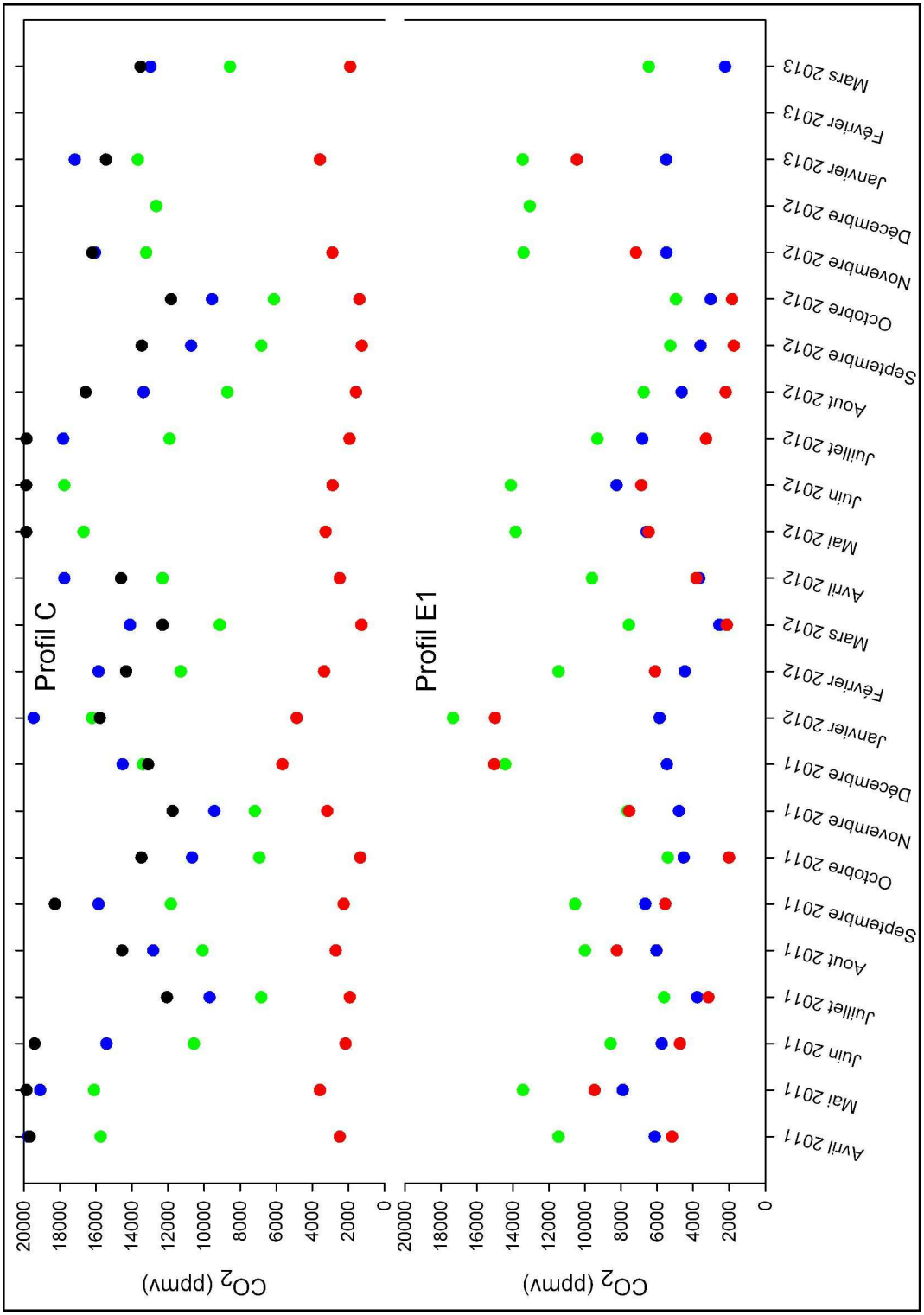

Figure 5.16 : Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils N1 et N2. Les couches S (10 cm de profondeur), C (40 cm de profondeur), K (90 cm de profondeur) et K2 (120 cm de profondeur) sont présentées en rouge, vert, bleu et noir, respectivement.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 des sondes du profil D1 (figure 5.17) évoluent entre 2 000 et 12 000 ppmv environ. Des maximums de concentrations en CO_2 sont relevés aux mois d'avril 2011, septembre 2011, mai 2012 et janvier 2013. Les minimums ont été mesurés aux mois de juillet 2011, novembre 2011, février 2012 et octobre 2012. Le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur est assez stable dans l'ensemble avec des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur (figure 5.13), à l'exception des mois d'avril, juin, août-octobre 2011. Pendant ces périodes d'inversion, les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées à 40 cm de profondeur sont inférieures à celles mesurées à 10 cm de profondeur. De plus, les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées au niveau de la couche C sont supérieures aux autres durant les mois de décembre 2011 et janvier 2012.

Concernant l'évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées aux niveau des sondes du profil O1 (figure 5.17), les valeurs évoluent entre 1 800 et 16 000 ppmv environ. Les maximums sont relevés aux mois de mai 2011, septembre 2011 et août 2012, tandis que les minimums ont été mesurés aux mois de juillet 2011 et février-mars 2012. Le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur est assez stable dans l'ensemble avec des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur (figure 5.13), à l'exception des mois de janvier à mai 2012 où les concentrations en CO_2 mesurées à 40 cm de profondeur sont supérieures aux autres valeurs, induisant un profil de type "cloche" pour cette période.

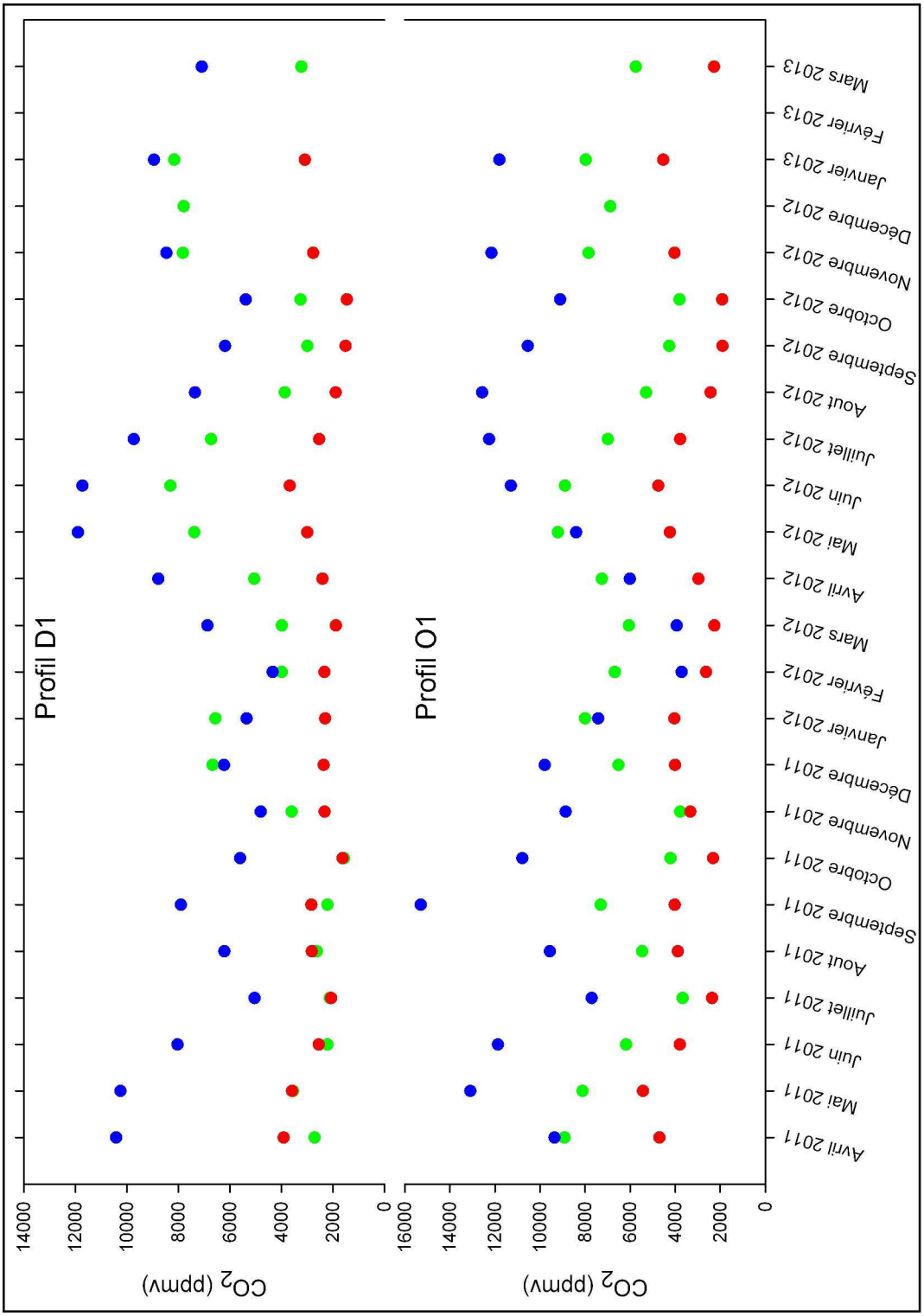

Figure 5.17 : Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils D1 et O1. Les couches S (10 cm de profondeur), C (40 cm de profondeur) et K (90cm de profondeur) sont présentées en rouge, vert et bleu, respectivement.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées au niveau du profil D2 sont présentées sur la figure 5.18. Elles évoluent entre 2 000 ppmv et des valeurs supérieures à 20 000 ppmv. Les maximums pour les couches C et K ont été mesurés aux mois d'avril-mai et septembre 2011, tandis que des minimums ont été relevés aux mois de juillet et octobre-novembre 2011. Concernant les moyennes mensuelles des concentrations mesurées à 10 cm de profondeur, le maximum a été mesuré en août 2011 et le minimum en octobre 2011. Le profil de concentration en fonction de la profondeur pour cet ensemble de sonde est similaires aux sondes du groupe 1, avec des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur. L'acquisition pour les sondes de ce profil s'est arrêtée au mois de décembre 2011 suite à la mise en place de nouvelles sondes au niveau du profil C. Ces nouvelles sondes ont remplacé celles du profil D2 sur le système automatisé.

Concernant l'évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 mesurées aux niveau des sondes du profil O2 (figure 5.18), les valeurs évoluent entre 1 200 ppmv et des valeurs supérieures à 20 000 ppmv. Les maximums ont été mesurés aux mois d'avril 2011, septembre 2011, janvier 2012 et janvier 2013. Les minimums ont été relevés aux mois de juillet 2011, novembre 2011 et octobre 2012. Le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur est parfaitement stable tout au long de la période d'acquisition, avec des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur (cf. figure 5.13).

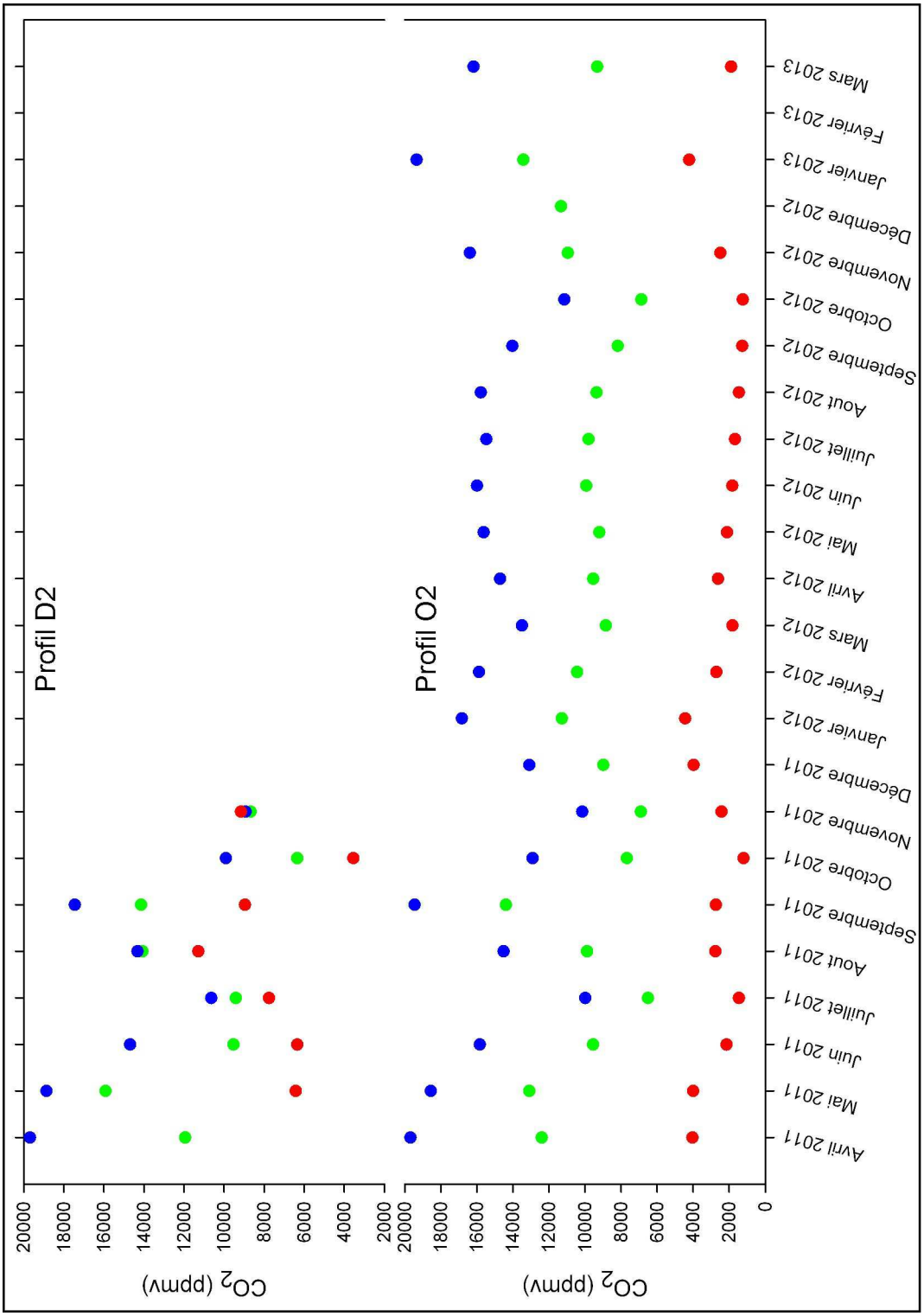

Figure 5.18 : Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils D2 et O2. Les couches S (10 cm de profondeur), C (40 cm de profondeur) et K (90cm de profondeur) sont présentées en rouge, vert et bleu, respectivement.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 des sondes du profil S1 (figure 5.19) évoluent entre 2 000 et 14 000 ppmv environ. Les maximums ont été mesurés aux mois de mai 2011, août-septembre 2011 et juin-juillet 2012, tandis que les minimums sont relevés aux mois de juillet 2011, octobre-novembre 2011 et septembre-octobre 2012. Le profil des concentrations en fonction de la profondeur est assez stable tout au long de la période d'acquisition, présentant un profil de type "cloche inversée" (figure 5.14), à l'exception de certains mois où la concentration en CO_2 maximum est enregistrée à 10 cm de profondeur (décembre 2011), ou inversement, où la concentration minimale est enregistrée à 10 cm de profondeur (mars 2012).

Concernant l'évolution des moyennes mensuelles de CO_2 mesurées au niveau du profil S2 (figure 5.19), les valeurs évoluent entre 600 et 12 000 ppmv environ. Les maximums sont relevés aux mois de mai 2011, janvier 2012, juin 2012 et décembre 2012-janvier 2013. Les minimums ont été mesurés en juillet 2011, octobre 2011, mars 2012, octobre 2012 et mars 2013. Le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur est assez stable dans l'ensemble avec un profil de type "cloche" (cf. figure 5.14). Cependant, un changement de type de profil peut être observé pour certaines périodes, avec des concentrations en CO_2 augmentant avec la profondeur entre décembre 2011 et février 2012.

Les profils de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur semblent assez stables dans l'ensemble, mais des inversions de profil de concentration peuvent être observées à certains moments. Ces phénomènes sont liés à la production ainsi qu'au transport du CO_2 dans la ZNS carbonatée. Ces paramètres vont déterminer la concentration en CO_2 aux différentes profondeurs.

Afin de préciser ces observations et tenter de discerner des cyclicités annuelles, des graphiques présentant l'évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les différentes années d'acquisition ainsi que pour les différentes profondeurs ont été construits.

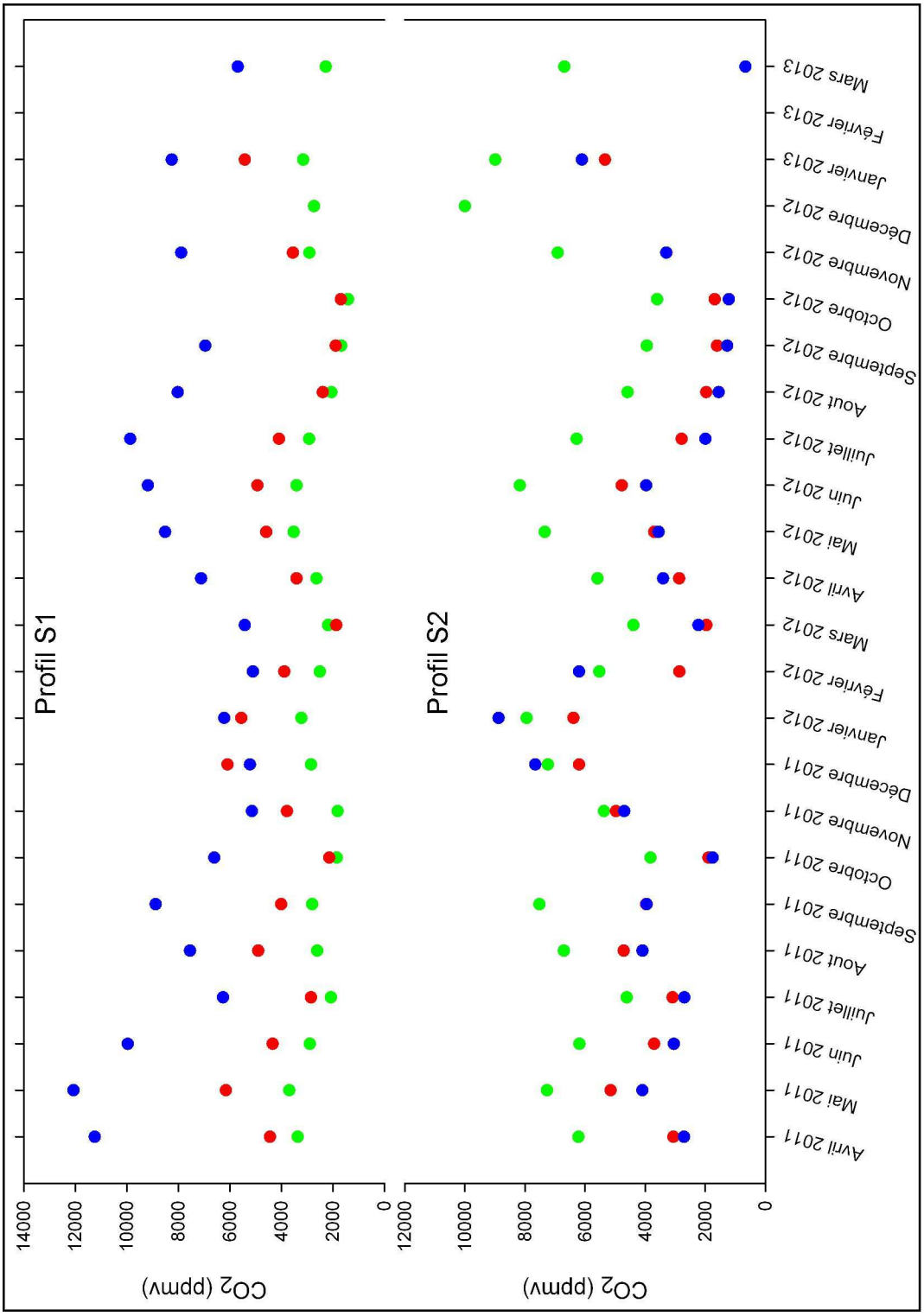

Figure 5.19 : Évolution des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les profils S1 et S2. Les couches S (10 cm de profondeur), C (40 cm de profondeur) et K (90cm de profondeur) sont présentées en rouge, vert et bleu, respectivement.

5.4.2.3 Analyse mensuelle inter-annuelle

Les évolutions des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les sondes appartenant aux profils C, N1, N2 et E1 sont présentées sur les figures 5.20 à 5.23. Chaque figure présente l'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour un profil donné. L'objectif est d'essayer de dégager des cyclicités et de quantifier les différences inter-annuelles. Les évolutions des sondes situées sur les profils D1, O1, O2, S1 et S2 présentent les mêmes comportements (figures A.1 à A.5 en annexe A).

L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les sondes localisées sur le profil C est présentée sur la figure 5.20. Les concentrations en CO_2 au niveau de la sonde CS (figure 5.20(a)) semblent suivre une cyclicité avec deux maximums localisés en mai et en décembre, et deux minimums en mars et septembre-octobre. Les minimums présentent des concentrations entre 1 000 et 2 000 ppmv environ, tandis que le maximum de décembre est presque deux fois supérieur à celui du mois de mai. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mars, avril, octobre et novembre.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde CC (figure 5.20(b)) semblent suivre une cyclicité avec deux maximums, localisés en avril-mai et en décembre-janvier, et deux minimums en mars et septembre-octobre. Les minimums présentent des concentrations entre 4 000 et 8 000 ppmv environ, tandis que les maximums présentent des concentrations entre 12 000 et 18 000 ppmv environ. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mars, avril et décembre. Les moyennes mensuelles peuvent également être très différentes et presque passer du simple au double comme pour les mois de juin et septembre par exemple.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde CK (figure 5.20(c)) présentent des différences de concentration plus importantes que celles présentées pour les sondes localisées à 10 et 40 cm de profondeur. Un maximum supérieur à 20 000 ppmv peut être identifié vers le mois de mai et un minimum vers les mois de mars et octobre. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mars, mai et août. Cependant, des écarts de concentration conséquents peuvent être observés comme au mois de juillet par exemple, où la moyenne mensuelle de concentration en CO_2 double presque entre 2011 et 2012.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde CK2 (figure 5.20(d)) présentent plusieurs maximums. Le premier est identifié entre les mois d'avril et juin. Le second est identifié en septembre pour l'année 2011 et en novembre pour l'année 2012. Les minimums sont observés aux mois de mars et octobre, bien qu'un autre puisse être identifié en juillet 2011. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de janvier, mai et juin.

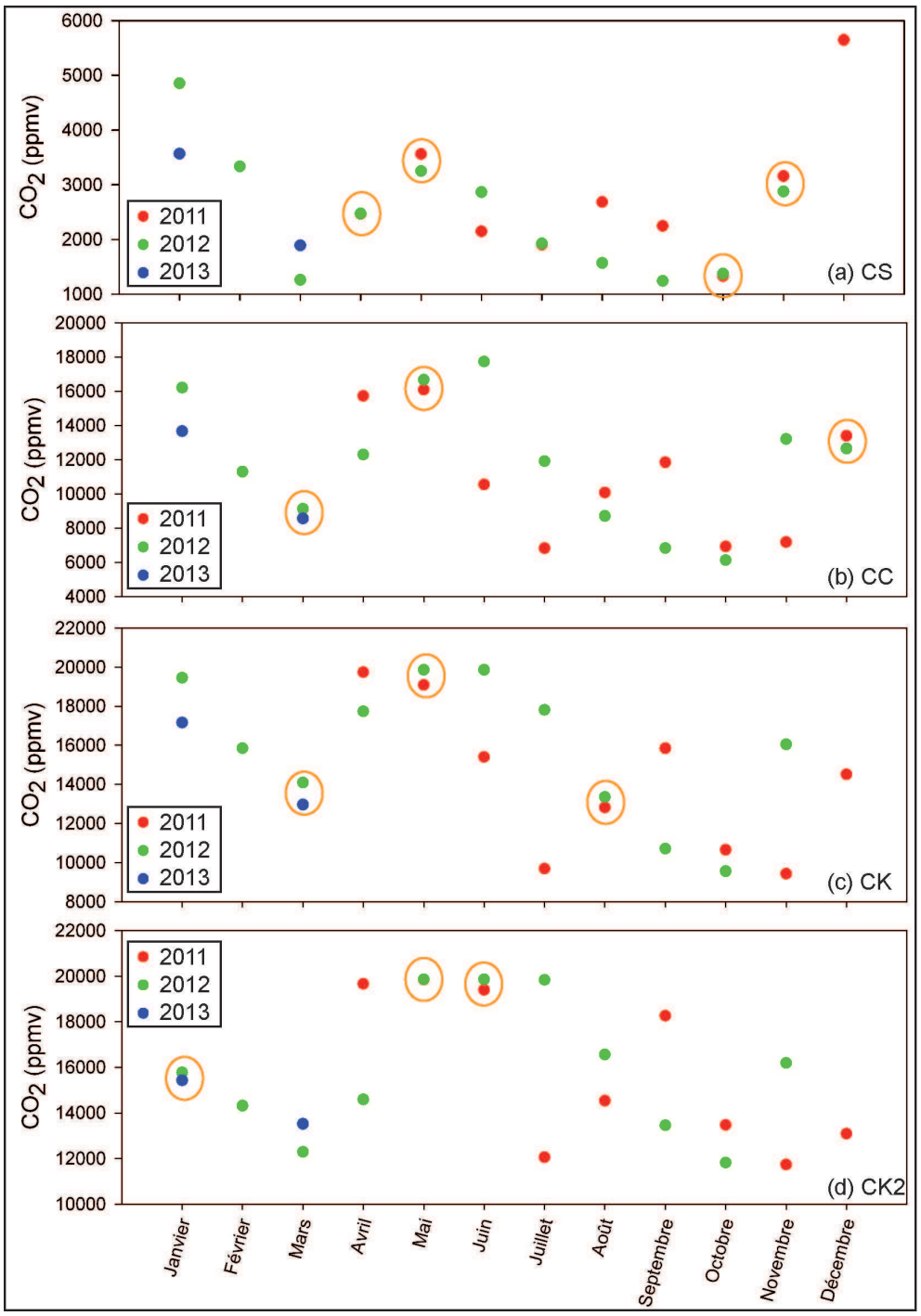

Figure 5.20 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil C. Les sondes CS, CC, CK et CK2 sont présentées sur les graphiques (a), (b), (c) et (d), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les sondes localisées sur le profil N1 est présentée sur la figure 5.21. L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde N1S (figure 5.21(a)) n'est pas très régulière. Des maximums peuvent être identifiés entre avril et juin et entre novembre et janvier mais ils peuvent être décalés de quelques mois en fonction des années, comme le maximum enregistré au mois de septembre 2011 qui est presque un minimum en 2012. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mai, août et octobre. Cependant, d'une année sur l'autre, les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 peuvent passer du simple au double comme pour le mois de juillet en 2011 et 2012.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde N1C (figure 5.21(b)) présentent des extremums décalés dans le temps en fonction des années. Par exemple, le maximum observé au mois d'avril en 2011 est décalé au mois de juin en 2012. Des minimums sont observés en mars 2012 et 2013 ainsi qu'au mois d'octobre 2011 et 2012. Un troisième minimum est identifiable au mois de juillet 2011. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mars, octobre et décembre.

Concernant les moyennes mensuelles relevées au niveau de la sonde N1K (figure 5.21(c)), les extremums sont décalés d'une année sur l'autre. Par exemple, le maximum relevé au mois d'avril 2011 est presque un minimum en 2012, tout comme le pic de concentration relevé en septembre 2011 n'est pas reproduit en 2012. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de janvier, mai et août.

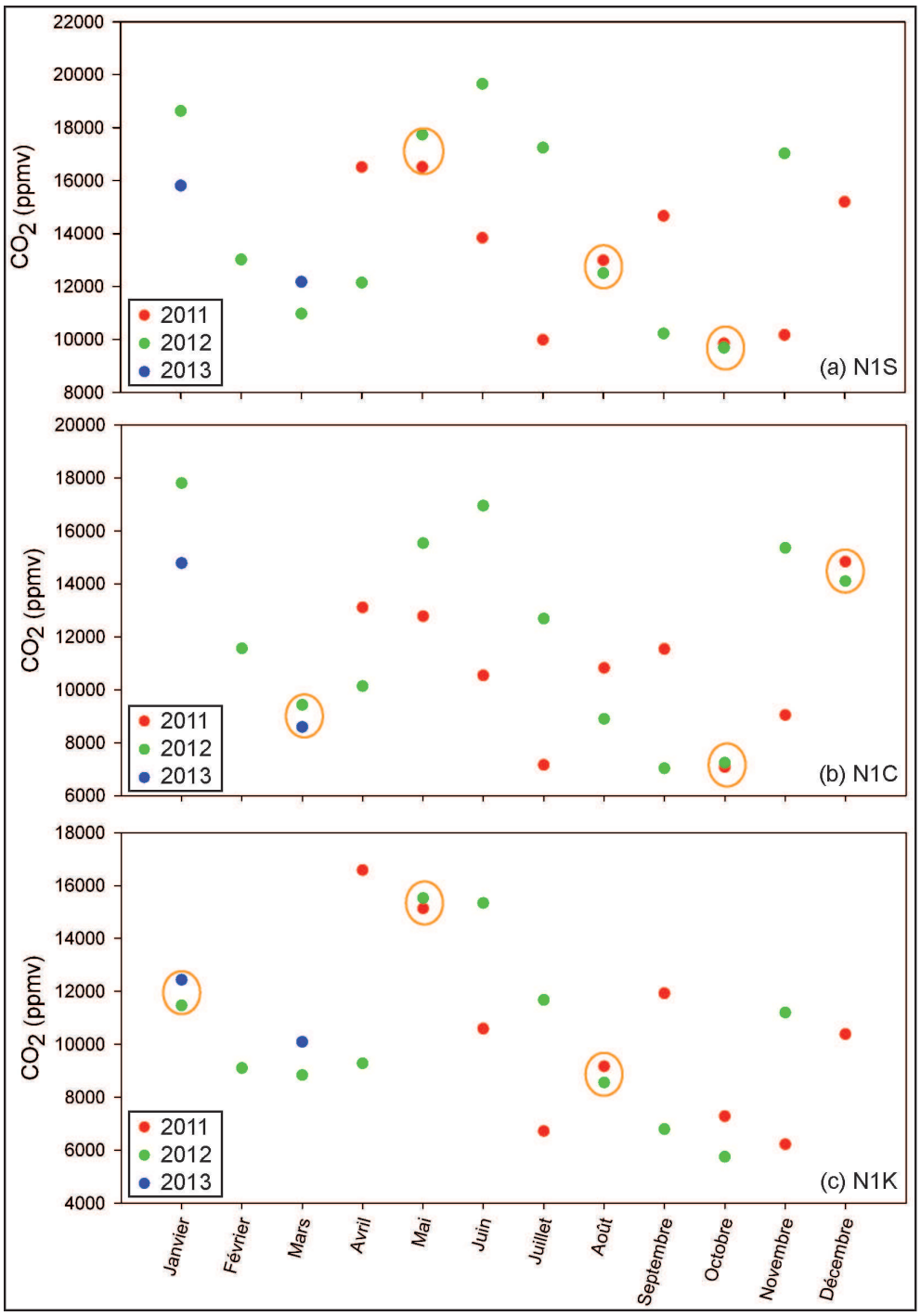

Figure 5.21 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil N1. Les sondes N1S, N1C et N1K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les sondes localisées sur le profil N2 est présentée sur la figure 5.22. L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde N2S (figure 5.22(a)) ne présente pas de cyclicité évidente. Un maximum peut être identifié aux mois d'avril-mai mais d'autres maximums peuvent apparaitre d'une année sur l'autre comme par exemple le maximum identifié au mois d'août 2011 qui n'est pas reproduit en 2012. De même un maximum a été enregistré en février 2012 mais aucune autre mesure n'a pu confirmer ou infirmer cette tendance sur les autres années. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % peuvent cependant être identifiés aux mois de janvier, avril, mai et juillet.

L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde N2C (figure 5.22(b)) ne présente pas de cyclicité évidente non plus. Un maximum commun à deux années peut être identifié au mois de juin. Deux minimums communs à deux années peuvent être identifiés aux mois de mars et d'octobre. Les concentrations peuvent pratiquement doubler d'une année sur l'autre comme pour le mois de septembre. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mai et juin.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde N2K (figure 5.22(c)) ne présentent pas non plus de cyclicité évidente. Les concentrations les plus élevées ont cependant été enregistrées entre les mois d'avril et le mois de juillet mais la tendance peut changer de façon significative d'une année sur l'autre. En effet, pour le mois de juillet par exemple, la moyenne mensuelle de 2011 et pratiquement deux fois supérieures à celle de 2012. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de janvier, mai et octobre.

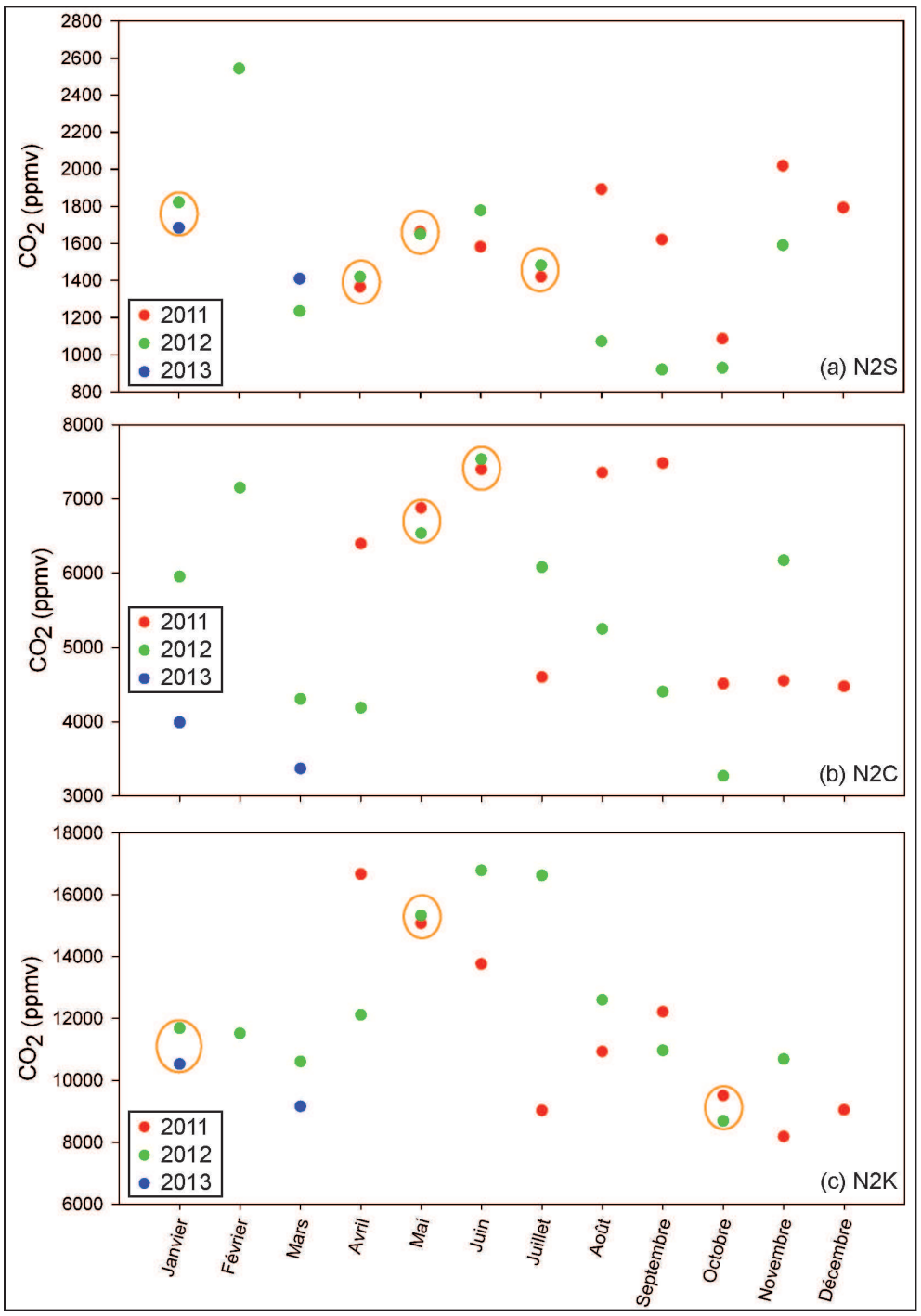

Figure 5.22 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil N2. Les sondes N2S, N2C et N2K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 pour les sondes localisées sur le profil E1 est présentée sur la figure 5.23. Concernant la sonde située à 10 cm de profondeur (sonde E1S, figure 5.23(a)), deux ou trois maximums peuvent être identifiés pendant une année : le premier entre le mois de décembre et le mois de janvier, le second au mois d'avril-mai et un troisième maximum a été mesuré au mois d'août 2011. Des minimums sont identifiables aux mois de mars, juillet et/ou octobre en fonction de l'année. Les écarts inter-annuels peuvent être conséquents, comme par exemple pour le mois d'août où les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 passent du simple au triple (de 2 000 à 6 000 ppmv environ). Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de juillet, octobre et novembre.

L'évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde E1C (figure 5.23(b)) montre que des minimums sont mesurés au mois de mars et entre les mois de juillet et octobre. Des maximums sont enregistrés au mois de mai-juin, ainsi qu'au mois de décembre-janvier. Cependant, un autre maximum a été enregistré au mois de septembre 2011 qui n'a pas été reproduit en 2012. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de mai et octobre. Des différences inter-annuelles peuvent être conséquentes, comme au mois de septembre ou les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 varient de 5 000 à 10 000 ppmv.

Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau de la sonde E1K (figure 5.23(c)) suivent à peu près le même comportement que celles de la sonde E1C. Cependant, le maximum des mois de décembre-janvier est inférieur à celui des mois de mai-juin. Les minimums sont localisés au mois de mars et entre les mois de juillet et octobre. Un autre maximum est identifié au mois de septembre 2011. Des écarts inter-annuels inférieurs à 10 % sont identifiables aux mois de janvier et mars. Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 peuvent cependant presque doubler d'une année à l'autre comme c'est le cas aux mois de juillet et septembre.

L'ensemble de ces figures montrent que les variations de CO_2 ne suivent pas de cycles très réguliers d'une année sur l'autre. En général, les maximums sont identifiés vers les mois d'avril-mai ainsi qu'en décembre-janvier et les minimums autour des mois de mars et octobre. Cependant, d'autres pics de concentration en CO_2 ont été identifiés au mois de septembre 2011. Ces variations sont probablement liées aux variations des paramètres climatiques. Des écarts conséquents de concentration en CO_2 peuvent être observés d'une année sur l'autre. Les moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 peuvent doubler voir tripler pour le même mois d'une année à l'autre. Les moyennes mensuelles peuvent néanmoins être assez proches d'une année sur l'autre et présenter une variation inter-annuelle inférieure à 10 % (entre deux et quatre mois par an, en général, pour les mesures de cette étude).

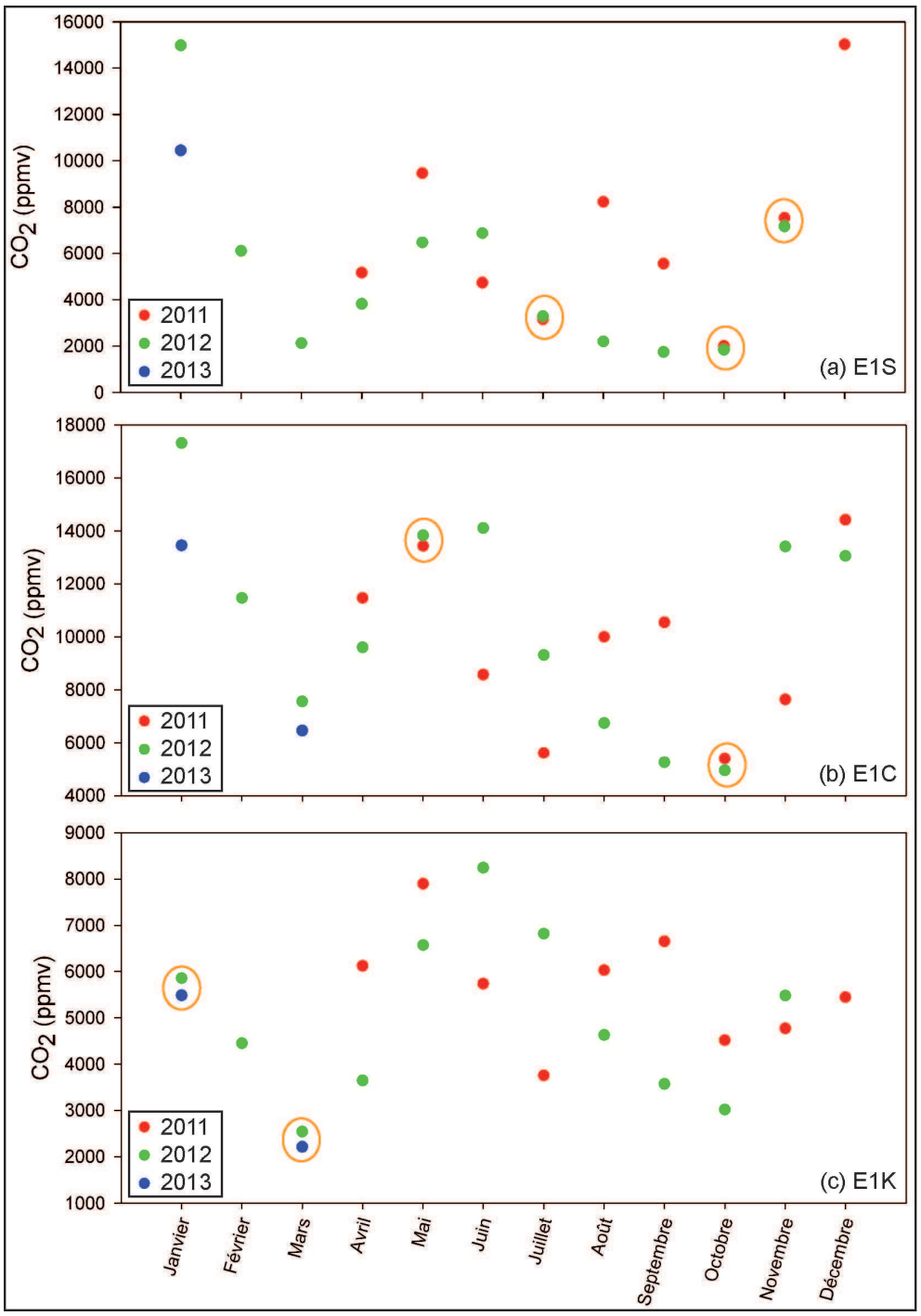

Figure 5.23 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil E1. Les sondes E1S, E1C et E1K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieurs à 10 % sont encerclés en orange.

5.4.3 Analyse spatio-temporelle des concentrations en CO_2

L'évolution spatio-temporelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 a été visualisée à l'aide de cartes de concentrations suivant les axes nord-sud et est-ouest décris par les profils N2-S2 et E1-O2, respectivement. Ces cartes de concentrations en CO_2 ont été réalisées par triangulation avec interpolation linéaire (triangulation de Delaunay) des moyennes mensuelles mesurées sur chaque sonde à l'aide du logiciel Surfer (Surfer 7.02, *Golden Software Inc.*, États-Unis). Des points supplémentaires ont été ajoutés en surface (0 cm de profondeur) à chaque profil avec une concentration atmosphérique en CO_2 ($\approx$400 ppmv).

L'algorithme crée des triangles en traçant des lignes entre chaque point de mesure. Les points originaux sont connectés de telle façon qu'aucun bord de triangle n'est croisé par d'autres triangles (Guibas et Stolfi, 1985; Lee et Schachter, 1980). Cette méthode a été choisie car elle est simple, rapide, proche des données d'entrée et surtout qu'elle n'extrapole pas les valeurs au delà de la gamme d'entrée (Manuel d'utilisation de Surfer, 2000). Cependant, toute interpolation peut être discutée, d'autant que le nombre de point de mesure est très limité. Cela permet néanmoins d'obtenir un aperçu de la répartition spatiale des concentrations en CO_2 en fonction des saisons. Ces cartes présentent donc l'évolution des concentration en CO_2 en fonction de leur distance au profil central C et de la profondeur à laquelle est située la sonde.

Les résultats sont présentés sur les figures 5.24 à 5.30. Les figures 5.24, 5.26 et 5.28 présentent les cartes de l'axe nord-sud d'avril à octobre 2011, de novembre 2011 à mai 2012 et de juin à décembre 2012, respectivement. Les figures 5.25, 5.27 et 5.29 présentent les cartes de l'axe est-ouest d'avril à octobre 2011, de novembre 2011 à mai 2012 et de juin à décembre 2012, respectivement. Les cartes de janvier et mars 2013 des axes nord-sud et est-ouest sont présentées sur la figure 5.30.

Les maximums sont plutôt situés dans les couches profondes et remontent vers la surface aux mois d'avril 2011, janvier 2012, mai 2012 et juin 2012. Les minimums sont localisés dans les couches supérieures de la zone vadose, au contact avec l'atmosphère. Des points présentant des concentrations en CO_2 plus élevées peuvent être identifiés au niveau des profils C, E1 et N1. Ceci peut être expliqué par une plus grande activité biologique au niveau de ces points de mesure, ou un transport plus faible induisant une accumulation au niveau de ces points.

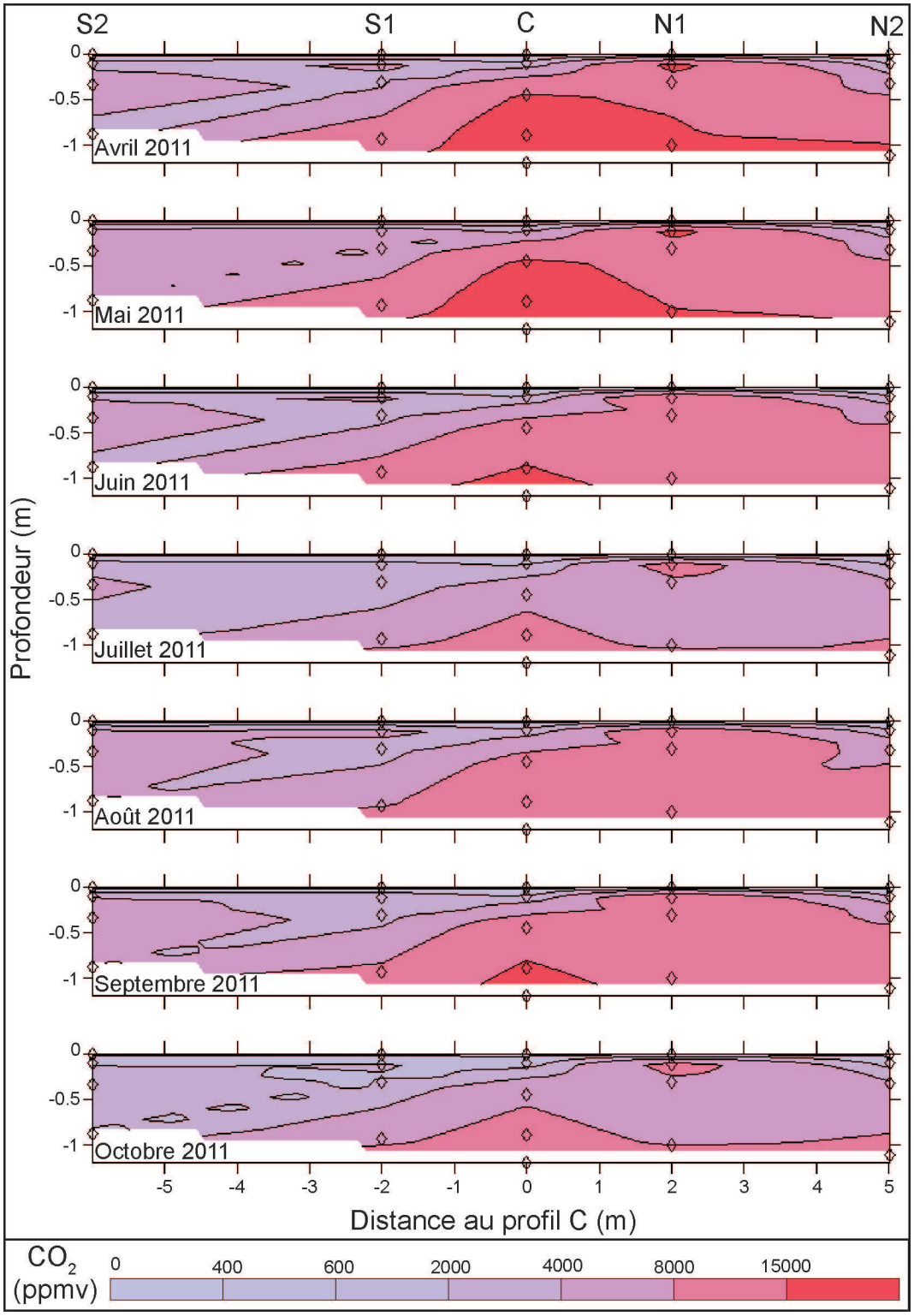

Figure 5.24 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre avril et octobre 2011 : axe nord-sud. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils N2, N1, C, S1 et S2.

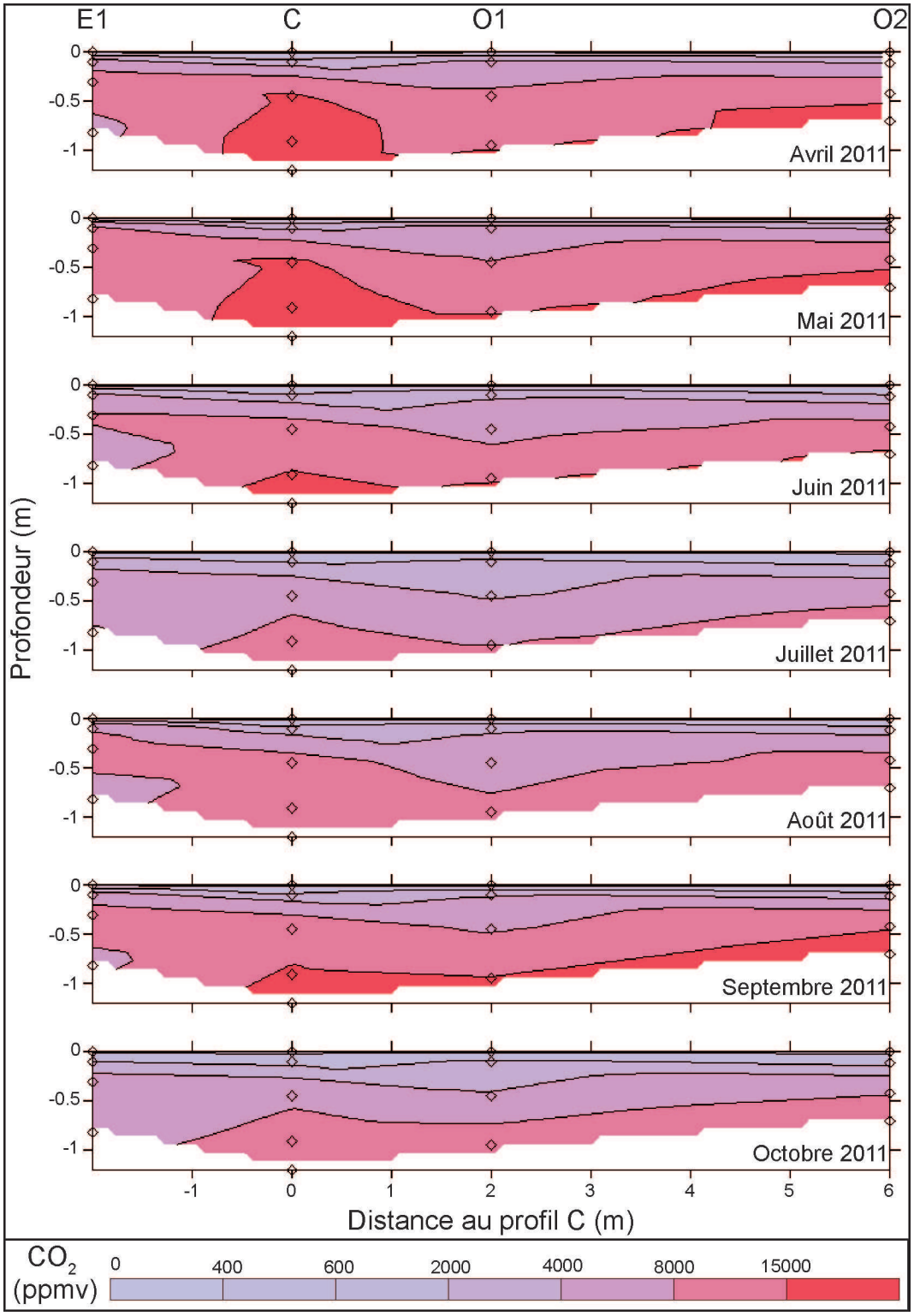

Figure 5.25 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre avril et octobre 2011 : axe est-ouest. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils E1, C, O1 et O2.

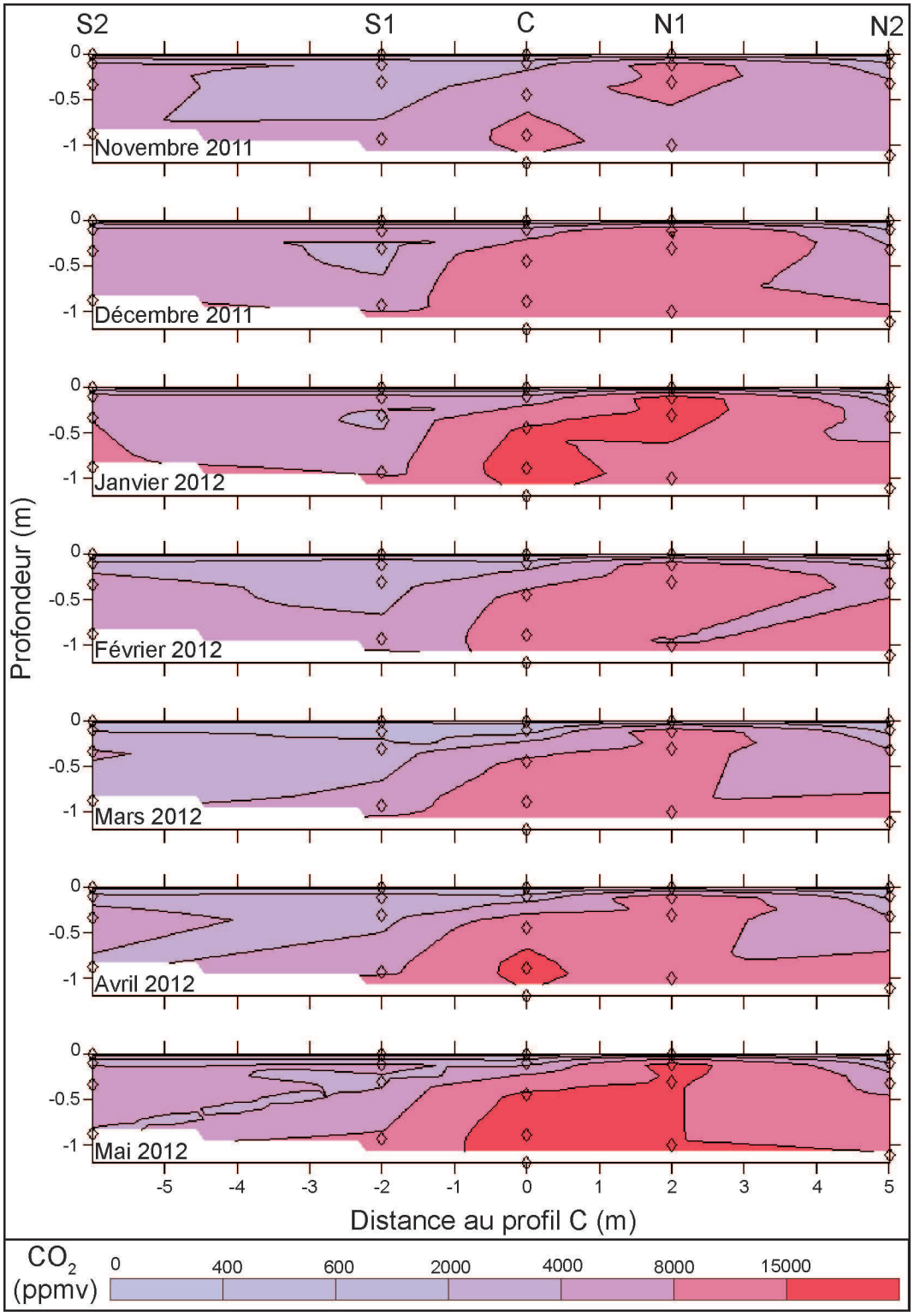

Figure 5.26 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre novembre 2011 et mai 2012 : axe nord-sud. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils N2, N1, C, S1 et S2.

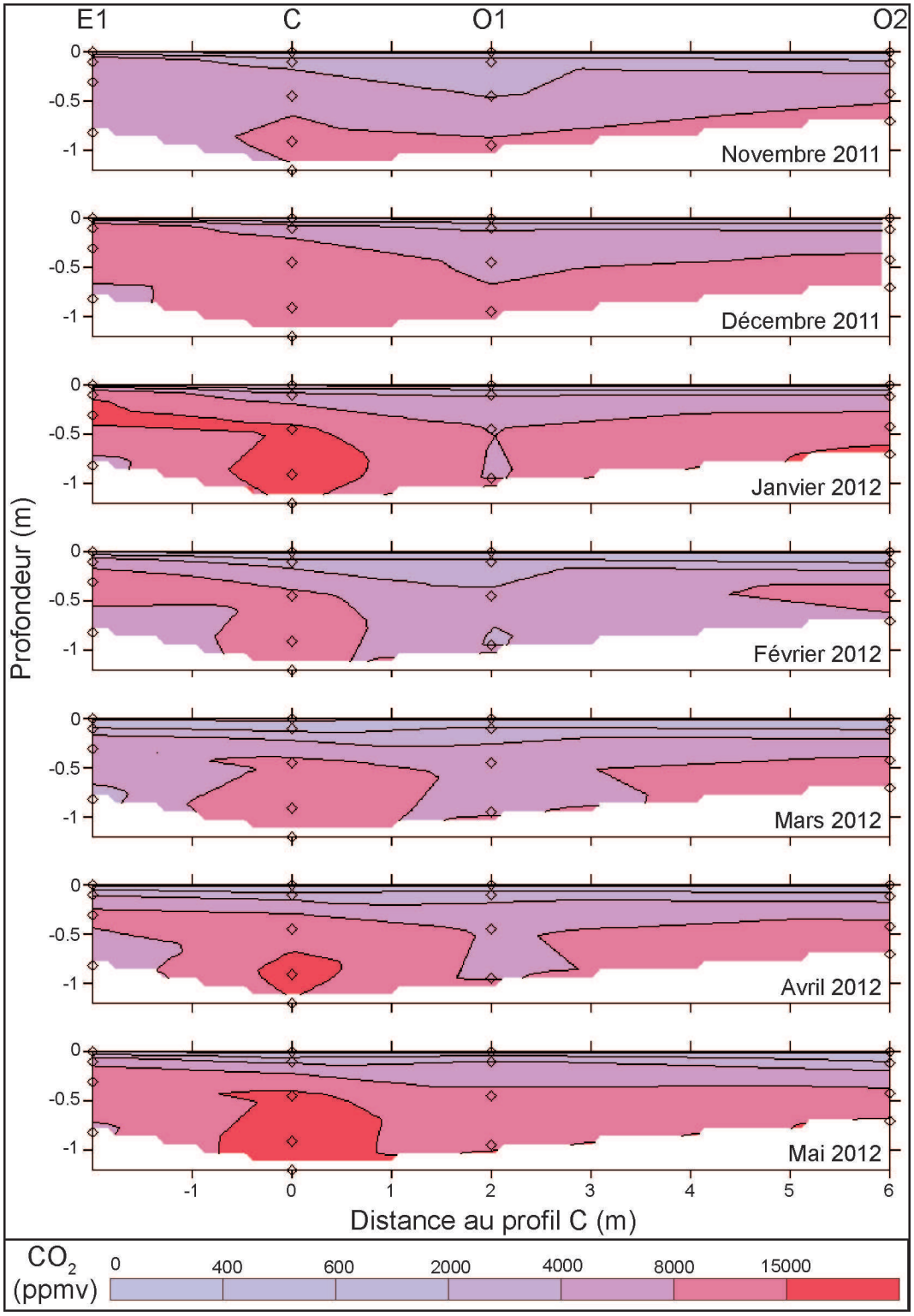

Figure 5.27 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre novembre 2011 et mai 2012 : axe est-ouest. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils E1, C, O1 et O2.

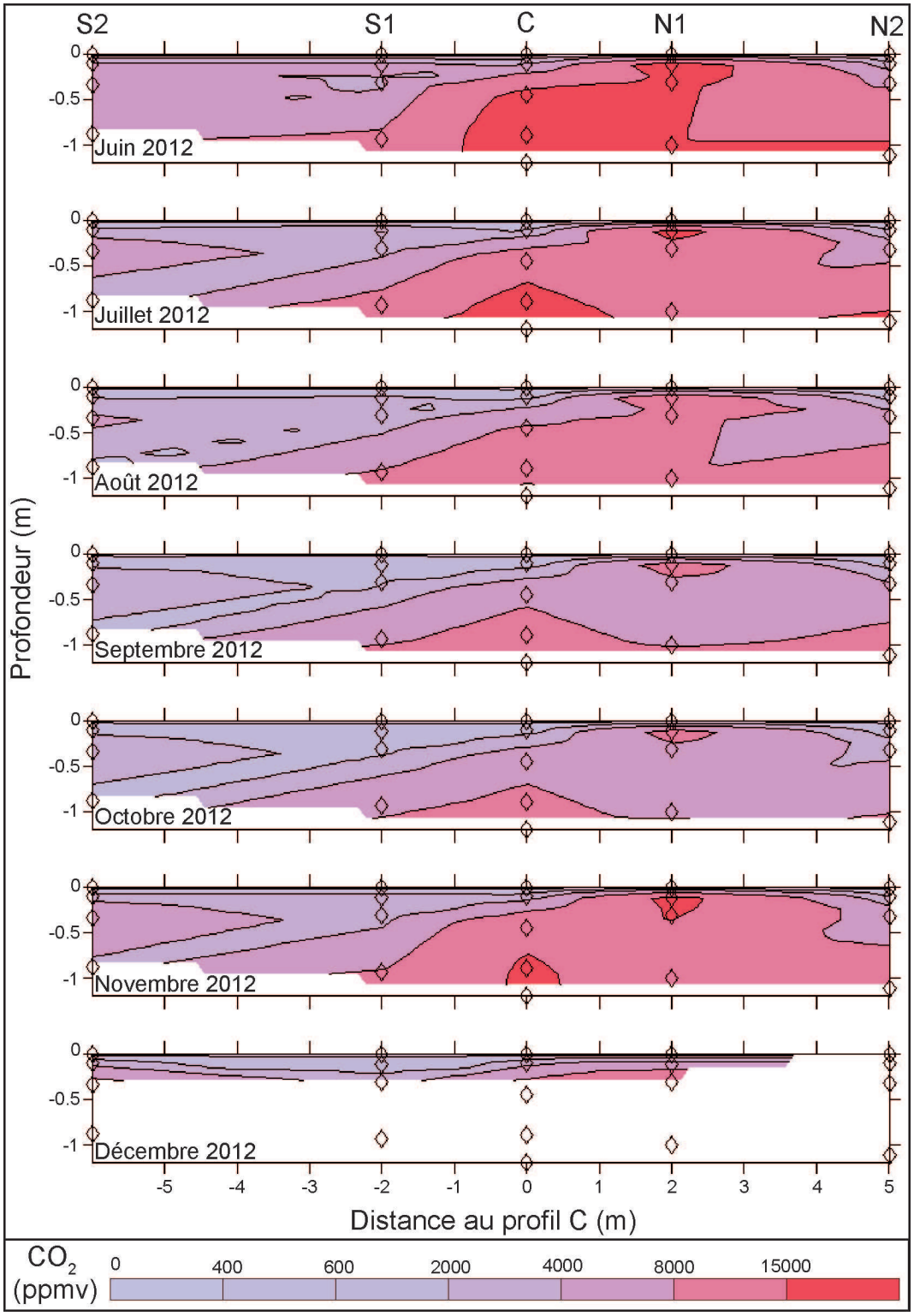

Figure 5.28 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre juin et décembre 2012 : axe nord-sud. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils N2, N1, C, S1 et S2.

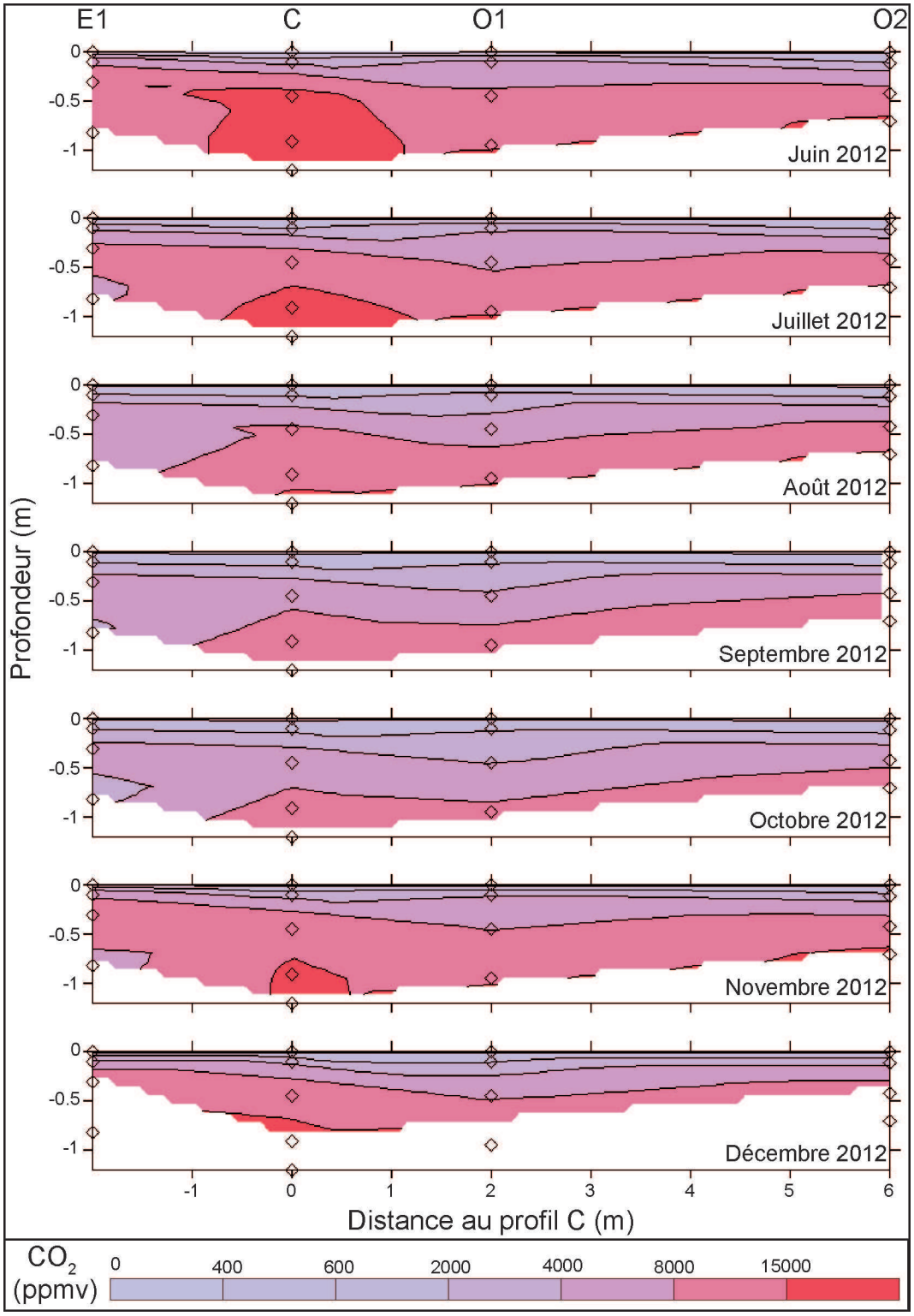

Figure 5.29 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre juin et décembre 2012 : axe est-ouest. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils E1, C, O1 et O2.

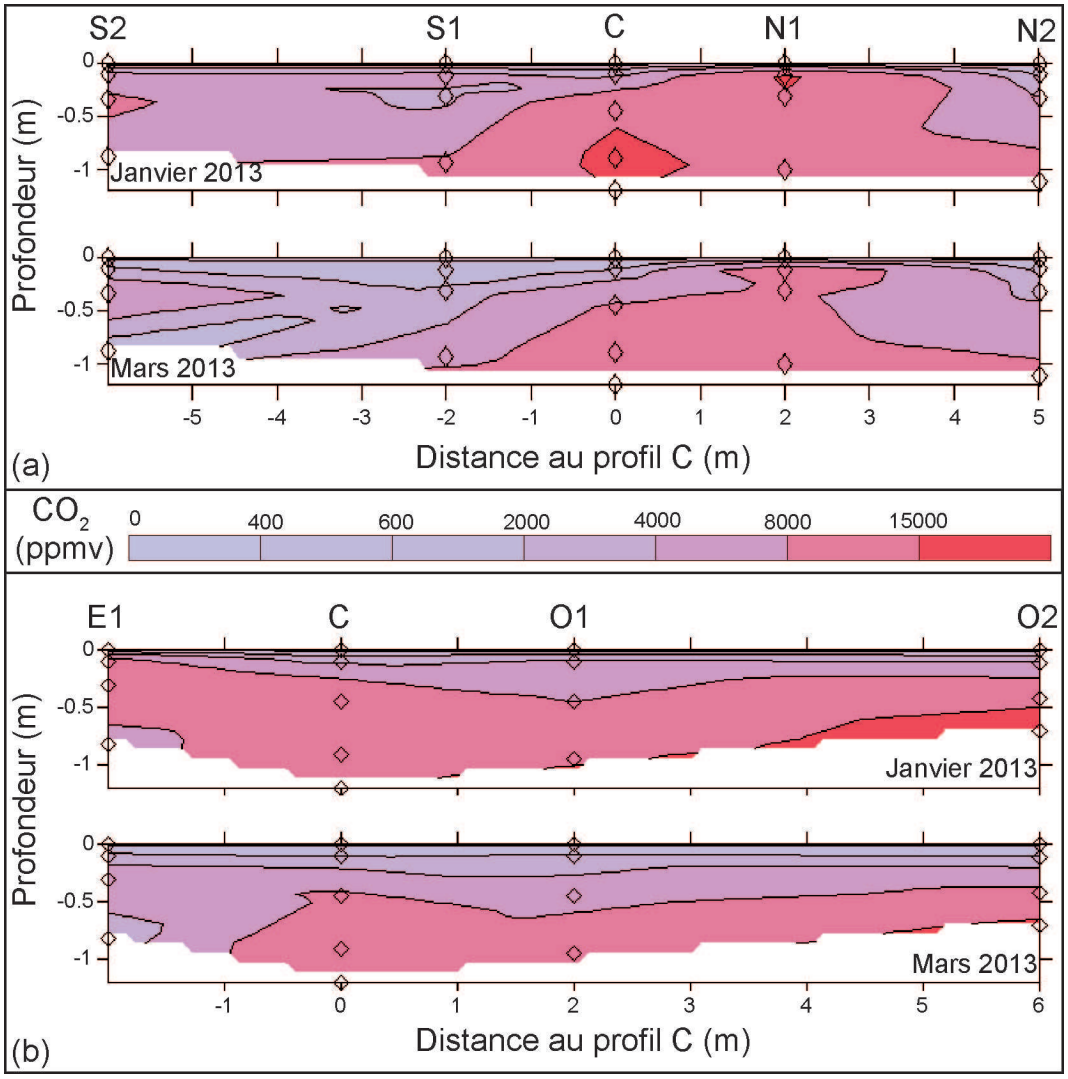

Figure 5.30 : Évolution temporelle des concentrations en CO_2 entre janvier et mars 2013 : (a) axe nord-sud et (b) est-ouest. Interpolation linéaire à partir des moyennes mensuelles réalisées sur les profils N2, N1, C, S1 et S2 (resp. E1, C, O1 et O2) pour l'axe nord sud (resp. est-ouest).

5.4.3.1 Analyse de l'amplitude des variations temporelles

Afin de déterminer l'amplitude des variations temporelles en concentration de CO_2, les écarts entre les concentrations maximales et minimales ont été étudiés pour différents pas de temps : journalier, hebdomadaire et mensuel. L'objectif est d'essayer d'extraire et de quantifier les variations temporelles en fonction de la profondeur. En effet, dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface, il est primordial de connaitre les écarts de concentration en CO_2 naturels en fonction de la fréquence des acquisitions.

Les résultats de ces analyses sont présentés sur les figures 5.31, 5.32 et 5.33. Les moyennes des variations journalières de concentration en CO_2 sont comprises entre 111 et 1 080 ppmv. Elles sont de l'ordre de 446 ppmv pour l'ensemble des sondes et de 504, 515 et 331 ppmv pour les couches S, C et K, respectivement. En fonction des profils, trois types de comportement peuvent se distinguer (figure 5.31) :

- type I : un comportement décroissant en fonction de la profondeur, présentant une diminution des variations journalières de concentration en CO_2 de la couche S à la couche K. C'est le cas des profils C, D2 et E1,

- type II : un comportement en forme de "cloche" avec un maximum des variations journalières de concentration en CO_2 au niveau de la couche C. C'est le cas des profils D1, N1, N2 et O2,

- type III : un comportement en forme de "cloche inversée" avec un minimum des variations journalières de concentration en CO_2 au niveau de la couche C. C'est le cas des profils O1, S1 et S2.

Les moyennes des variations hebdomadaires des concentrations en CO_2 sont comprises entre 400 et 5 000 ppmv environ. Elles sont de l'ordre de 1 900 ppmv pour l'ensemble des sondes et de 2 200, 2 100 et 1 500 ppmv pour les couches S, C et K, respectivement. En fonction des profils, trois types de comportement peuvent se distinguer (figure 5.32) :

- type I : un comportement décroissant en fonction de la profondeur, présentant une diminution des variations hebdomadaires de concentration en CO_2 de la couche S à la couche K. C'est le cas des profils D2 et E1,

- type II : un comportement en forme de "cloche" avec un maximum des variations hebdomadaires de concentration en CO_2 au niveau de la couche C. C'est le cas des profils C, D1, N1, N2 et O2,

- type III : un comportement en forme de "cloche inversée" avec un minimum des variations hebdomadaires de concentration en CO_2 au niveau de la couche C. C'est le cas des profils O1, S1 et S2.

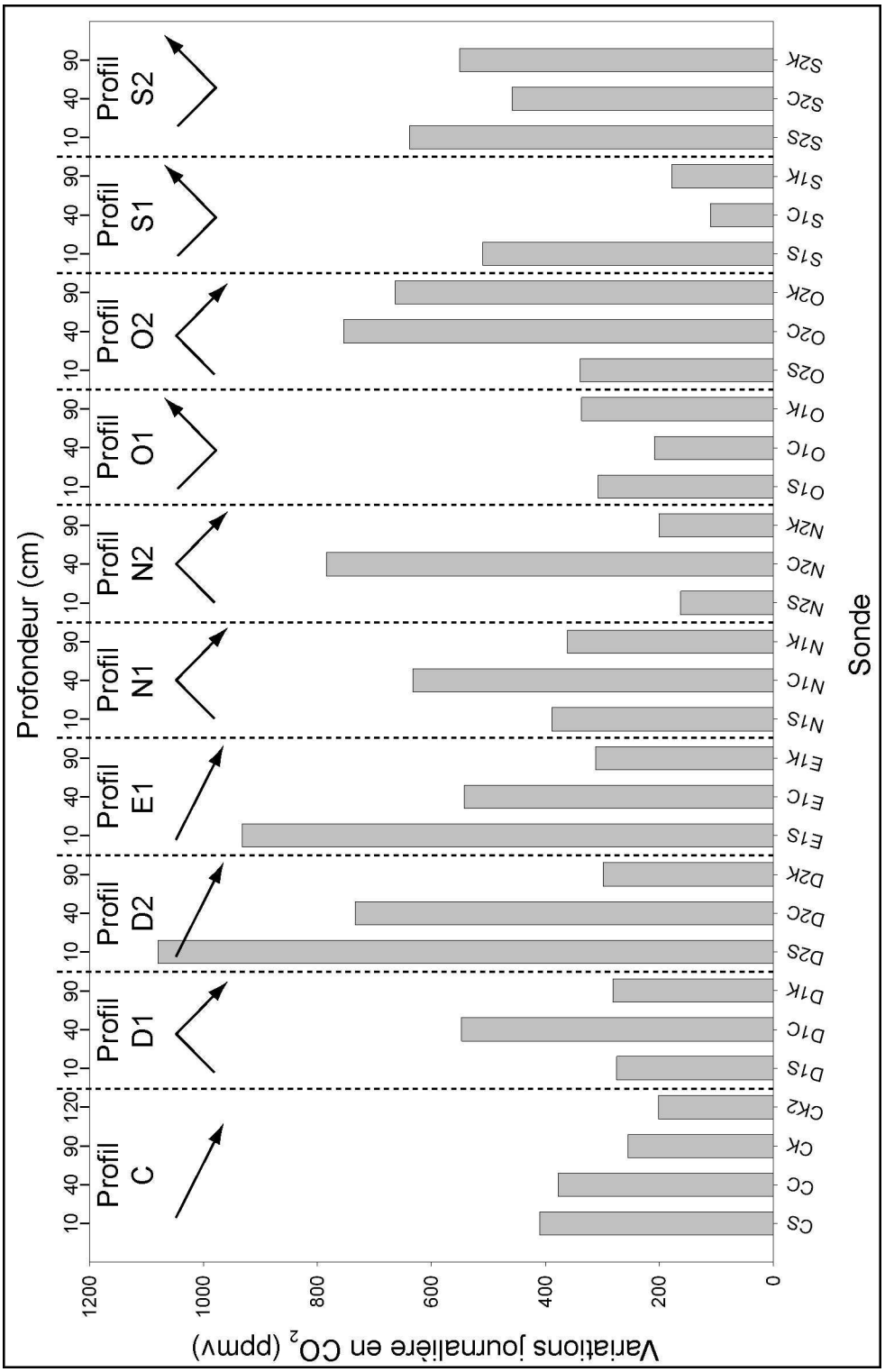

Figure 5.31 : Variations journalières des concentrations en CO_2. Les couches S, C, K et K2 sont situées à 10, 40, 90 et 120 cm de profondeur, respectivement. Trois types de comportement peuvent être distingués : un type décroissant, un type "cloche" et un type "cloche inversée".

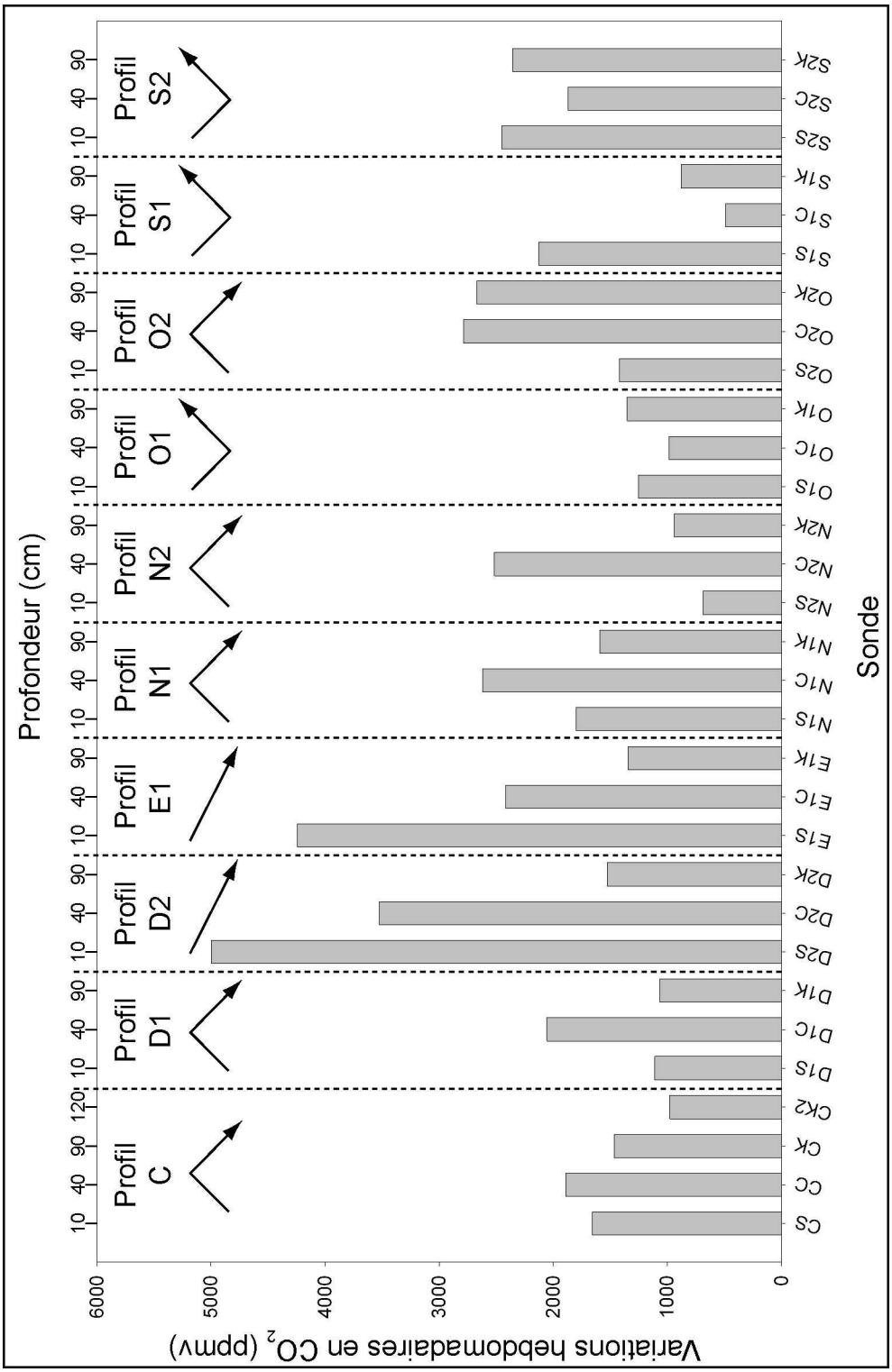

Figure 5.32 : Variations hebdomadaires des concentrations en CO_2. Les couches S, C, K et K2 sont situées à 10, 40, 90 et 120 cm de profondeur, respectivement. Trois types de comportement peuvent être distingués : un type décroissant, un type "cloche" et un type "cloche inversée".

Les moyennes des variations mensuelles des concentrations en CO_2 sont comprises entre 1 300 et 11 600 ppmv environ. Elles sont de l'ordre de 4 500 ppmv pour l'ensemble des sondes et de 4 900, 4 900 et 3 700 ppmv pour les couches S, C et K, respectivement. En fonction des profils, trois types de comportement peuvent se distinguer (figure 5.33) :

- type I : un comportement décroissant en fonction de la profondeur, présentant une diminution des variations mensuelles de concentration en CO_2 de la couche S à la couche K. C'est le cas des profils D2 et E1,
- type II : un comportement en forme de "cloche" avec un maximum des variations mensuelles de concentration en CO_2 au niveau de la couche C. C'est le cas des profils C, D1, N1, N2 et O2,
- type III : un comportement en forme de "cloche inversée" avec un minimum des variations mensuelles de concentration en CO_2 au niveau de la couche C. C'est le cas des profils O1, S1 et S2.

Comme mentionné précédemment, l'évolution des concentrations en CO_2 au niveau des sondes CK3, CK4 et CK5 ne sera pas présentée ici puisque celles-ci ont été installées juste avant l'expérience d'injection de CO_2 et traceurs associés (chapitre 6.3) et leur comportement prête à confusion. En effet, des augmentations de concentration en CO_2 ont été observées pendant les premiers mois suivant leur installation et les origines de ces variations n'ont pas été identifiées clairement. Il se peut que ces variations soient liées à l'injection de CO_2 mais il se peut aussi que les variations observées soient en fait le résultat de mélanges avec l'atmosphère du sol située à quelques centimètres de profondeur, suite à la pose de raccords peu étanches. Cependant, il semble que les concentrations dans cette partie de la zone vadose soient inférieures à 2 000 ppmv et soient relativement stables dans le temps. Ces observations permettent de penser que l'ensemble des sondes du profil C fonctionnent suivant un schéma type "cloche", avec un maximum qui se situerait autour de 1.20 m de profondeur (sonde CK2).

Les écarts de concentration en CO_2 augmentent avec l'espacement des mesures. En effet, plus le pas de temps d'analyse augmente, plus les variations naturelles peuvent être importantes. Dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface, une haute fréquence de mesure permettrait de détecter une éventuelle fuite qui induirait des concentrations plus élevées de façon plus précise. Par ailleurs, il est possible que la fuite n'est pas lieu de façon continue. Ainsi, des événements ponctuels pourraient ne pas être détectés si la fréquence des mesures est trop faible. De plus, les résultats précédents montrent que les variations naturelles sont moins importantes avec la profondeur. La mise en place de capteurs en dessous de la zone de production (profondeur supérieure à 2 m) pourrait permettre de ne pas subir les fluctuations de concentration en CO_2 liées à l'activité biogénique (Loisy *et al.*, 2013).

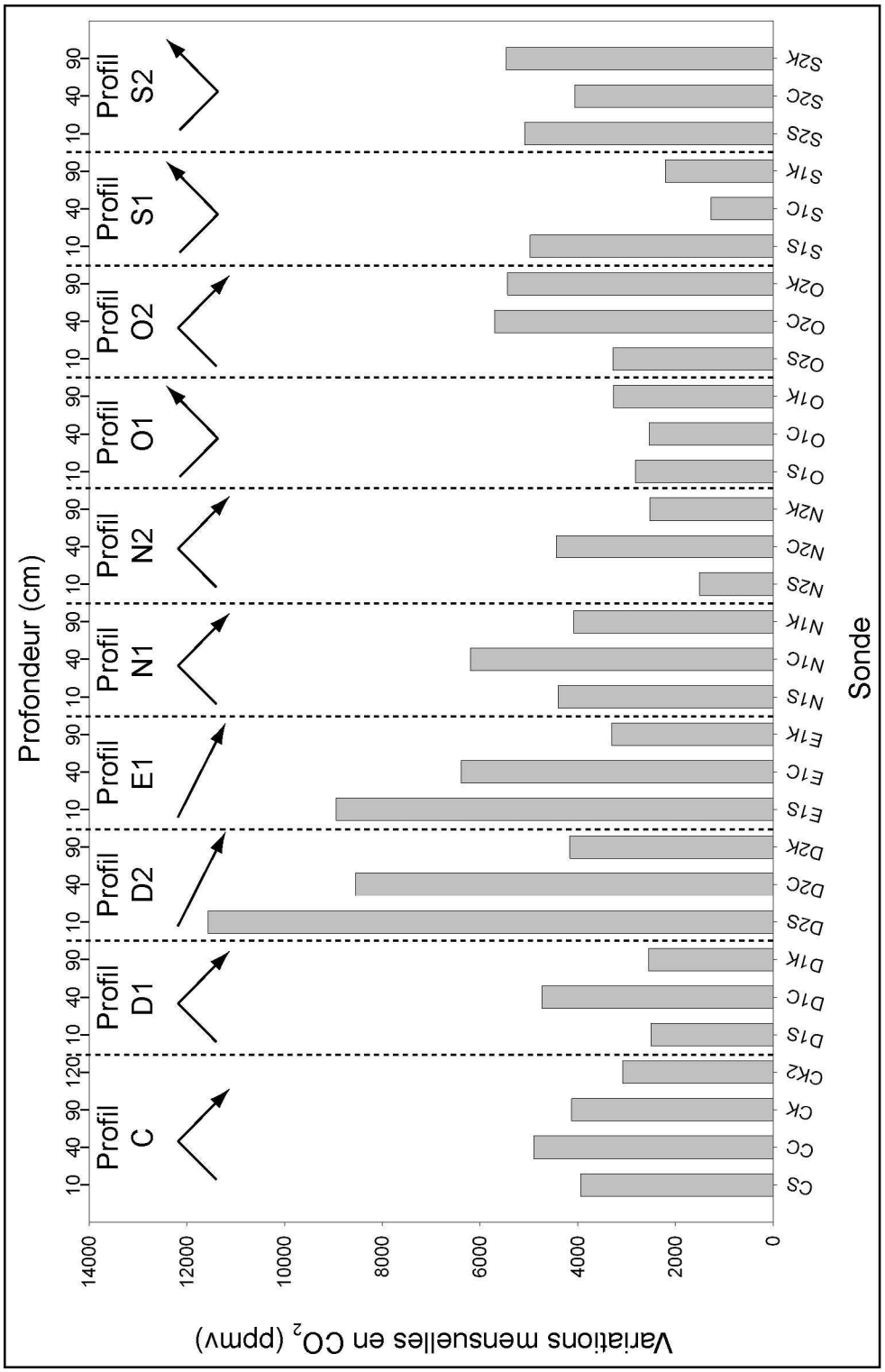

Figure 5.33 : Variations mensuelles des concentrations en CO_2. Les couches S, C et K sont situées à 10, 40 et 90 cm de profondeur, respectivement. Trois types de comportement peuvent être distingués : un type décroissant, un type "cloche" et un type "cloche inversée".

5.4.3.2 Analyse des corrélations de concentration en CO_2 entre les sondes à gaz

Comme les concentrations en CO_2 mesurées sur différentes sondes semblent parfois suivre la même évolution (figures 5.12, 5.17 et 5.19), des relations entre les différentes sondes à gaz situées au dessus de la couche d'argile ont été recherchées. Les moyennes journalières des concentrations en CO_2 de l'ensemble des sondes de surface ont été mises sous forme de graphique les unes par rapport aux autres puis observées. Certains des graphiques construits montrent que des relations existent entre plusieurs sondes. En effet, des relations linéaires ou logarithmiques semblent se dégager pour plusieurs couples de sondes. Par exemple, les concentrations mesurées au niveau de la sonde CC présentent une corrélation linéaire avec les concentrations mesurées en E1C, O1C et S1C dont les coefficients de détermination (R^2) sont de 0.89, 0.87 et 0.97, respectivement. Une corrélation logarithmique est également observée avec la sonde E1C (R^2=0.92). Les corrélations, dont le coefficient de détermination est supérieur à 0.85, des concentrations en CO_2 des différentes sondes sont présentées dans le tableau 5.3. La majorité des relations existantes sont de type linéaire avec des coefficients de détermination compris entre 0.85 (seuil arbitraire) et 0.97. Ces groupes de sondes appartiennent le plus souvent à la même couche (7 cas sur 9 : classes A, B, D, F, G, H et I du tableau 5.3), au même profil (2 cas sur 9 : classes C et E du tableau 5.3) et/ou présentent une proximité géographique (4 cas sur 9 : classes A, B, C et I du tableau 5.3). Ces relations montrent que les concentrations en CO_2 pour ces différents points de mesure varient en même temps à une échelle journalière. Ces relations pourraient permettre d'estimer les concentrations en CO_2 pour certaines sondes dont les concentrations ont dépassé la valeur limite maximum des appareils de mesure. Elles pourraient également, dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface, permettre d'identifier des comportements "anormaux" et ainsi signaler la présence d'une fuite de CO_2. Cependant, il faudrait que ces relations soient valables pour des sondes situées à une plus grande profondeur afin d'identifier la fuite de CO_2 le plus tôt possible.

Tableau 5.3 : Corrélations entre les moyennes journalières des concentrations en CO_2 pour l'ensemble des sondes de surface. Les coefficients a et b sont les coefficients des régressions (linéaire ou logarithmique de base e) de la forme y=ax+b ou y = a ln(x)+ b

Classe	Sonde	Sonde corrélée	type de corrélation	a	b	R^2
A	CC	E1C	lin	0.6918	3 858.9	0.89
			log	6 899.1	−52 123	0.92
		O1C	lin	2.0867	−2 032.4	0.87
		S1C	lin	5.3478	−2 111.8	0.97
B	CS	E1S	lin	0.2966	876.24	0.89
			log	1 786.9	−12 202	0.86
		S1S	lin	1.0016	−704.95	0.97
		S2S	lin	0.8625	−56.221	0.93
C	E1C	E1S	log	4 560.8	−28 030	0.89
		N1C	lin	1.0699	−1 968.2	0.94
		N1S	lin	1.3591	−7 988.5	0.85
		S1C	lin	6.9431	−6 701	0.88
D	E1S	O2S	lin	4.3185	−4 294.1	0.90
		S1S	lin	3.0274	−4 100	0.87
		S2S	lin	2.7196	−2 514.2	0.91
E	N1C	N1S	lin	1.2977	−5 995.7	0.94
F	O1C	S1C	lin	2.2506	727.08	0.86
			log	5 280.5	−34 809	0.87
G	O1S	S2S	lin	0.5684	−231.85	0.88
			log	3 162.2	24 217	0.86
H	O2S	S1S	lin	0.6659	168.79	0.87
			log	2 325	−16 207	0.86
		S2S	lin	0.5829	568.51	0.87
			log	1 989.5	−13 305	0.88
I	S1S	S2S	lin	0.8447	702.69	0.93

5.4.3.3 Analyse croisée avec les paramètres climatiques

La figure 5.34 présente l'évolution temporelle des teneurs en eau relevées par les sondes TDR à 10 et 35 cm de profondeur (surface et contact) dans la zone vadose ainsi que celle des concentrations en CO_2 des sondes les plus proches de ces sondes TDR, à savoir N1S et N1C. Bien qu'aucune relation mathématique évidente ne se dégage entre les concentrations en CO_2 et la teneur en eau ou la température dans la zone vadose, à une échelle journalière, hebdomadaire ou mensuelle, il semble sur cette figure qu'une relation existe bien entre les concentrations en CO_2 et la teneur en eau. En effet, les concentrations en CO_2 augmentent lorsque la teneur en eau dans le sol augmente et inversement. Ces évolutions de concentration en CO_2 en fonction de la teneur en eau sont directement liées au fait que l'activité microbienne est fortement influencée par la teneur en eau et que celle-ci est maximum pour des saturations en eau comprises entre 50 et 60 % environ (Doran *et al.*, 1988; Linn et Doran, 1984; Skopp *et al.*, 1990). Plusieurs formules, plus ou moins complexes, reliant la production de CO_2 en fonction de la teneur en eau (et d'autres paramètres tels que la température, précipitations, texture du sol...) sont d'ailleurs proposées dans la littérature (Davidson *et al.*, 2000). Ces formules sont majoritairement en fonction de la teneur en eau et de la température. Une perspective de ce travail de caractérisation serait d'observer si ces relations sont valables dans le cas présent, comparer les différents résultats obtenus avec les valeurs mesurées et discuter des différences ou points communs trouvés entre les valeurs simulées et celles mesurées par le système d'acquisition. Ces observations mettent en avant le fait que l'activité biologique est liée à la teneur en eau.

La figure 5.35 présente l'évolution temporelle des températures relevées à 10 et 35 cm de profondeur dans la zone vadose ainsi que celle des concentrations en CO_2 mesurées au niveau des sondes les plus proches, N1S et N1C. Aucune relation mathématique évidente ne se dégage entre les concentrations en CO_2 et la température. Ces deux paramètres peuvent évoluer dans le même sens où en sens inverse. Par exemple, les concentrations en CO_2 peuvent augmenter (ou diminuer) lorsque la température augmente (ou diminue), mais elles diminuent aussi lorsque la température augmente et inversement. Ces phénomènes sont observés quelle que soit la gamme de température et quelle que soit la période de l'année. Sur la figure 5.35, les périodes où la température et les concentrations en CO_2 évoluent dans le même sens sont indiquées en bleu. Les périodes où la température et les concentrations en CO_2 évoluent en sens opposé sont indiquées en jaune. Il semble donc que l'activité biologique soit liée à la température, même si la relation peut être parfois complexe.

La figure 5.36 présente l'évolution temporelle des concentrations en CO_2 des sondes N1S et N1C ainsi que celle des pressions relevées par la station météorologique. Aucune relation directe n'est mise en évidence par cette figure, indiquant qu'il n'y a a priori pas de corrélation entre ces deux paramètres.

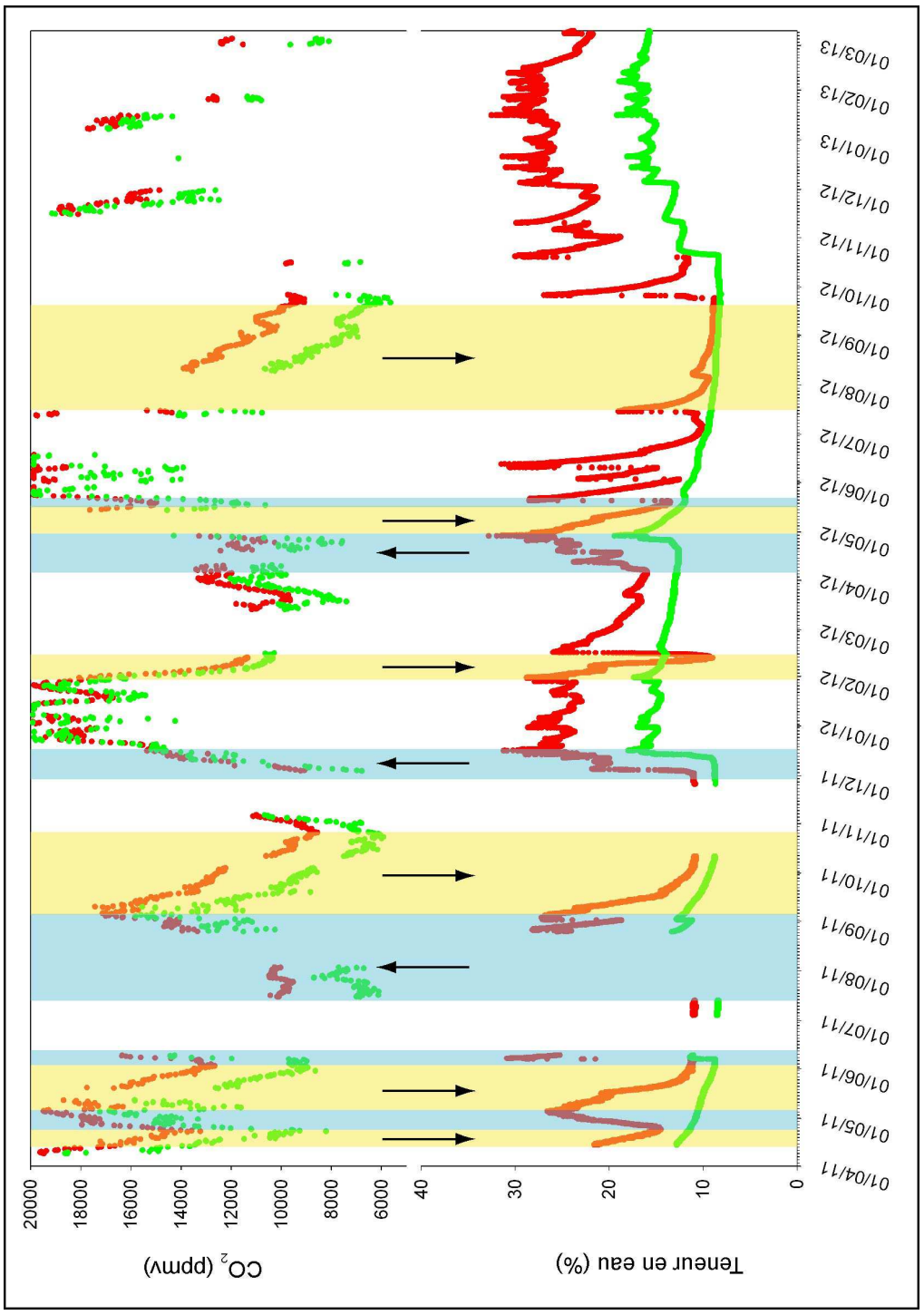

Figure 5.34 : Évolution temporelle de la teneur en eau à 10 et 35 cm de profondeur (surface et contact, en rouge et vert, respectivement) et des concentrations en CO_2 des sondes N1S et N1C (à 10 et 40 cm de profondeur, en rouge et vert, respectivement). Les périodes en bleu indiquent une augmentation des teneurs en eau et une augmentation des concentrations en CO_2 tandis que les périodes en jaune indiquent des baisses de la teneur en eau et une baisse des concentrations en CO_2.

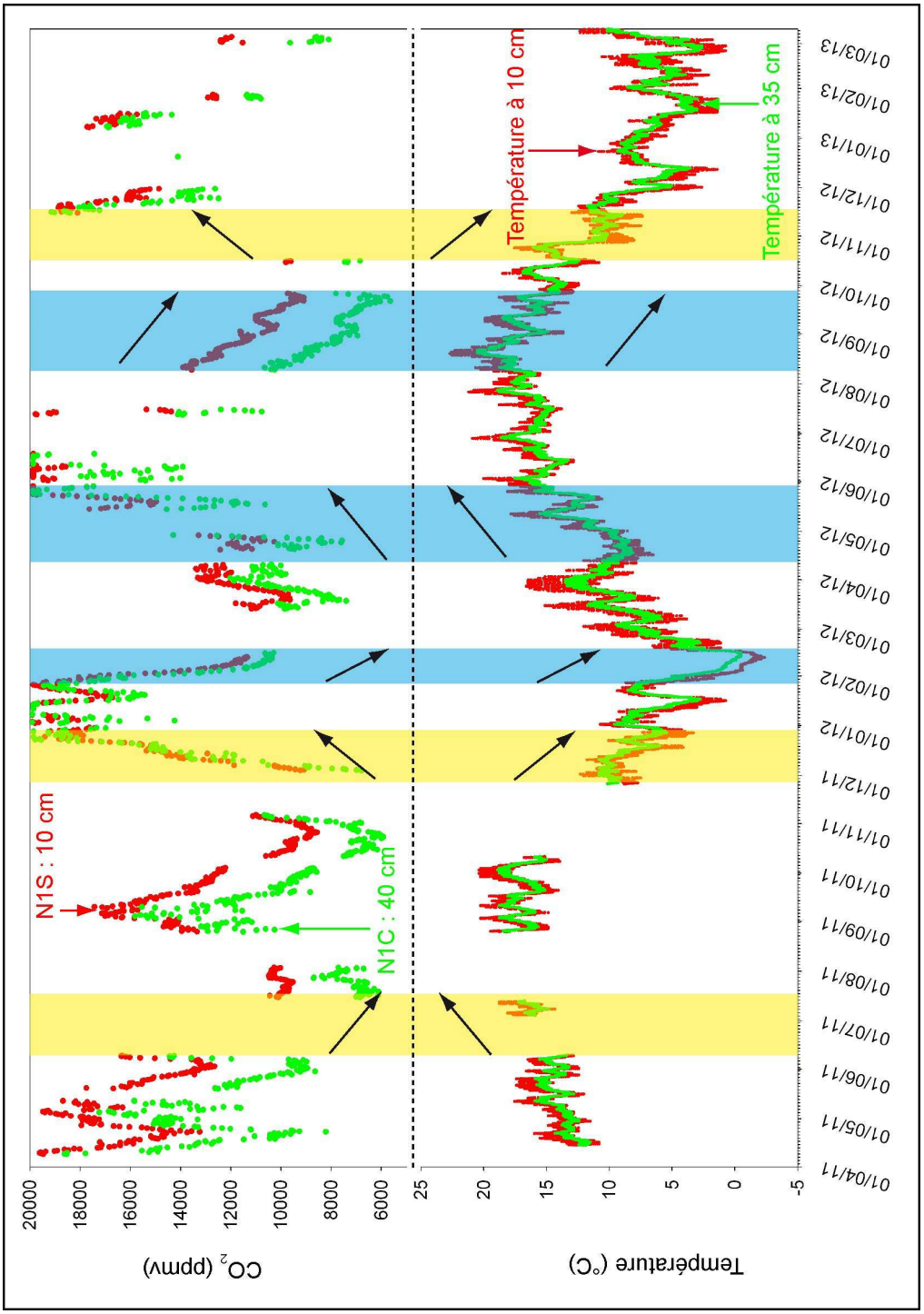

Figure 5.35 : Évolution temporelle de la température à 10 et 35 cm de profondeur (surface et contact, en rouge et vert, respectivement) et des concentrations en CO_2 des sondes N1S et N1C (à 10 et 40 cm de profondeur, en rouge et vert, respectivement).

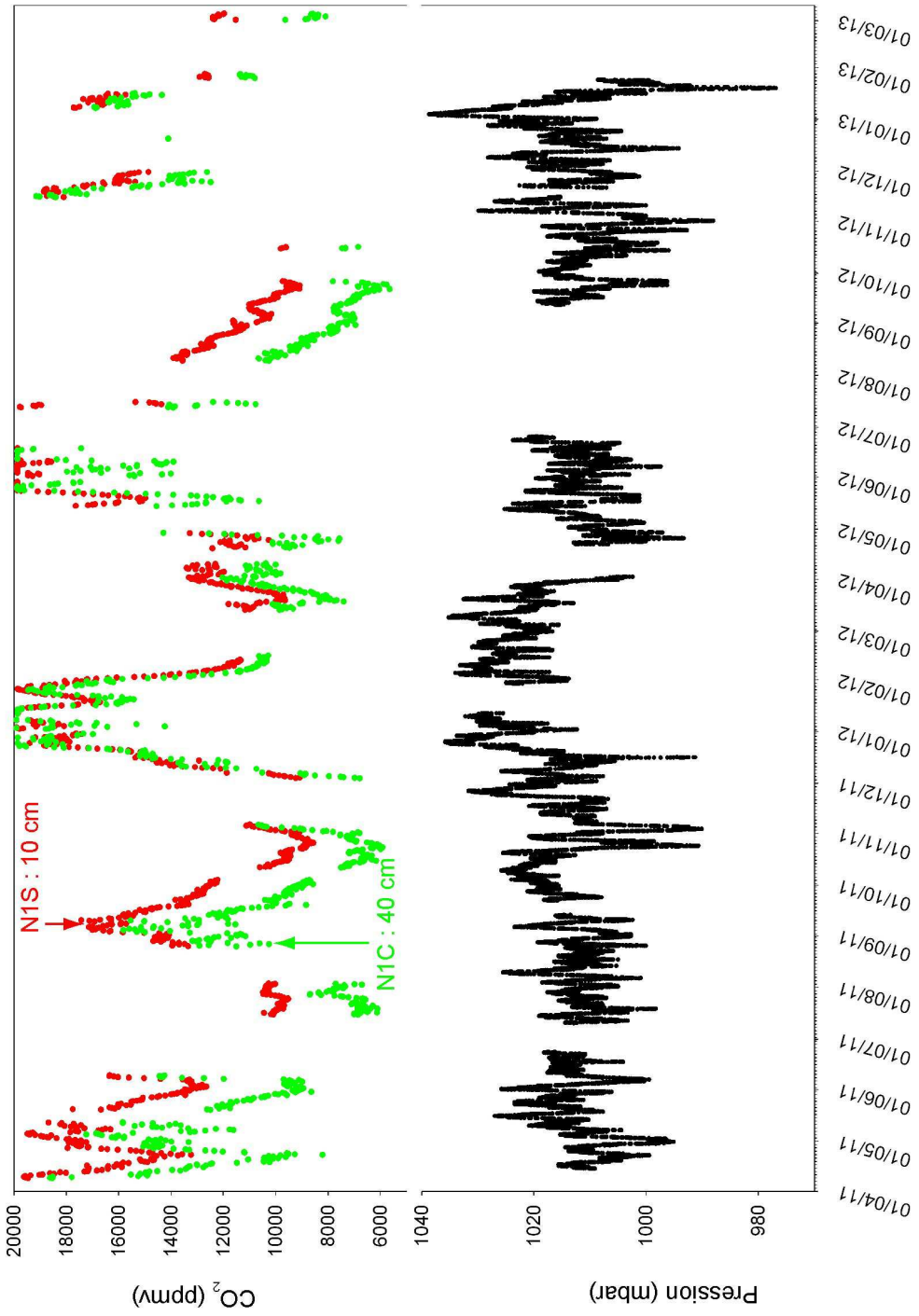

Figure 5.36 : Évolution temporelle de la pression atmosphérique relevée par la station météorologique et des concentrations en CO_2 des sondes N1S et N1C (à 10 et 40 cm de profondeur, en rouge et vert, respectivement).

Les concentrations de CO_2 mesurées dans les premiers mètres de la zone vadose présentent une grande variation spatiale et temporelle. La présence de concentrations parfois supérieures à 2 %, ce qui représente plus de 50 fois la concentration atmosphérique, indique que le CO_2 est produit dans cette partie de la zone vadose (Hendry *et al.*, 1999). Cependant, de fortes concentrations en CO_2 peuvent être le résultat d'une forte production et/ou d'une faible diffusion (Davidson et Trumbore, 1995).

La variabilité des concentrations en CO_2 dans la zone supérieure de la zone vadose est donc induite par la production biogénique de CO_2 ainsi que par son transport. La production de CO_2 est principalement liée à l'activité des organismes du sol et leur distribution n'étant pas uniforme, ceci explique les grandes variations spatiales existantes. En effet, la distribution et la nature de l'activité microbienne dans la zone vadose varie avec la profondeur et ces variations peuvent être liées à des modifications physico-chimiques le long du profil. Elle est généralement localisée dans les parties supérieures du sol et décroit rapidement avec la profondeur (Holden et Fierer, 2005).

D'après l'étude de Fierer *et al.* (2003), environ 35 % de la biomasse microbienne se trouve dans les 25 premiers centimètres du sol. D'après Blume *et al.* (2002) cette quantité de biomasse est à peu près constante dans le temps mais son activité varie en fonction des saisons. Les facteurs ayant une influence sur l'activité microbienne dans la zone vadose sont ceux affectant l'activité microbienne en général : disponibilité en eau, carbone, énergie, accepteur final d'électron (conditions redox), nutriments et d'autres facteurs environnementaux comme le pH et la température (Holden et Fierer, 2005). En effet, la température du sol est un facteur important dans le contrôle de la respiration des écosystèmes à une échelle temporelle journalière (Russell et Wild, 1988; Smith *et al.*, 2003). De plus, les organismes à respiration autotrophe et hétérotrophe ne réagissent pas de la même façon aux variations de paramètres environnementaux (Buchmann, 2000).

Une fois produit, le transport par diffusion du CO_2 dépend du gradient de concentration et du coefficient de diffusion du CO_2 dans le milieu (Daly *et al.*, 2009; Jassal *et al.*, 2005). Une partie de ce transport se fait vers l'atmosphère et l'autre vers les parties plus profondes de la ZNS carbonatée (Loisy *et al.*, 2013). Le coefficient de diffusion du CO_2 dans le milieu poreux est dépendant, entre autres, de la porosité et de la teneur en eau du milieu (Elberling, 2003; Jassal *et al.*, 2005).

5.4.4 Caractérisation de l'évolution des concentrations en CO_2 autour de la cavité

Le système automatisé a également permis de suivre l'évolution des concentrations en CO_2 pour les sondes situées sous la lentille d'argile, autour et dans les parois de la cavité expérimentale (A, CE, CO, CT, LH, LMH, LMB, LB et LE), pendant environ 8 mois (de avril 2011 à début décembre 2011), avant le début de l'expérience de fuite de CO_2 et traceurs associés décrite dans le chapitre 6.3. L'objectif premier de l'établissement de ces chroniques est de mettre en place une ligne de base vis à vis des variations de concentrations en CO_2 autour de la cavité expérimentale dans le but de discriminer ces variations naturelles des variations induites par les expériences de fuites.

Les chroniques d'évolution des concentrations en CO_2 de ces sondes sont présentées sur la figure 5.37. Une analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 mesurées sur chaque sonde située autour de la cavité expérimentale a été réalisée. Elle est présentée dans le tableau 5.4. Les concentrations en CO_2 au niveau de ces sondes évoluent entre 338 et 594 ppmv, avec une moyenne autour de 500 ppmv, ce qui est légèrement au dessus de la concentration moyenne de l'atmosphère de la carrière (447 ppmv), elle même légèrement supérieure à la concentration moyenne de l'atmosphère en surface ($\approx$ 390 ppmv).

Les variations de concentration en CO_2 des sondes situées à proximité de la cavité expérimentale ainsi que de l'atmosphère de la carrière (prélevée à quelques mètres de la cavité) semblent suivre les mêmes tendances (Loisy *et al.*, 2013). Ces sondes présentent des variations de concentration en CO_2 très faibles en comparaison de celles observées sur les sondes de surface (variance inférieure à 2 600 $ppmv^2$). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a, à priori, pas (ou très peu) d'activité biologique dans le massif carbonaté, à cette profondeur.

Les valeurs des concentrations en CO_2 relevées dans l'atmosphère de la carrière ainsi que dans le massif carbonaté à proximité de la cavité expérimentale sont très différentes de valeurs relevées par plusieurs études réalisées dans des carrières ou dans des grottes. En effet, Perrier et Richon (2010) ont mesurées des concentrations en CO_2 comprises entre 0.2 et 1 % dans une carrière de calcaire à Vincennes (France), tout comme Baldini *et al.* (2008) dans une grotte de calcaire en Irlande et l'étude de Benavente *et al.* (2010) relève des concentrations allant jusqu'à 6 %. Cependant, pour les études de Perrier et Richon (2010) et Baldini *et al.* (2008), les relevés ont été réalisés dans des endroits plus reculés dans la carrière (400 m de l'entrée de la carrière pour Baldini *et al.* (2008) et au moins 80 m de l'accès communiquant avec la surface pour Perrier et Richon (2010)) et à des profondeurs plus importantes pour l'étude de Perrier et Richon (2010) (18 m) par rapport aux relevés effectués en dessous du Clos Fourtet. En effet, la présence d'un puits communiquant avec la surface à 2 m des installations et à une dizaine de mètres de la cavité expérimentale peuvent expliquer les différences de concen-

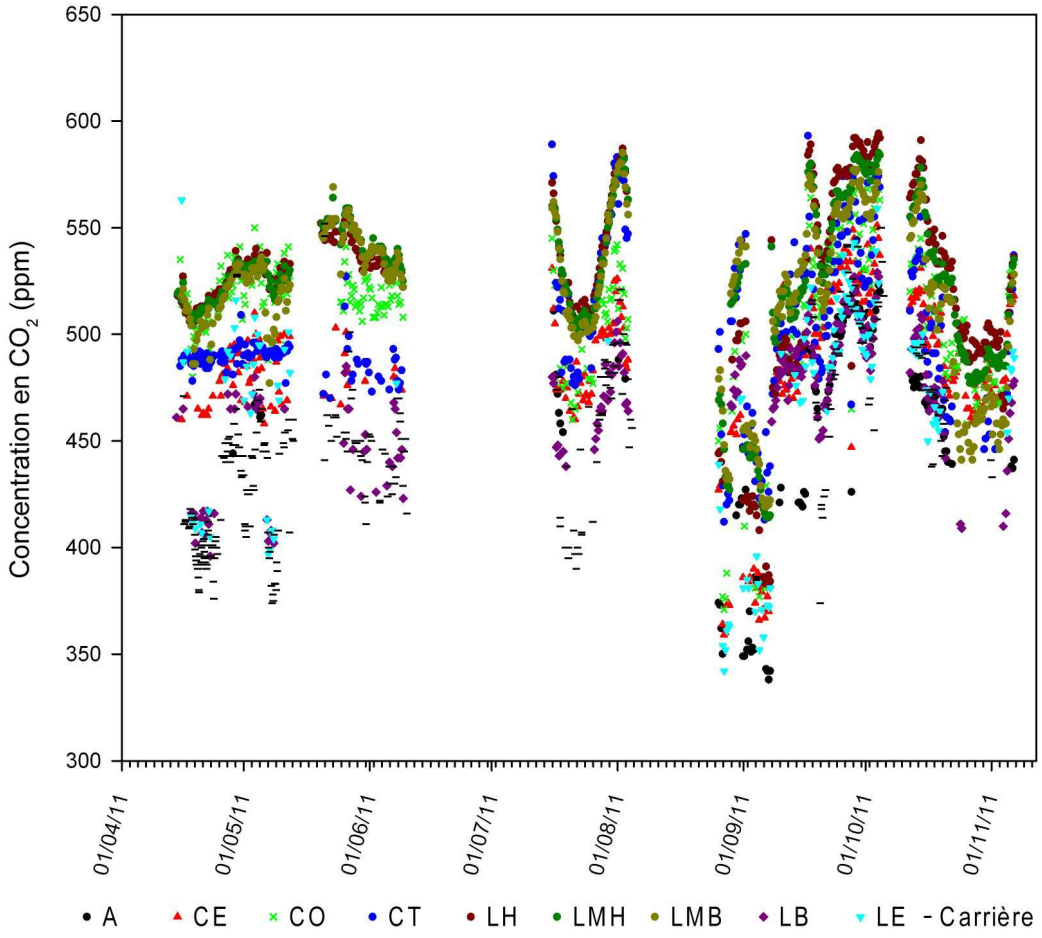

Figure 5.37 : Évolution des concentrations en CO_2 autour de la cavité expérimentale.

Tableau 5.4 : Analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 mesurées sur les sondes situées autour de la cavité expérimentale

Sonde	Nombre d'observation	Minimum (ppmv)	Maximum (ppmv)	Moyenne (ppmv)	Variance $(ppmv)^2$	Écart-type (ppmv)
A	126	338	523	456	2 514	50
CE	289	359	551	484	1 465	38
CO	343	371	570	508	1 151	34
CT	314	412	593	503	1 272	36
LH	384	383	594	526	1 546	39
LMH	396	414	585	525	1 256	35
LMB	382	419	585	518	1 401	37
LB	216	396	529	471	887	30
LE	134	342	563	467	2 597	51
Atmosphère carrière	312	374	552	447	1 651	41

trations en CO_2 mesurées. Bien que cet accès soit bouché par un regard d'égout, il est peu probable que celui-ci soit complètement étanche. Par ailleurs, la carrière de Saint-Émilion possède de nombreux accès vers l'extérieur. Il est possible que le renouvellement de l'air soit plus important dans cette carrière que dans celles des études de Perrier et Richon (2010) et Baldini *et al.* (2008). L'étude de Benavente *et al.* (2010) montre que des valeurs beaucoup plus faibles (quelques milliers de ppmv) sont relevées dans l'atmosphère de la grotte située à proximité des forages où ont été réalisées les mesures de concentration en CO_2. Les auteurs de cette étude expliquent cette différence par les phénomènes de ventilation ayant lieu au niveau de la grotte. En effet, l'étude de Loisy et Cerepi (2012) montre que les différences de température entre l'intérieur et l'extérieur d'une carrière induisent des mouvements convectifs des masses d'air, créant une ventilation de la carrière.

Les valeurs très proches de la concentration moyenne atmosphérique peuvent être expliquées par le fait que les sondes sont situées sur les extrémités du massif, au contact avec l'atmosphère bien qu'un peu isolées par une couche de peinture imperméable. Il est probable que les concentrations au cœur du massif soient différentes de celles mesurées aux extrémités de ce massif carbonaté, comme dans l'étude de Benavente *et al.* (2010). Par ailleurs, la purge du système étant faite avec de l'air de la carrière, il est possible que les sondes à gaz situées dans le massif carbonaté à proximité de la cavité expérimentale aient été contaminées par cette purge puisque une fois analysé, le gaz est réinjecté dans ces sondes en incluant le volume mort du système de mesure.

5.4.5 Analyse des flux de CO_2 à la surface du sol

- Principe

Afin de suivre l'évolution des flux de CO_2 en surface, entre la zone vadose et l'atmosphère, une chambre à flux de CO_2 (LI-8100-103 *Survey Chamber*, LI-COR® Biosciences, États-unis) a été mise en place en surface, au niveau de la Tonnellerie Demptos située à environ 150 m du site expérimentale du clos Fourtet (figure 3.1). Cette chambre à flux est montée sur un collier de 20 cm de diamètre s'enfonçant de 7.5 cm dans le sol. Elle effectue une mesure toutes les demi-heure. Un schéma de fonctionnement de cette chambre à flux de CO_2 est présenté sur la figure 5.38. La détermination des flux de CO_2 se fait suivant la formule (Manuel d'utilisation LI-8100, 2007) :

$$F_c = \frac{10VP_0\left(1-\frac{W_0}{1000}\right)}{RS\left(T_0+273.15\right)}\frac{\partial C'}{\partial t} \tag{5.5}$$

avec :

F_c le flux de CO_2 du sol vers l'atmosphère (μmol m^{-2} s^{-1}),

V le volume de la chambre (cm^3),

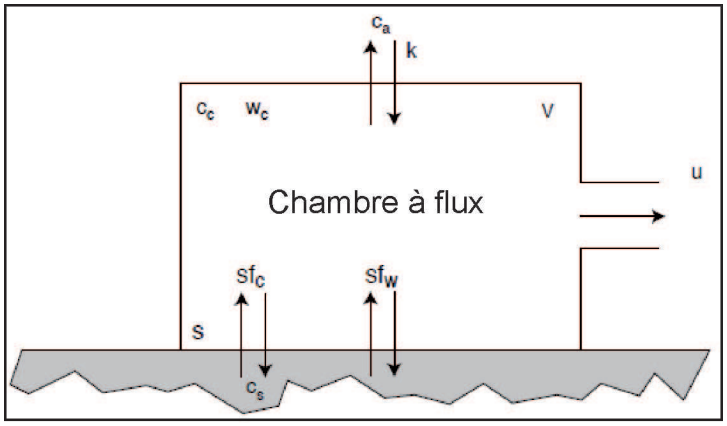

Figure 5.38 : Schéma de fonctionnement de la chambre à flux de CO_2. La chambre possède un volume V (m^3) et une surface S (m^2) en contact avec le sol (Manuel d'utilisation LI-8100, 2007). La chambre calcule les flux de CO_2 F_c (mol m^2 s^{-1}) ainsi que les flux d'évaporation de l'eau F_w (mol m^2 s^{-1}) à partir de la fraction molaire de CO_2 dans l'air (C_a), dans la chambre (c_c) et dans le sol (c_s). La constante de vitesse k (s^{-1}) caractérise les fuites (s'il y en a) liée à la diffusion du CO_2 entre la chambre et l'air extérieur.

P_0 la pression initiale (kPa),

S la surface du sol (cm^2),

T_0 la température initiale de l'air (°C),

R la constante des gaz parfaits,

$\frac{\partial C'}{\partial t}$ la vitesse initiale du changement de fraction molaire de CO_2 (µmol mol^{-1} s^{-1}).

- Résultats

Des chroniques de flux de CO_2 ont été réalisées entre mars 2010 et juin 2013 (figure 5.1). L'analyse descriptive des flux de CO_2 est présentée dans le tableau 5.5. Cette analyse montre que les flux de CO_2 sont compris entre -81.3 et 21.8 µmol m^{-2} s^{-1}, avec une moyenne d'environ 0.8 µmol m^{-2} s^{-1} et un écart-type de 3.0 µmol m^{-2} s^{-1}. Les minimums et maximums, ainsi que la moyenne complétée par l'écart type des mesures de flux de CO_2 à la surface du site de la Tonnellerie Demptos, montrent que la zone vadose carbonatée a été à la fois une source et un puits de CO_2 au cours de la période d'étude. Afin de déterminer l'amplitude des variations et d'essayer d'extraire des cyclicités, plusieurs analyses ont été réalisées à partir des différentes mesures obtenues sur la période d'acquisition, en faisant varier principalement l'échelle temporelle. Ces analyses sont présentées dans les paragraphes suivants.

Tableau 5.5 : Analyse statistique descriptive des flux de CO_2 (μmol m^{-2} s^{-1})

Mesure	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
Flux de CO_2	20 428	−81.3	21.8	0.81	8.8	3.0

Les cycles journaliers ont été analysés dans un premier temps à partir de l'ensemble des mesures. L'objectif est d'essayer de décrire une évolution moyenne journalière des flux de CO_2. Une moyenne horaire a été calculée pour l'ensemble de la période d'acquisition des données, années et mois confondus. Les résultats de cette analyse sont résumés dans le tableau A.22 en annexe A et présentés sur la figure 5.39. Les valeurs des flux de CO_2 moyennés par heure sur l'ensemble de la période d'étude évoluent entre 0.35 et 1.41 μmol m^{-2} s^{-1}. Le minimum est enregistré en fin de matinée, entre 8 et 11 h, tandis que le maximum est observé en fin d'après-midi, entre 18 et 19 h. Ces résultats montrent un cyclicité générale mais ne peuvent en aucun cas être considérés comme une évolution fixée dans le temps. En effet, les écart-types présentés dans le tableau A.22 en annexe A montrent clairement que des variations conséquentes peuvent être observées sur cette variable pour chaque période de la journée. Cependant, en règle générale, les cycles journaliers présenteront ce type de comportement. Afin de décrire plus précisément l'évolution de ces cycles journaliers en fonction des saisons, des comparaisons vont être effectuées pour des mois de la même année se succédant ou pour le même mois mais lors d'années différentes.

Ces cycles journaliers ne sont pas réguliers et évoluent en fonction des mois et des années. Les comparaisons des évolutions journalières en fonction des mois pour la même année sont présentées sur les figures 5.40 à 5.42. Des similitudes et différences de comportement peuvent être identifiés d'un mois à l'autre. Par exemple, les flux journaliers de CO_2 mesurés en 2011 (figure 5.41) montrent que les flux de CO_2 sont globalement positifs, indiquant que la ZNS a globalement été une source de CO_2 à l'exception des mois de juin à septembre où les flux journaliers sont majoritairement négatifs, indiquant que la ZNS a été un puits de CO_2 pendant ces mois. Lors des mois où les flux de CO_2 sont positifs, les valeurs évoluent entre 0.5 et 2.5 μmol m^{-2} s^{-1}, tandis que lors des mois présentant des flux négatifs, ceux-ci évoluent de valeurs comprises entre 1.0 et -6 μmol m^{-2} s^{-1}. Lors de ces mois présentant des valeurs négatives, l'évolution journalière peut être globalement positive avec un pic de valeurs négatives en fin de matinée, début d'après-midi (cf. mois de juin, figure 5.41), ou majoritairement négatifs avec un minimum en fin de matinée (8-13 h) et un maximum en soirée (17-22 h).

Les évolution journalières des flux de CO_2 en 2010, 2012 et 2013 (figures 5.40 et 5.42) sont exclusivement positifs et varient entre 0 et 5 μmol m^{-2} s^{-1} environ.

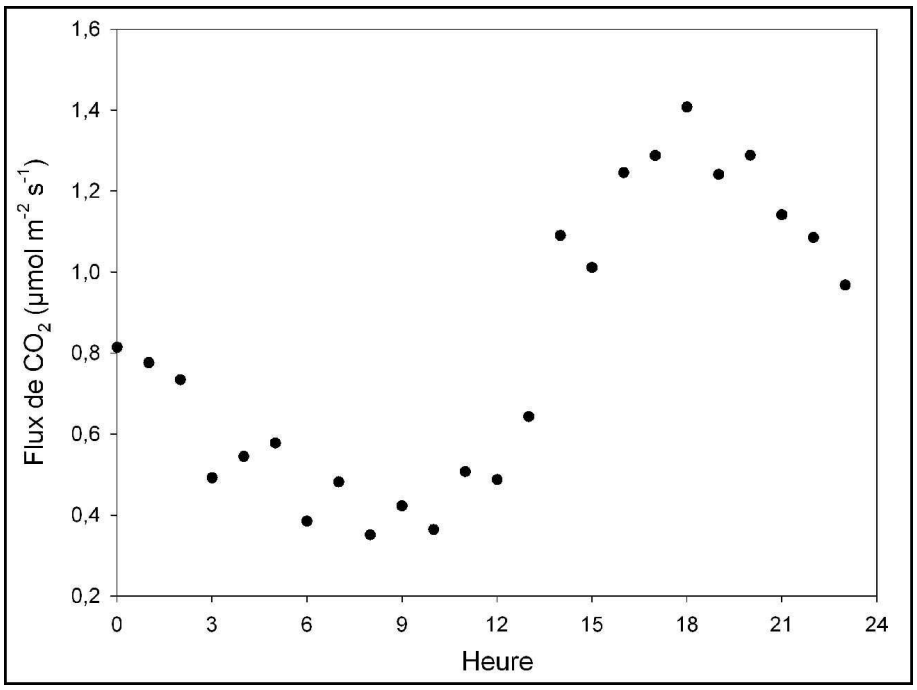

Figure 5.39 : Cycle journalier des flux de CO_2 moyennés par heure sur l'ensemble des acquisitions.

Les cycles journaliers pour ces périodes ci présentent des maximums pendant la journée et des minimums pendant la nuit. Les amplitudes des variations journalières de ces cycles sont plus ou moins accentuées en fonction de la période. Par exemple, l'amplitude des variations journalières des flux de CO_2 au mois de mai (1-3 µmol m^{-2} s^{-1} environ) sont beaucoup plus importantes que celles enregistrées au mois de décembre ou au mois de janvier (< 1 µmol m^{-2} s^{-1}).

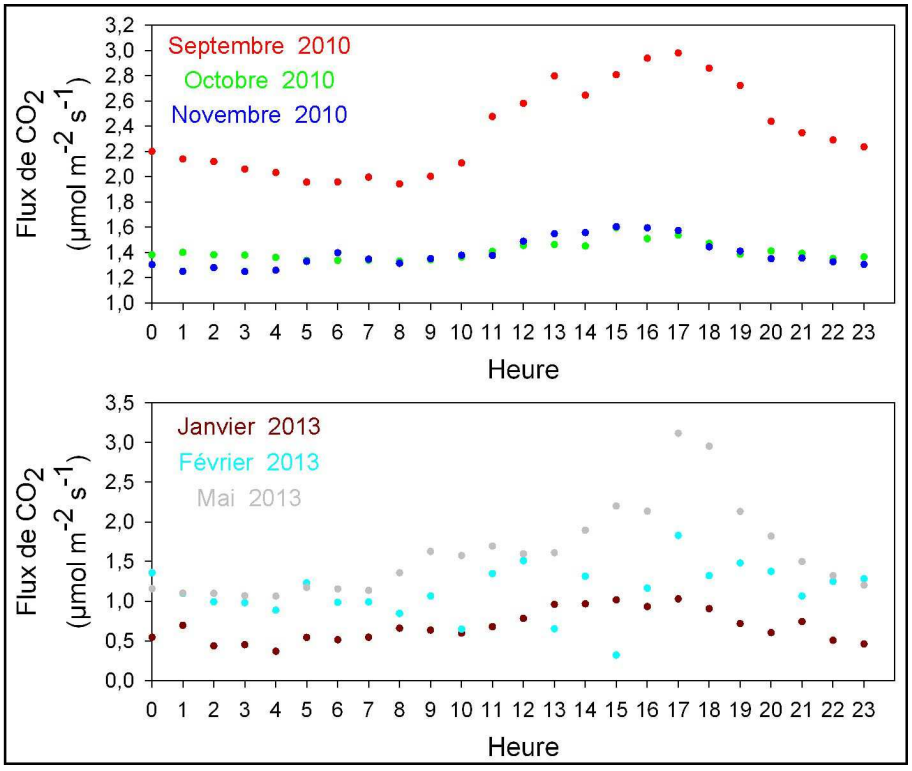

Figure 5.40 : Cycle journalier des flux de CO_2 en fonction des mois pour les années 2010 et 2013.

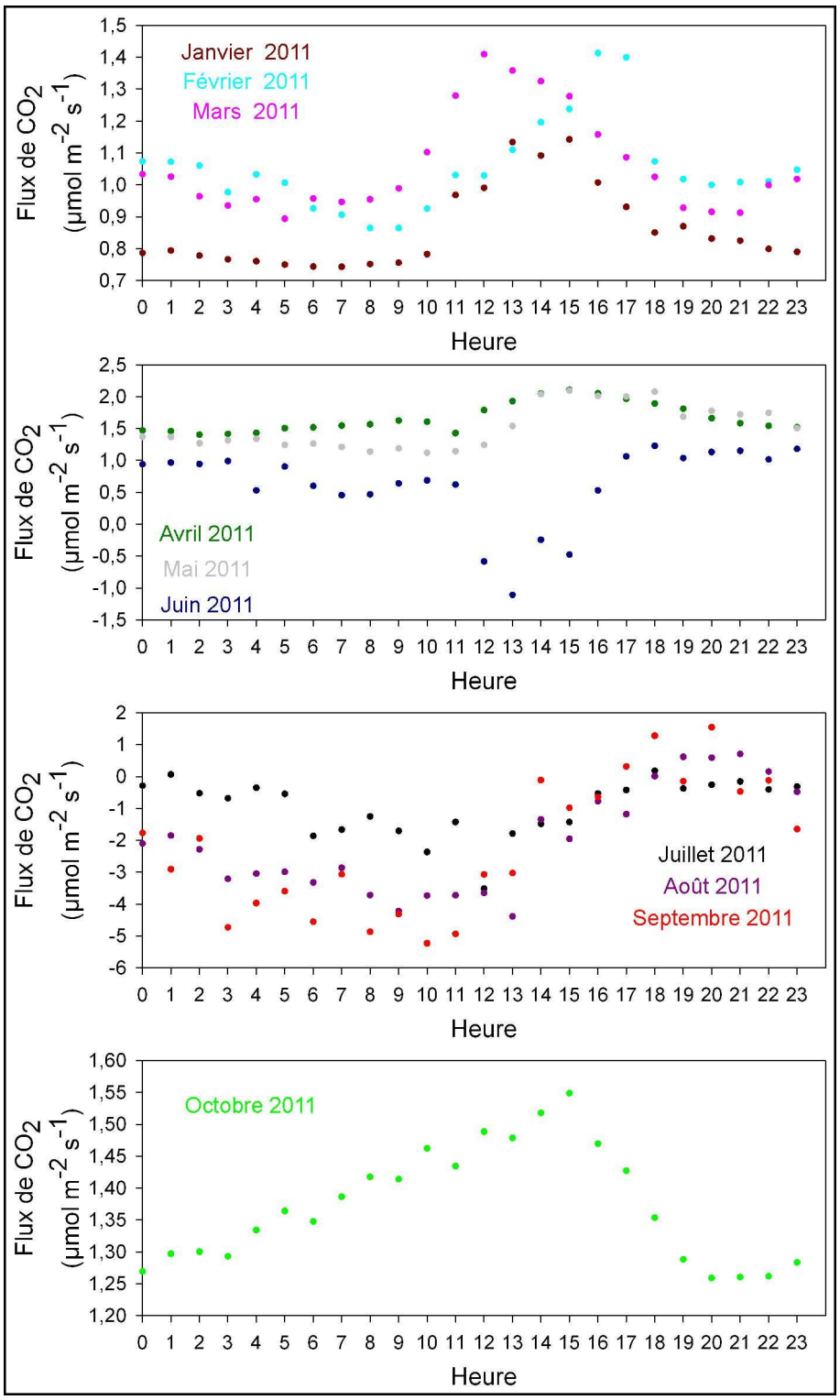

Figure 5.41 : Cycle journalier des flux de CO_2 en fonction des mois pour l'année 2011.

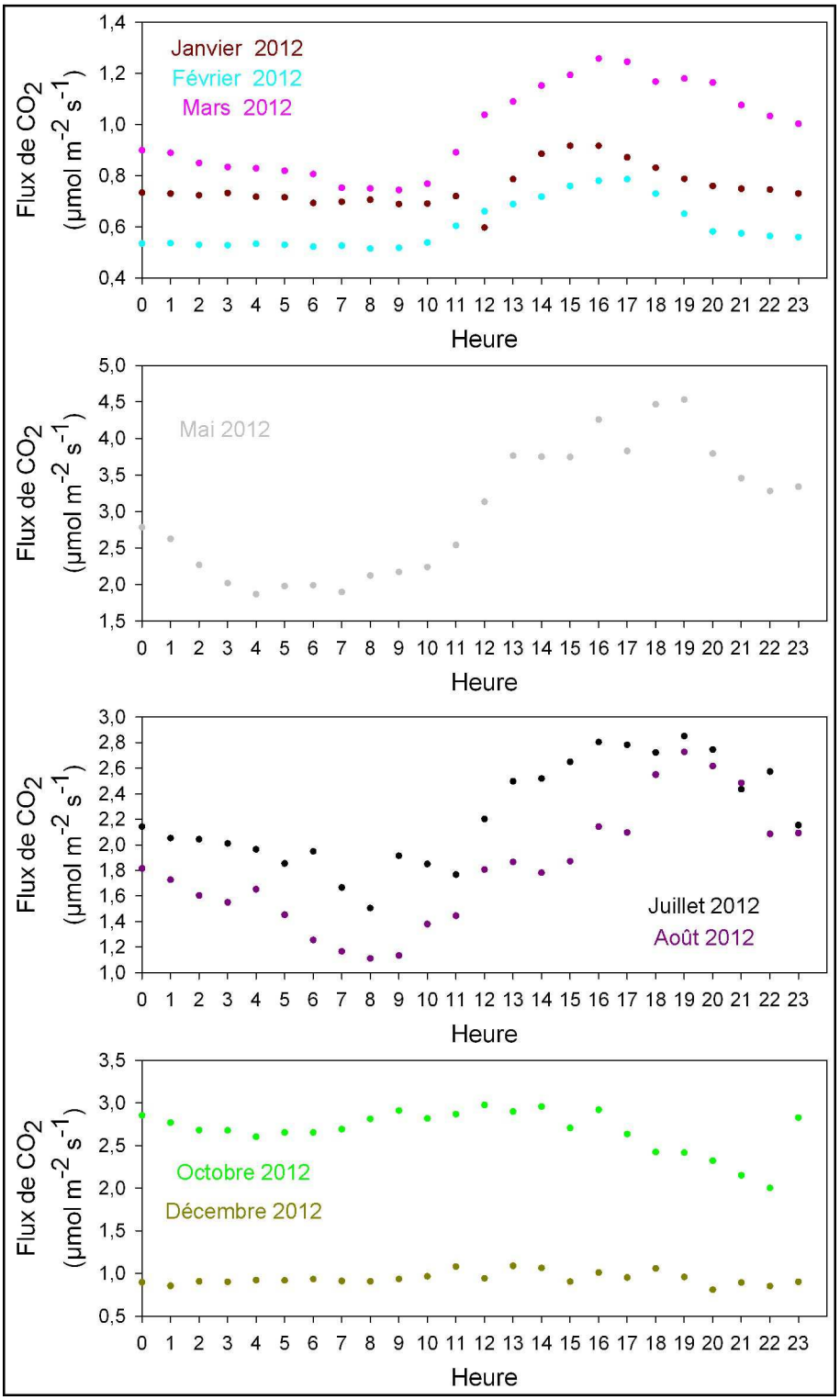

Figure 5.42 : Cycle journalier des flux de CO_2 en fonction des mois pour l'année 2012.

Les figures 5.43 à 5.45 présentent l'évolution des moyennes horaires des flux de CO_2 pour les différents mois et les différentes années de la période d'acquisition. Ces figures comparent les évolutions journalières pour le même mois lors de différentes années de la période d'étude. Pour le même mois, d'une année sur l'autre, les cycles journaliers peuvent présenter des similitudes (extremums enregistrés, période de leur enregistrement) ou être intégralement différents.

Par exemple, les cycles journaliers des flux de CO_2 mesurés au mois de janvier sont du même ordre de grandeur (entre 0.4 et 1.2 µmol m^{-2} s^{-1}), présentent un maximum entre midi et 17 h et un minimum pendant la nuit ou en début de matinée. Les cycles journaliers du mois de février pour les années 2011 et 2012 sont similaires du point de vue de leur cyclicité et présentent un écart au niveau des valeurs de l'ordre de 0.5 µmol m^{-2} s^{-1}. En revanche, le cycle journalier mesuré au mois de février 2013 présente des valeurs plus dispersées ne montrant pas clairement le cycle journalier. La cyclicité journalière observée au mois de mars est assez similaire en 2011 et 2012, bien qu'un léger décalage soit observable, tant au niveau temporel (maximum enregistré 4 h plus tôt en 2011 qu'en 2012) qu'au niveau des valeurs maximales des flux mesurés (1.4 et 1.3 µmol m^{-2} s^{-1} en 2011 et 2012, respectivement).

Les cycles journaliers peuvent être très différents d'une année sur l'autre. Par exemple, les cycles journaliers issues des mesures réalisées en 2011 et 2012 sont très différents pour les mois de juillet et août. En effet, les valeurs présentées montrent que les flux ont été positifs (donc dirigés du sol vers l'atmosphère) lors de ces mois en 2012 tandis qu'ils ont été négatifs en 2011 (donc dirigés de l'atmosphère vers le sol) (figure 5.44).

De la même façon, le cycle journalier issu des mesures du mois de septembre 2010 montre des valeurs exclusivement positives tandis que celui obtenu à partir des valeurs enregistrées en 2011 est presque exclusivement négatif (figure 5.45).

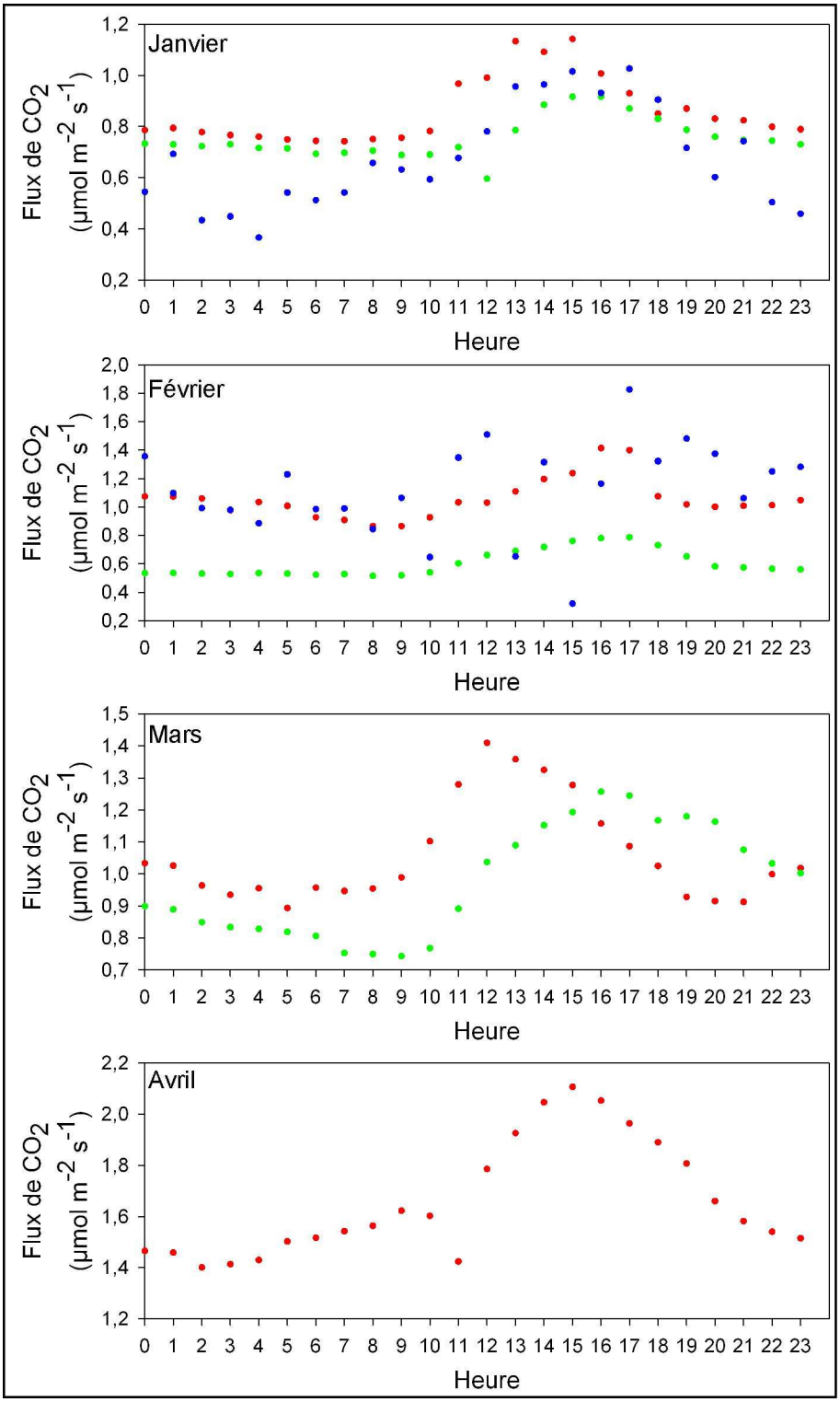

Figure 5.43 : Cycle journalier des flux de CO_2 moyennés par heure pour les mois de janvier à avril. Les mesures de 2010, 2011, 2012 et 2013 sont représentées en gris, rouge, vert et bleu, respectivement.

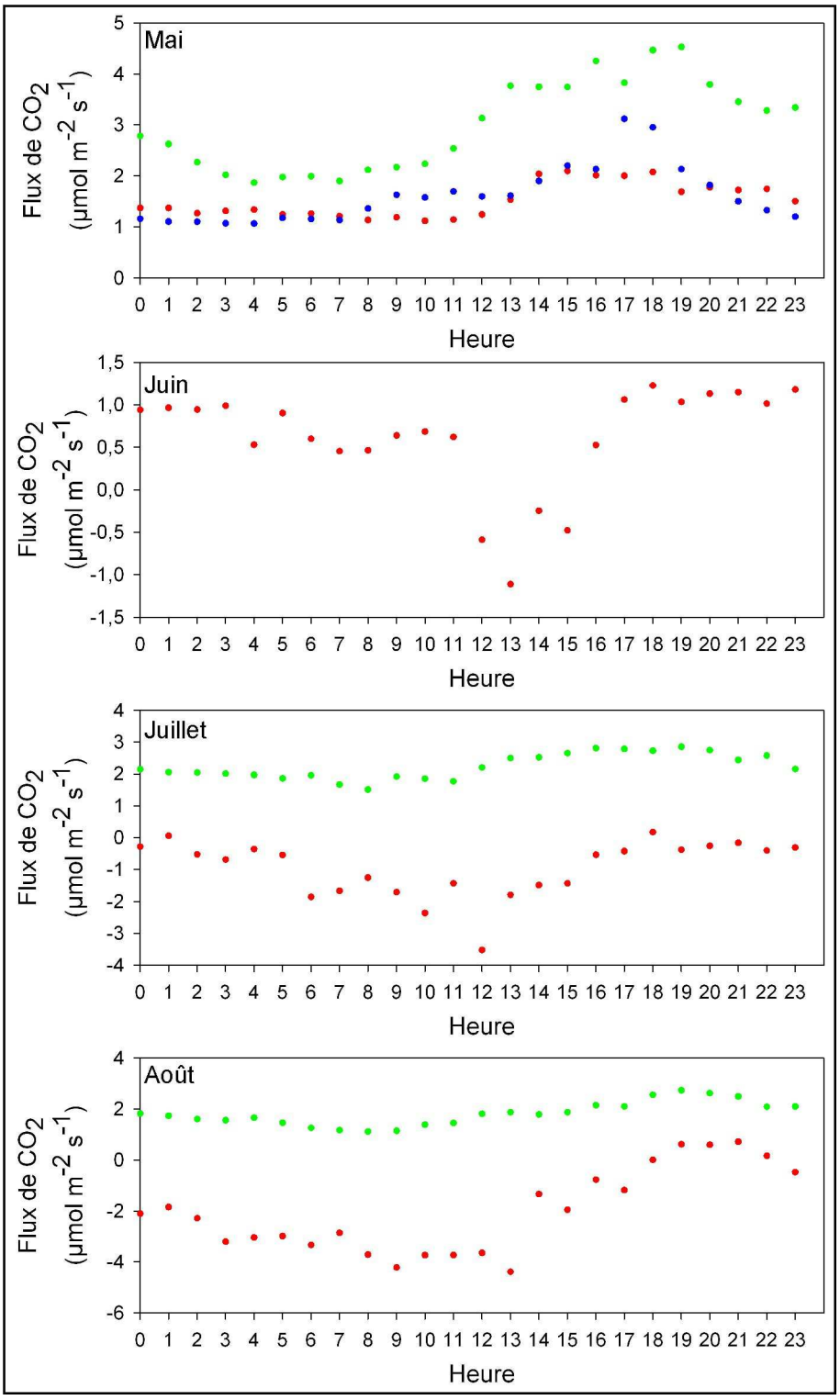

Figure 5.44 : Cycle journalier des flux de CO_2 moyennés par heure pour les mois de mai à août. Les mesures de 2010, 2011, 2012 et 2013 sont représentées en gris, rouge, vert et bleu, respectivement.

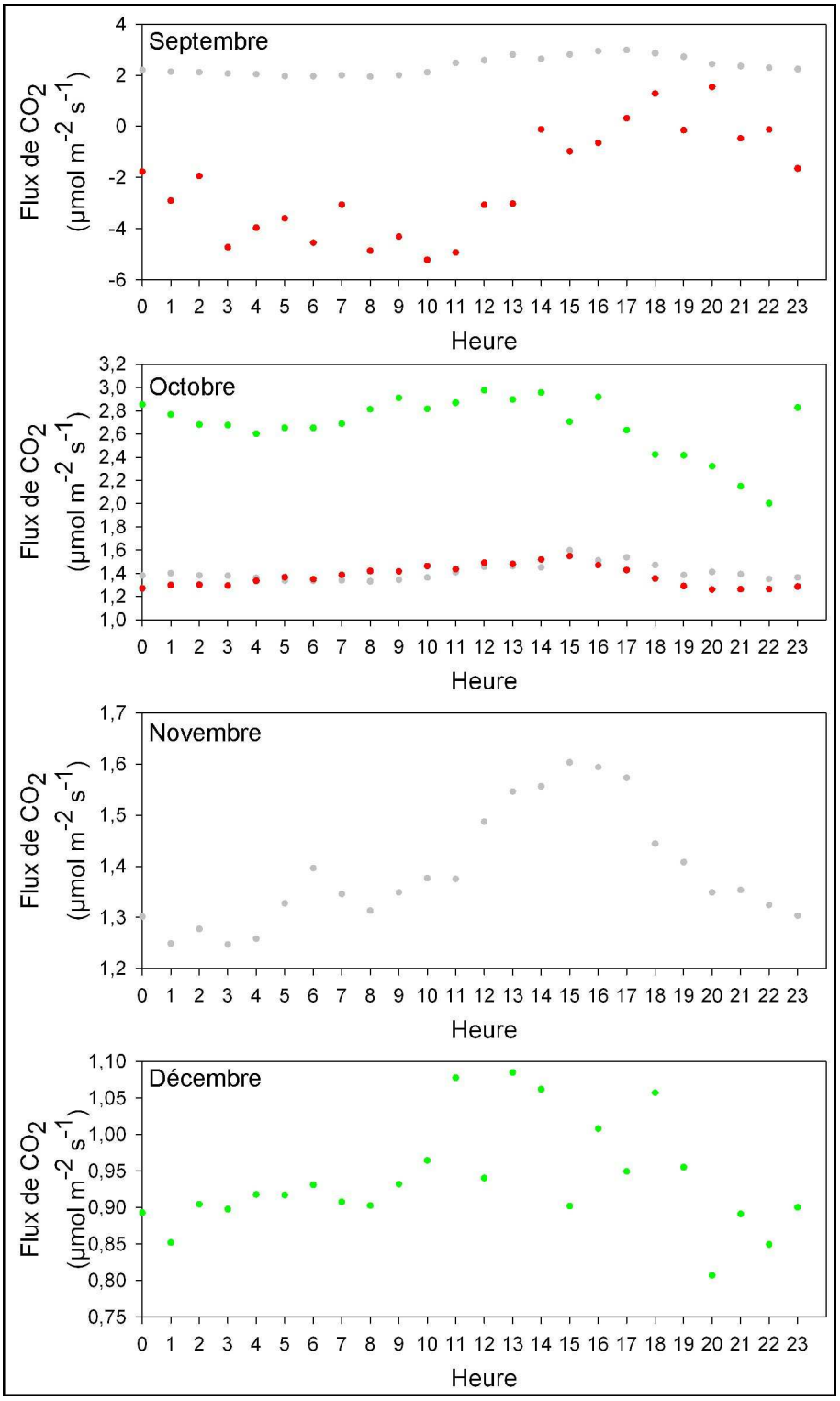

Figure 5.45 : Cycle journalier des flux de CO_2 moyennés par heure pour les mois de septembre à décembre. Les mesures de 2010, 2011, 2012 et 2013 sont représentées en gris, rouge, vert et bleu, respectivement.

Afin de tenter d'expliquer l'origine des différences observées au niveau des cycles journaliers d'un mois à l'autre ou d'une année sur l'autre, des comparaisons de ces cycles journaliers ont été réalisées. Un pas de temps compris entre l'échelle journalière et mensuelle a été choisi pour comparer ces différences de cyclicité en fonction de la saison. Les moyennes horaires ont alors été recalculées pour chaque semaine afin de pouvoir comparer les variations des flux de CO_2 avec les variations des paramètres météorologiques. La limite de cette approche est d'avoir des enregistrements complets pour les différents appareils de mesure sur la même semaine d'une année à l'autre. Ceci à néanmoins été le cas pour plusieurs semaines. Les figures A.6 à A.14 en annexe A présentent l'évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour les mêmes semaines d'années différentes. Pour chaque paramètre, les écarts ont été comparés. Le tableau 5.6 présente sous forme qualitative les résultats de ces observations avec la nomenclature suivante :

$--$: écart très négatif,

$-$: écart négatif,

$=$: écart proche de zéro,

$+$: écart positif,

$++$: écart très positif.

Des tendances générales issues de ce tableau ont été dégagées. Les flux de CO_2 semblent être corrélés de façon négative avec la pression (7 cas sur 9). Ils semblent être corrélés de façon négative avec la température (8 cas sur 9). La vitesse du vent semble être corrélée positivement avec les flux de CO_2 (6 cas sur 9). L'ensoleillement semble être corrélé de façon plutôt positive avec les flux de CO_2, et la pluie de façon plutôt négative. L'hygrométrie ne dégage pas de tendance suffisamment claire pour conclure sur son influence. Ces deux variables sont peut être anti-corrélées.

Tableau 5.6 : Comparaison qualitative des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques. La nomenclature est la suivante : $--$ écart très négatif ; $-$: écart négatif ; $=$: écart proche de zéro ; $+$: écart positif ; $++$: écart très positif.

Semaine	Années	Flux de CO_2	Pression	Température	Hygrométrie	Vitesse du vent	Ensoleillement	Précipitations
2	2011 – 2012	$+$	$--$	$++$	$++$	$++$	$--$	$=$
4	2011 – 2012	$+$	$++$	$--$	$--$	$--$	$++$	$--$
7	2011 – 2012	$+$	$--$	$++$	$+$	$--$	$=$	$-$
20	2011 – 2012	$--$	$++$	$++$	$--$	$-$	$++$	$--$
36	2010 – 2011	$++$	$--$	$-$	$-$	$+$	$=$	$=$
37	2010 – 2011	$++$	$++$	$-$	$--$	$-$	$++$	$=$
38	2010 – 2011	$++$	$-$	$-$	$--$	$++$	$+$	$-$
41	2010 – 2011	$++$	$--$	$--$	$=$	$++$	$=$	$++$
42	2010 – 2011	$-$	$+$	$--$	$=$	$--$	$--$	$++$

Les cycles mensuels des flux de CO_2 ont également été étudiés. Des moyennes ont été calculées pour chaque mois de la période d'acquisition. Les analyses statistiques des observations mensuelles réalisées à partir des mesures sont présentées pour chaque mois et chaque année dans les tableaux A.23 et A.24 en annexe A.

Les moyennes mensuelles des flux de CO_2 varient de valeurs comprises entre -2.23 et 4.30 μmol m^{-2} s^{-1}. Elles sont majoritairement positives, indiquant que la zone vadose carbonatée a majoritairement été une source de carbone pendant l'ensemble de la période d'acquisition. Seuls les mois de juillet à septembre 2011 présentent des moyennes mensuelles de flux de CO_2 négatives, indiquant que la zone vadose a été un puits de carbone à cette période.

La figure 5.46 présente l'évolution de ces moyennes mensuelles en fonction du temps, sur toute la période d'acquisition. L'évolution des moyennes mensuelles ne montre pas de cyclicité apparente mais certaines tendances semblent se dégager. Par exemple, les mois de janvier semblent se situer dans la même gamme de valeurs. En revanche, cette évolution est parfois en opposition d'une année sur l'autre. Par exemple, les valeurs négatives de flux de CO_2 observées entre les mois de juillet et septembre 2011 (minimum des moyennes mensuelles lors de l'ensemble de la période d'acquisition) se transforment en valeurs positives entre les mois de juillet et septembre 2012. Les valeurs observées entre juin et septembre 2011 présentent la plus grande variance par rapport au reste des mesures. En effet, pour ces mois ci, la variance est comprise entre 11 et 46 (μmol m^{-2} s^{-1})^2 alors qu'elle est inférieure à 1 (μmol m^{-2} s^{-1})^2 pour 73 % des autres mois.

Ces différences peuvent être liées aux conditions de production et de transport du CO_2 dans la ZNS. Les conditions climatiques ont peut être été différentes d'une année sur l'autre (teneur en eau, température, pression atmosphérique, vent...) induisant une modification de la production et du transport du CO_2 dans la ZNS carbonatée. Ceci va être discuté dans les paragraphes suivants.

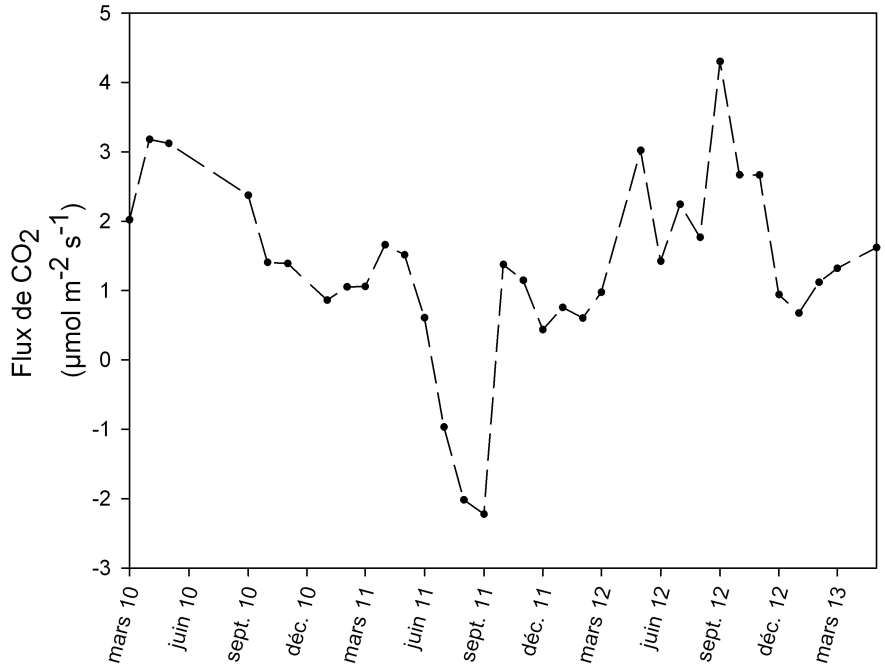

Figure 5.46 : Évolution des moyennes mensuelles des flux de CO_2 en fonction des mois et des années. Aucune cyclicité évidente n'est mise en avant quant à l'évolution des moyennes mensuelles des flux de CO_2. Les minimums et maximums des moyennes mensuelles sur la période d'acquisition sont identifiées aux mois de septembre 2011 et septembre 2012, respectivement.

Les flux de CO_2 ont ensuite été analysés par mois, années confondues. Les résultats de ces analyses sont présentées dans le tableaux A.25 en annexe A, ainsi que sur la figure 5.47. Les moyennes mensuelles des flux de CO_2 sont comprises entre -1.65 et 1.96 µmol m^{-2} s^{-1}. Elles sont positives pour tous les mois à l'exception des mois d'août et septembre. Ces valeurs semblent suivre un cycle comme le montre la figure 5.47. Cependant, pour observer ce cycle, il faut faire abstraction des moyennes mensuelles calculées pour les mois de juin à septembre. Ce cycle présenterait un minimum en hiver (entre décembre et février) et un maximum en été (entre juin et septembre). La moyenne mensuelle du mois de juillet 2012 est indiquée sur ce graphique. Elle s'inscrit dans la tendance du cycle précisé ci-dessus, laissant penser que le système naturel a fonctionné de façon différente lors de ces mois, ou que des erreurs de mesure se sont produites lors des mois de juin à septembre 2011.

Le fait que la variance de l'ensemble des mesures de flux de CO_2 réalisées lors des mois de juin à septembre 2011 soit entre dix et cinquante fois supérieure à celle des trois quarts des autres mois d'acquisition appuie la seconde hypothèse. De plus, les résultats présentés par Yamamoto *et al.* (1999) semblent également valider cette théorie. En effet, dans leur étude, Yamamoto *et al.* (1999) montrent la cyclicité des flux de CO_2 d'une année sur l'autre entre octobre 1994 et décembre 1996. Bien que des différences soient observées dans l'amplitude des flux de CO_2 d'une année sur l'autre, leur cyclicité est très régulière, avec des maximums entre le mois de juin et le mois de septembre, et des minimums entre le mois d'octobre et le mois d'avril, exactement comme le suggère la figure 5.47.

De même, l'étude de Dong-mei *et al.* (2004) présente les mêmes tendances à l'exception d'un mois, le mois de juillet 2003, mais les auteurs expliquent cette brusque diminution de flux de CO_2 par de plus grandes précipitations induisant une plus grande teneur en eau dans le sol et donc une plus faible diffusion du CO_2 du sol vers l'atmosphère. Cependant, aucune précipitation significative n'a été enregistrée par la station météo située sur le site du Clos-Fourtet lors de la période concernée (tableau A.7 en annexe A).

Des moyennes horaires sur l'ensemble de la période des mesures de flux de CO_2 et des paramètres météorologiques (température, pression, vitesse du vent, humidité et ensoleillement) ont été calculées. L'objectif de cet approche est d'observer une cyclicité journalière générale et de la comparer à celles des paramètres climatiques. De plus, les différents appareils de mesure n'ayant pas la même horloge interne et présentant des décalages dans le temps, cette approche permet de pondérer les écarts existant en supposant qu'à long terme, les différents appareils présentent la même base temporelle.

Les résultats de cette approche sont présentés sur la figure 5.48. Cette figure montre les cyclicités journalières moyennes des paramètres météorologiques et des flux de CO_2. Le déphasage observé entre les extremums des flux de CO_2 et les

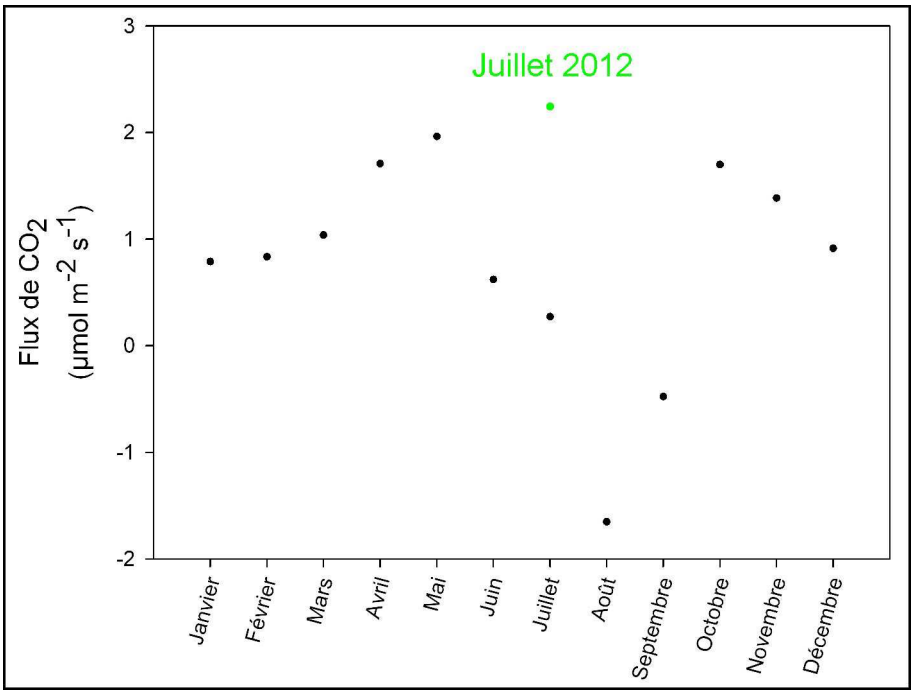

Figure 5.47 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des flux de CO_2. Un cycle semble se dégager en retirant les moyennes mensuelles des mois de juin à septembre. Ce cycle présenterait un minimum en hiver (entre décembre et février) et un maximum en été (entre juin et septembre). La moyenne mensuelle relevée en juillet 2012 est indiquée sur ce graphique. Elle s'inscrit dans la tendance du cycle précisé ci-dessus.

autres paramètres climatiques sont indiqués sur cette figure. Il semble qu'à cette échelle de temps, globalement, les flux de CO_2 sont corrélés de façon positive avec la température et la vitesse du vent, et de façon négative avec la pression et l'humidité relative de l'atmosphère.

Aucune relation mathématique n'a été observée entre les concentrations de CO_2 dans la partie supérieure de la zone vadose et les flux de CO_2. La variabilité spatiale des concentrations en CO_2 observée au niveau du site du Clos Fourtet peuvent expliquer en grande partie ce fait, puisque les mesures de concentration en CO_2 dans la partie supérieure de la zone vadose ont été réalisée sur le site du Clos Fourtet et les mesures de flux de CO_2 sur le domaine de la Tonnellerie Demptos. Les différences entre les sites sont très nombreuses pour expliquer cette non corrélation : épaisseur du sol, végétation en surface, couverture de la canopée, exposition solaire, exposition au vent, à la pluie...

- Discussion

Les valeurs mesurées par la chambre à flux semblent être globalement en accord avec la littérature. En effet, la moyenne des valeurs est du même ordre de grandeur que les valeurs observées par Davidson et Trumbore (1995) dans un pâturage (entre 0.69 et 0.88 $\mu mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ pour la saison sèche et humide, respectivement) avec des variations beaucoup plus importantes la journée que pendant la nuit et en particulier lors des mois d'été (Buchmann, 2000; Garcia *et al.*, 2013).

Les flux de CO_2 sont régulés par la production du CO_2 et son transport vers la surface. Ces deux phénomènes sont donc interdépendants (Jassal *et al.*, 2005). Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer les flux de CO_2 vers l'atmosphère, et influencer également la mesure (Loisy *et al.*, 2013). En effet, les valeurs obtenues par la chambre à flux peuvent être discutées. Il a été montré que les flux de CO_2 mesurés par chambres à flux sont dépendantes de nombreux paramètres comme le type de chambre à flux, la vitesse du vent, la perméabilité du sol au gaz, le régime de flux de CO_2 ou la fréquence des mesures. De plus, ce type d'analyse a une forte influence sur les flux naturels à cause des variations de pression induites par la mesure (Bain *et al.*, 2005; Camarda *et al.*, 2009; Dantec *et al.*, 1999; Davidson *et al.*, 2002; Takahashi, 2001; Welles *et al.*, 2001). Néanmoins, certaines hypothèses peuvent être écartées comme la fréquence de mesure qui était de l'ordre d'une analyse toutes les demi-heures, permettant à priori au système de retrouver un état stationnaire (Daly *et al.*, 2009).

Bien que la chambre à flux soit dans un coin de la tonnellerie Demptos, le flan de celle-ci est exposé au vent et ceci pourrait influer sur les concentrations en CO_2 ainsi que les flux. Par ailleurs, la chambre à flux étant installée dans un établissement parfois ouvert au public, celle-ci a souvent subit quelques perturbations anthropiques, en particulier l'été où l'affluence touristique est grande et

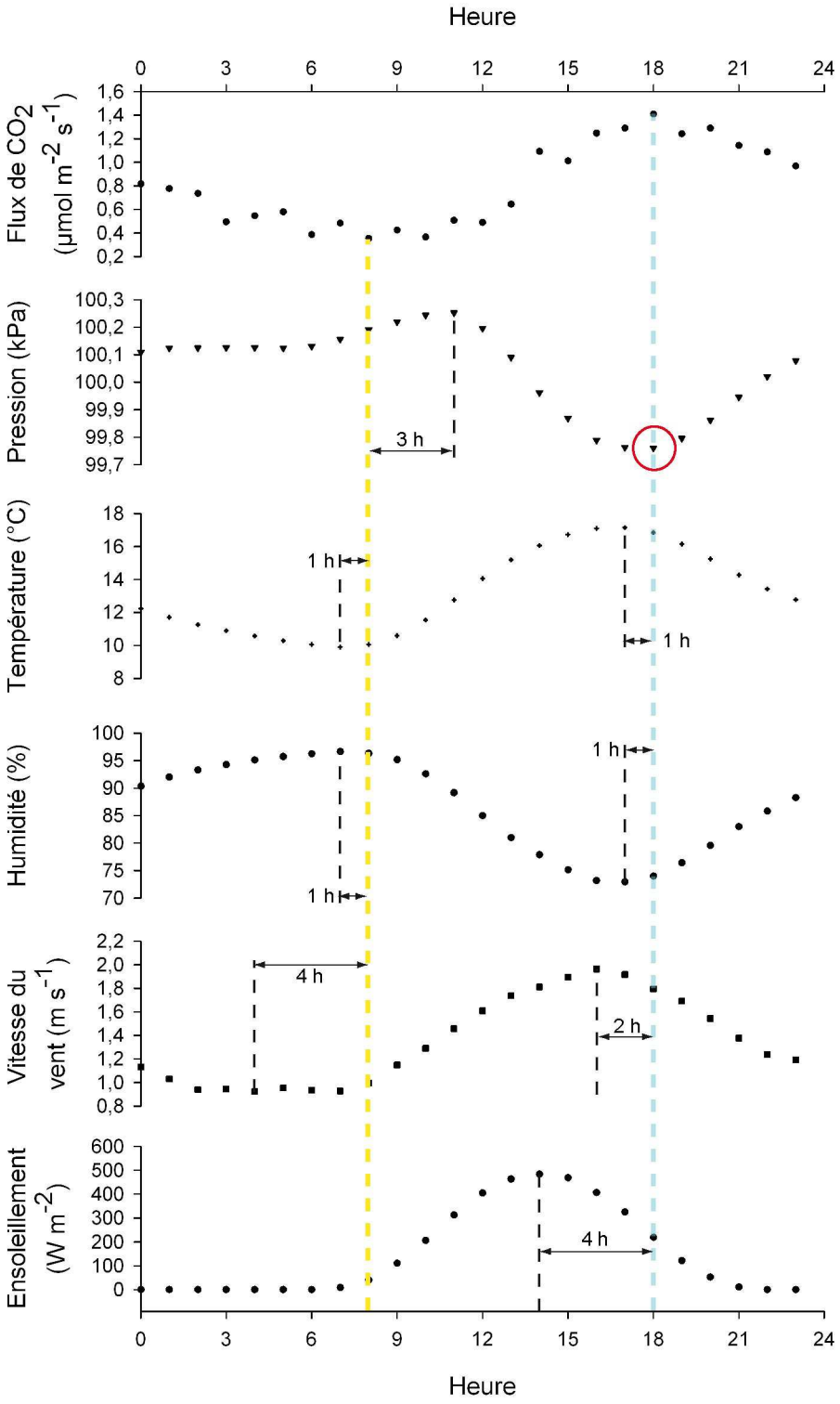

Figure 5.48 : Comparaison de l'évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres climatiques (pression barométrique, température, humidité, vitesse du vent et ensoleillement). Le déphasage entre les extremums des flux de CO_2 et les paramètres climatiques sont indiqués pour chaque variable.

période durant laquelle la tonnellerie Demptos est ouverte au public qui profite des expositions artistiques présentées. Ceci pourrait expliquer en partie les résultats à forte variabilité lors de certains mois d'été.

- Conclusion

Les flux de CO_2 à la surface de la zone vadose suivent des cyclicités journalières et annuelles. Les minimums des flux de CO_2 en surface sont localisés la nuit tandis que les maximums sont enregistrés le jour. Au niveau saisonnier, les périodes pour lesquels les flux sont les plus faibles sont en hiver tandis que les maximums sont localisés en été. Les flux de CO_2 sont directement liés à la production de CO_2 et à son transport vers l'atmosphère. Ces paramètres sont fortement influencés par les variables climatiques. Les méthodes de détermination des flux de CO_2 doivent prendre en compte ces variations climatiques afin de pouvoir mieux comprendre et prédire l'évolution de ces flux dans le temps. Des expériences complémentaires en laboratoire pourraient permettre d'étudier l'influence de chacun des paramètres de production et de transport ainsi que l'influence des paramètres climatiques en isolant chacune des variables.

5.5 Caractérisation géochimique de la phase aqueuse de la zone vadose carbonatée

La chimie des eaux naturelles est un lien essentiel entre les grands cycles géochimiques et la vie de la planète. Dans les eaux naturelles, les organismes et leurs environnements abiotiques sont étroitement liés et interagissent les uns avec les autres (Sigg *et al.*, 2000; Stumm et Morgan, 1981). L'objectif de cette partie est de caractériser chimiquement les eaux de la zone vadose carbonatée afin d'en extraire une composition moyenne qui servira dans l'étude des interactions entre une fuite diffuse de CO_2 et la zone vadose carbonatée (chapitre 7). Les protocoles, analyses, résultats et leur discussion associée vont être présentés dans cette partie. L'objectif est de déterminer une composition moyenne afin d'établir une ligne de base pour la qualité des eaux présentes dans la ZNS carbonatée.

- Outils et méthodes

La chimie des eaux de la zone vadose a été étudiée au niveau de la tonnellerie Demptos. L'échantillonnage de l'eau de la zone vadose s'est fait à l'aide de cellules de prélèvement en PTFE (Polytétrafluoroéthylène) (PRENART SUPER QUARTZ, PRENART *Equipment* ApS, Danemark). Ces bougies poreuses permettent de combiner la bonne conductivité hydraulique des céramiques poreuses à la qualité du matériaux PTFE, permettant d'éviter toute contamination externe des échantillons (Loisy *et al.*, 2013). L'échantillonnage et les analyses de l'eau ont été effectués de façon mensuelle entre 2006 et 2008 par Cerepi *et al.* (2010). Juste après le prélèvement des eaux de la zone vadose, le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'une électrode pH et l'alcalinité a été mesurée par titrage en laboratoire, généralement le lendemain des prélèvements. Les concentrations en cations et anions majeurs ont été déterminées à l'aide d'une chromatographie ionique (DIONEX IC-25, DIONEX SA, France). La séparation des ions a été réalisée à l'aide de deux colonnes : une pour les anions (AS9-HC, DIONEX SA, France) et une pour les cations (CS-16, DIONEX SA, France). La détection est faite à l'aide d'une cellule de conductivité (DS6 *heated conductivity cell*, DIONEX SA, France). Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des différents ions sont globalement de 0.1 et 0.5 mg L^{-1}, respectivement.

- Résultats obtenus

Les résultats de ces analyses sont présentés dans le tableau A.26 situé en annexe A, ainsi que sur les figure 5.49 et 5.50. Le pH dans la zone vadose évolue entre 7.0 et 8.6. A part aux extrémités du système en contact direct avec l'atmosphère, il évolue entre 8.3 et 8.6 dans le sol et le massif carbonaté, ce qui correspond à quelques dixièmes d'unité de pH à une eau en équilibre avec la calcite et la P_{CO_2} atmosphérique. L'alcalinité évolue entre 0.2 et 6.7 meq L^{-1}. Elle augmente

sur les cinquante premiers centimètres du sol, puis diminue entre 0.5 et 1.9 m de profondeur. Elle se stabilise entre 1.6 et 1.8 meq L^{-1} une fois la zone du sol passée, entre 2.8 et 17.5 m de profondeur. L'alcalinité augmente de nouveau au niveau de la nappe qui est en contact avec l'atmosphère. Les concentrations en phosphates évoluent entre des valeurs inférieures à la limite de détection et 2.4 mg L^{-1}. Les concentrations en ion fluorure sont très proches de la limite de détection et inférieures à la limite de quantification sur l'ensemble de la zone vadose, sauf entre 1 et 2 m de profondeur où elles varient entre 1.6 et 7.3 mg L^{-1}. Les concentrations en chlorures évoluent entre 3.7 et 208.4 mg L^{-1}. Elles évoluent principalement entre 4 et 30 mg L^{-1} à l'exception des sondes situées à 2.8, 4.4 et 7.3 m de profondeur ou les concentrations en chlorures sont de 208, 50 et 99 mg L^{-1}, respectivement. Le long du profil, les concentrations en nitrate sont comprises entre 1 et 121 mg L^{-1}. Les concentrations les plus élevées sont comprises entre 1.9 et 7.3 m de profondeur. Les concentrations en sulfate évoluent entre 2 et 1 257 mg L^{-1}. Les concentrations les plus élevées en sulfate ont été relevées entre 2.8 et 7.3 m de profondeur. Les concentrations en ion potassium sont comprises entre 3 et 1607 mg L^{-1}. Un pic de concentration peut être observé le long du profil entre 2.8 et 7.3 m de profondeur. Les concentrations en ion sodium varient entre 6 et 80 mg L^{-1}. Les concentrations les plus élevées en ion sodium ont été relevées entre 2.8 et 7.3 m de profondeur. Les concentrations en ion magnésium varient entre 1 et 49 mg L^{-1}. Ces concentrations sont assez stables le long du profil, entre 0.6 et 10 mg L^{-1}, à l'exception des échantillons prélevés entre 2.8 et 5.9 m de profondeur. Enfin, les concentrations en calcium varient entre 4 et 330 mg L^{-1}. Les concentrations en calcium les plus élevées sont localisées entre 0.2 et 5.9 m de profondeur, à l'exception des valeurs mesurées à 1.9 m de profondeur.

Le pH, l'alcalinité, ainsi que les concentrations obtenues par chromatographie ionique ont été intégrés dans le logiciel de code de calcul géochimique PHREEQC (PHREEQC 3.0.2, USGS) afin de calculer la force ionique des solutions et leur indice de saturation vis à vis de la calcite ou de la pression partielle en CO_2. Les résultats de ces simulations sont présentés dans le tableau 5.7. La force ionique des solutions varie entre 6.4×10^{-4} mol L^{-1} pour les eaux les moins minéralisées (eaux de pluie) à 3.8×10^{-2} mol L^{-1} pour les eaux les plus minéralisées (à environ 6 m de profondeur). A l'exception des eaux de pluie et de la nappe (19 m de profondeur), toutes les analyses montrent que les eaux sont en sursaturation vis à vis de la calcite avec des indices de saturation vis à vis de ce minéral dont le log est compris entre 0.4 et 1.6. Le log des pressions partielles en CO_2 des eaux est compris entre -3.7 et -3.0, à l'exception de la nappe qui présente un log de la P_{CO_2} égal à -1.5.

Les eaux les plus faiblement minéralisées sont les eaux qui proviennent des précipitations. En effet, celles-ci n'ont pas été encore en contact avec le milieu poreux et n'ont donc pas pu s'enrichir des différents minéraux présent dans la zone vadose. La sous-saturation vis à vis de la calcite en est la conséquence directe.

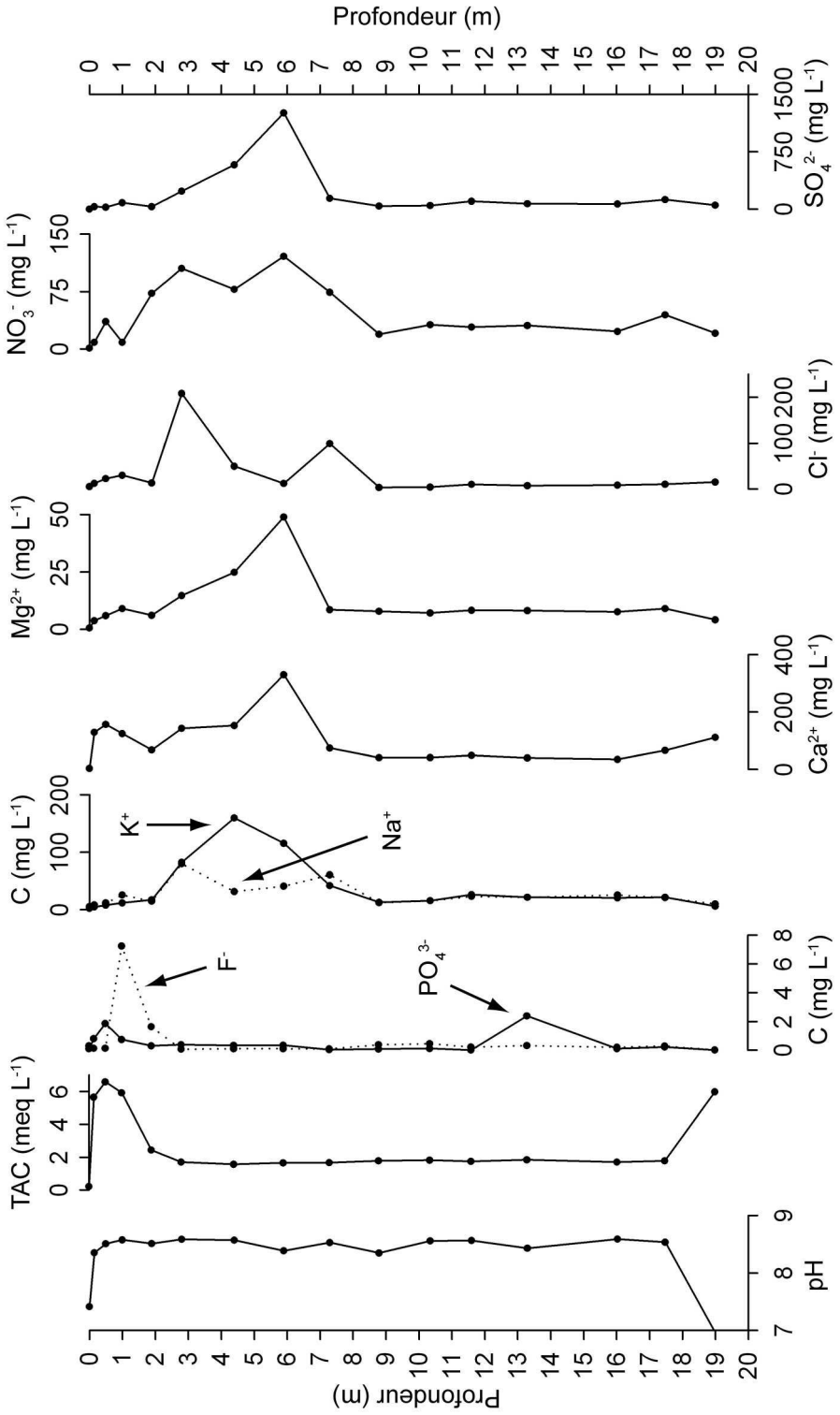

Figure 5.49 : Concentrations moyennes en ions majeurs en fonction de la profondeur dans la zone vadose.

Tableau 5.7 : Simulations PHREEQC sur la composition des eaux du tableau A.26 en annexe A : Force ionique, log de l'indice de saturation vis à vis de la calcite et log de la P_{CO_2} associée

Profondeur (m)	Force ionique (mol L^{-1})	log (IS calcite) (-)	log(P_{CO_2}) (-)	Profil
Pluie	6.4×10^{-4}	-2.4	-3.3	sodique bicarbonatée calcique chlorurée
0.2	1.0×10^{-2}	1.4	-3.0	calcique bicarbonatée
0.5	1.2×10^{-2}	1.6	-3.0	calcique bicarbonatée
1.0	1.2×10^{-2}	1.5	-3.2	calcique bicarbonatée (sulfatée)
1.9	6.8×10^{-3}	0.9	-3.4	calcique bicarbonatée (nitratée)
2.8	1.9×10^{-2}	1.0	-3.7	calcique chlorurée sulfatée sodique
4.4	2.2×10^{-2}	0.9	-3.7	sulfatée calcique potassique
5.9	3.8×10^{-2}	1.0	-3.6	sulfatée calcique
7.3	1.1×10^{-2}	0.7	-3.6	calcique sulfatée chlorurée sodique
8.8	4.9×10^{-3}	0.4	-3.3	calcique bicarbonatée (sulfatée)
10.4	5.2×10^{-3}	0.7	-3.6	calcique bicarbonatée (sulfatée)
11.6	6.8×10^{-3}	0.7	-3.7	calcique sulfatée bicarbonatée (sodique)
13.3	5.8×10^{-3}	0.4	-3.4	calcique bicarbonatée sulfatée
16.0	5.5×10^{-3}	0.5	-3.7	calcique bicarbonatée sulfatée (sodique)
17.5	8.0×10^{-3}	0.7	-3.6	calcique sulfatée bicarbonatée
19	1.0×10^{-2}	0.0	-1.5	calcique bicarbonatée

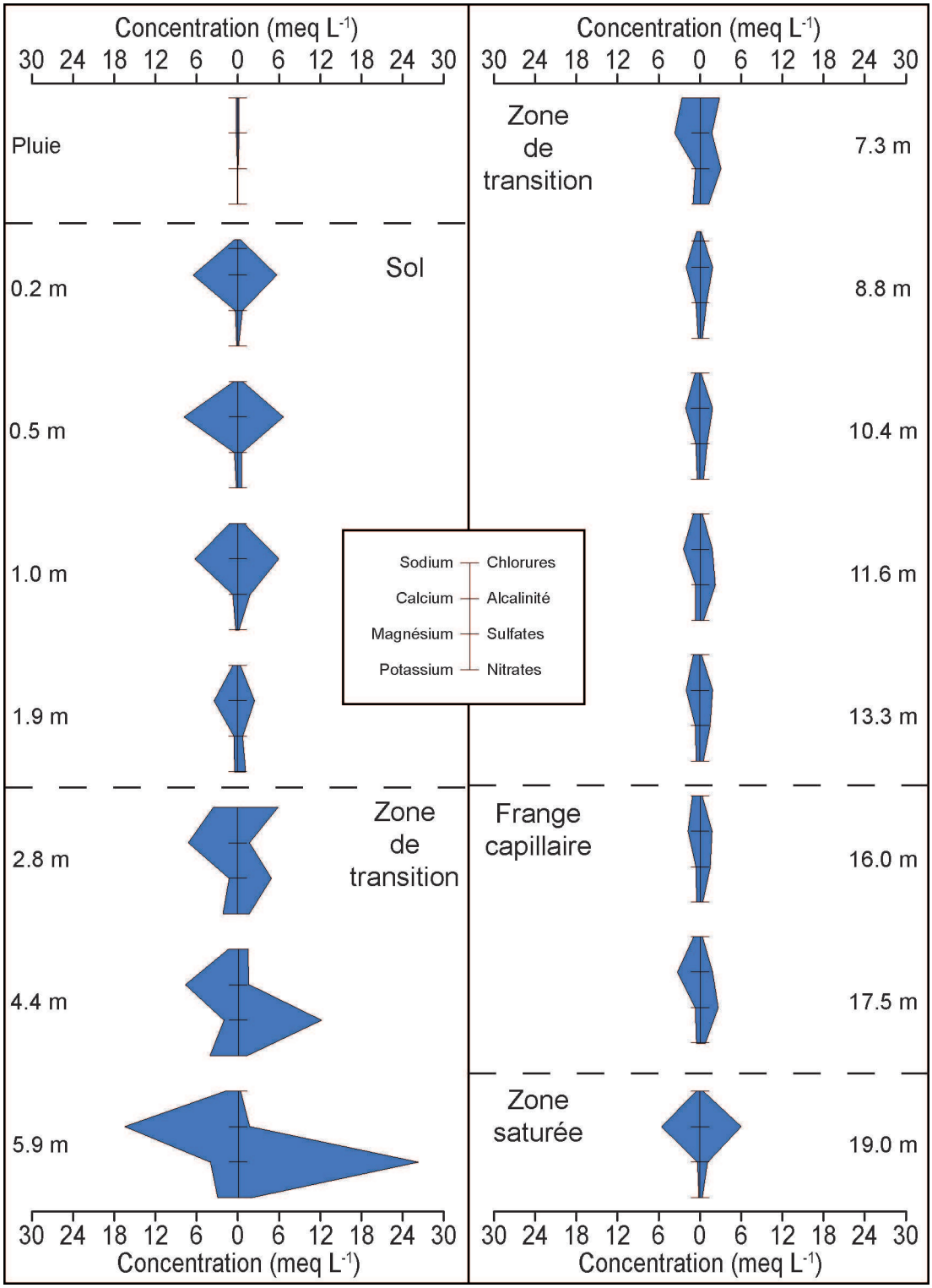

Figure 5.50 : Diagrammes de Stiff des eaux de la zone vadose. Sur ces diagrammes figurent les concentrations en sodium, calcium, magnésium, potassium, chlorures, sulfates, nitrates et l'alcalinité (meq L^{-1}).

Ces eaux de pluie ont un profil bicarbonatée-chloruré-sodique-calcique, probablement influencé par la proximité de l'océan (Cerepi *et al.*, 2010). Les eaux de la zone vadose ont un profil assez variable. En effet, les eaux du sol sont majoritairement bicarbonaté-calcique (0.2 et 0.5 m) et légèrement sulfaté (1 m) et nitraté (1.9 m). Les eaux dans la zone de transition ont des profils beaucoup plus variés comme le montre le tableau 5.7. Elles évoluent majoritairement entre un profil bicarbonatée-calcique à sulfaté-calcique. Au niveau de la nappe, l'eau retrouve un profil bicarbonatée-calcique.

- Discussion

A la vue des analyses précédentes, plusieurs questions peuvent se poser :

- Quelle est l'origine des différents ions observés par chromatographie ionique ?

- Pourquoi les eaux de la zone vadose sont en sursaturation vis à vis de la calcite ?

- Quelle est l'origine des variations d'alcalinité mesurée dans les deux premiers mètres de la zone vadose ?

- Pourquoi un pic de phosphate est observé à 13.3 m de profondeur ?

Cette liste d'interrogations n'est pas exhaustive mais c'est à ces questions que des réponses vont tenter d'être apportées dans les paragraphes suivants.

- Quelle est l'origine des sulfates, des nitrates, des chlorures, des phosphates, du sodium, du magnésium et du potassium ?

Comme ces éléments ne font pas partie des phases minérales observées par DRX, ni des entrants, il est possible que ces teneurs proviennent d'une partie de la zone vadose qui se serait dissoute lors de la diagénèse. En effet, la diagénèse des carbonates implique des minéraux tels que les phosphates, les sulfures de fer et des évaporites qui pourraient expliquer, en partie, la présence des ions phosphates, chlorures, sodium et magnésium (Tucker, 1991).

Le magnésium, souvent présent dans les formations carbonatées, provient de la dissolution des calcites à forte teneur en magnésium, moins stables thermodynamiquement, qui lors de la diagénèse se dissolvent et reprécipitent sous forme de calcite à faible teneur en magnésium dans les eaux de la zone vadose (Tucker et Wright, 1990). Les sulfates pourraient provenir de l'oxydation et de la dissolution de la pyrite (FeS_2) mais ce minéral n'a jamais été identifié lors de la caractérisation minéralogique. Cependant, les analyses par DRX peuvent identifier uniquement les phases cristallines présentes en grande quantités.

Des analyses plus poussées de la phase aqueuse (par ICP-AES par exemple) ou des sédiments (par minéralisation acide ou alcaline suivie d'analyses par ICP-AES par exemple) pourraient permettre d'identifier la présence d'autres éléments qui ne sont pas détectables par les moyens analytiques utilisés. Les balances ioniques des eaux présentées montrent par ailleurs que des informations manquent pour que ces eaux respectent le principe d'électroneutralité, en particulier pour les échantillons collectés entre 2.8 et 7.3 m de profondeur pour lesquels la balance ionique est négative, indiquant un manque en cations. Ceci pourrait suggérer la présence d'autres éléments, comme par exemple le fer, qui pourrait indiquer la dissolution antérieure de pyrite et expliquer en partie les fortes teneur en sulfates. En effet, la dissolution de ce minéral en présence d'oxygène s'effectue suivant la réaction (Descostes *et al.*, 2002, 2004) :

$$2FeS_2 + 2H_2O + 7O_2 \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \tag{5.6}$$

Les concentrations en nitrates dans les eaux de la zone vadose peuvent avoir pour origine la présence de matière organique dans la formation carbonatée. La dégradation de la matière organique, et en particulier de l'azote contenue dans celle-ci, pourrait mener à la présence de nitrates dans la zone vadose. En effet, en présence d'oxygène, les ions ammonium peuvent être oxydés en nitrates en fonction du pH et des conditions redox suivant la réaction (Sigg *et al.*, 2000) :

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O \tag{5.7}$$

La quantification des teneurs en matière organique des échantillons de calcaire prélevés pourrait permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Cependant, les fortes concentrations en nitrates et le fait que celles-ci ne soient pas distribuées de façon uniforme le long du profil de la zone vadose peuvent aussi suggérer que l'origine d'une partie de ces ions soit anthropique et liée à l'utilisation ou au stockage d'engrais il y a plusieurs années sur ce site. Ces fortes teneurs pourraient également être liées à l'utilisation de bentonite et de sels au niveau du puits pour améliorer la conductivité du milieu dans le cadre de mesures de potentiel spontané (PS) (Cerepi *et al.*, 2010). Les variations sur l'ensemble de la période d'échantillonnage, ainsi que des analyses isotopiques, pourraient permettre de lever certaines questions sur le transport de ces ions et de déterminer leur(s) origine(s).

- Pourquoi les eaux de la zone vadose sont en sursaturation vis à vis de la calcite ?

Le fait que toutes les eaux de la zone vadose présentent une sursaturation vis à vis de la calcite peut avoir plusieurs explications. Ce phénomène peut être lié à la méthode d'échantillonnage. En effet, afin de prélever les eaux de la zone vadose, une dépression doit être crée. Cette dépression peut entrainer un dégazage du CO_2 donnant ainsi lieu à des phénomènes de sursaturation vis à vis de la calcite. Au niveau de la nappe, dont le prélèvement se fait sans l'utilisation de

pompe, l'indice de saturation montre que celle-ci est en équilibre avec la calcite. Par ailleurs, il se peut que les P_{CO_2} au cœur du massif carbonaté soient supérieures à celles présentes aux points d'échantillonnage, de par leur proximité avec l'atmosphère. Il est possible que des eaux originaires de zones plus reculées dans massif carbonaté, où les pressions partielles en CO_2 seraient plus élevées, aient été prélevées et que celles-ci se rééquilibrent avec la P_{CO_2} atmosphérique à proximité du puits de référence au contact avec l'atmosphère. Ceci induirait cependant un transport plus latéral que vertical, ce qui semble moins probable. Par ailleurs, les pH observés étant légèrement supérieurs (0.3 unité de pH au maximum) à ceux résultant d'un équilibre entre la P_{CO_2} atmosphérique et la calcite (8.3 environ dans un système calco-carbonique pur ou faiblement minéralisé) semblent plutôt confirmer la première théorie de dégazage suite au pompage lors des prélèvements.

- Quelle est l'origine de l'augmentation suivie de la diminution de l'alcalinité observée dans les deux premiers mètres de la zone vadose ?

L'augmentation et la diminution de l'alcalinité dans les deux premiers mètres de la zone vadose (ou dans la zone du sol) correspondent probablement aux variations des concentrations en CO_2 dans le sol, avec un maximum autour de 40 cm comme cela a été observé pour certains profils sur le site du Clos Fourtet.

- Pourquoi un pic de phosphates est observé à 13.3 m de profondeur ?

L'origine des phosphates liée à la diagénèse des carbonates a déjà été présentée précédemment. Il est possible que la diagénèse à cette profondeur ait induite une augmentation de ce minéral à ce niveau. Il est également possible que la dissolution de ce minéral soit augmentée à cause des conditions redox à cette profondeur. En effet, la concentration en phosphate dissous augmente en conditions anaérobiques (Morris et Hesterberg, 2010). Il est également possible que ce pic soit une erreur liée à l'analytique.

- Conclusion

La caractérisation chimique de la phase aqueuse de la zone vadose carbonatée montre que ces eaux sont faiblement minéralisées et possèdent des profils majoritairement calciques. L'origine de certains éléments (sulfates, nitrates, chlorures, sodium, magnésium et potassium) composant ces eaux reste encore à déterminer bien qu'une origine anthropique soit l'hypothèse la plus probable. Des analyses complémentaires (attaque acide des échantillons de calcaire suivie d'analyses par ICP-AES par exemple) seraient nécessaires afin de pouvoir préciser leur origine. La quantification de matière organique (COD) donnerait des informations complémentaires sur ces eaux. Une composition moyenne de ces eaux a été extraite de ces données pour une profondeur de 7 m de profondeur (profondeur à laquelle se trouve la cavité expérimentale). Cette composition moyenne est présentée dans le tableau 5.8. Ces informations serviront lors de modélisations du comportement de la phase aqueuse face à une fuite diffuse de CO_2 (chapitre 7.3).

Tableau 5.8 : Composition moyenne de l'eau prélevée dans la zone vadose carbonatée à ≈ 7 m de profondeur

Paramètre	Valeur	Unité
pH	8.6	-
Alcalinité	1.67	meq L^{-1}
Ca^{2+}	74.55	mg L^{-1}
Mg^{2+}	8.55	mg L^{-1}
Na^{+}	60.99	mg L^{-1}
K^{+}	42.09	mg L^{-1}
SO_4^{2-}	143.16	mg L^{-1}
NO_3^{-}	74.41	mg L^{-1}
Cl^{-}	99.04	mg L^{-1}
F^{-}	0.1	mg L^{-1}

5.6 Conclusion

La dynamique naturelle du CO_2 dans la zone vadose carbonatée est un phénomène complexe impliquant de nombreux paramètres comme la production biologique de CO_2 (par les organismes autotrophes et hétérotrophes du sol), les propriétés physiques de la zone vadose carbonatée (porosité, perméabilité, teneur en eau) les paramètres météorologiques (pression atmosphérique, température...) et les processus de transport du CO_2 dans la zone vadose, à savoir l'advection par gradient de pression et/ou la diffusion par gradient de concentration. Les paramètres physiques et biologiques sont inter-connectés et interagissent entre eux. Ils peuvent jouer des rôles différents sur la dynamique du CO_2 et leur(s) rôle(s) reste(nt) encore à préciser. Les paramètres du sol étant très hétérogènes (porosité, teneur en eau, perméabilité), ceci peut en partie expliquer les grandes variations spatiales de concentrations en CO_2 observées sur le site du Clos Fourtet. Les teneurs en eau et la température dans la zone vadose carbonatée sont fonction des entrants en surface (paramètres météorologiques, type de végétation, couverture de la canopée) ainsi que des propriétés hydrauliques (porosité, perméabilité) et thermique du milieux poreux. Ils ont une grande influence sur l'évolution des concentrations en CO_2 dans la zone vadose puisqu'ils agissent sur la production et sur le transport de cette molécule. Un schéma conceptuel du fonctionnement de la dynamique naturelle du CO_2 dans la zone vadose est présenté sur la figure 5.51.

Cette figure présente de façon conceptuelle les différents paramètres et mécanismes intervenant dans la production et le transport du CO_2 dans la zone vadose

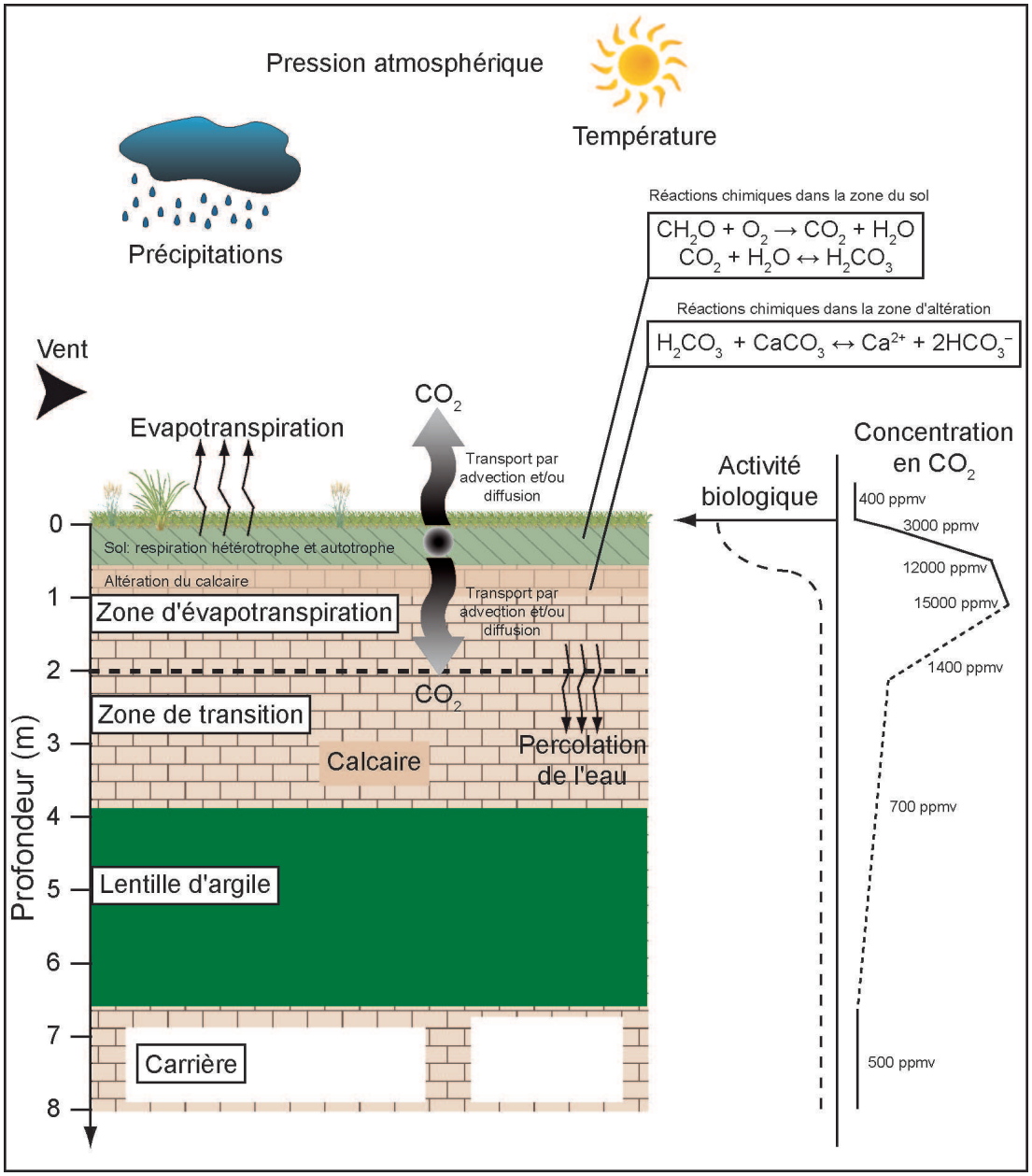

Figure 5.51 : Schéma conceptuel de la dynamique du CO_2 dans la zone vadose carbonatée (modifié de Loisy *et al.* (2013)). La production/consommation du CO_2 dans le sol est liée à l'activité biologique (dégradation de la matière organique, respiration hétérotrophe et autotrophe) et aux réactions chimiques. Le transport du CO_2 vers l'atmosphère ou la zone vadose plus profonde se fait par advection et/ou par diffusion.

carbonatée. Ces mécanismes sont liés à des facteurs biologiques (dégradation de la matière organique, respiration hétérotrophe et autotrophe dans le sol), climatiques (pression atmosphérique, température, vent, précipitations), physiques (perméabilité de la ZNS carbonatée, teneur en eau) et chimiques (dissolution, précipitation, oxydo-réduction). L'ensemble de ces paramètres évoluent avec la profondeur dans la ZNS carbonatée ainsi que dans le temps.

La quantification de l'amplitude des variations des concentrations en CO_2 en général et autour de la cavité expérimentale en particulier, a permis d'établir une ligne de base qui servira à distinguer les variations naturelles de celles induites par une fuite diffuse de CO_2 en zone vadose.

L'étude des flux de CO_2 à la surface du site de la Tonnellerie Demptos a permis de mettre en avant des cyclicités journalières et annuelles. La prise en compte de ces variations est primordiale pour la mise en place de critères de sécurité dans les méthodes de surveillance de fuite de CO_2 en proche surface.

La caractérisation de la chimie des eaux dans la zone vadose permettra par la suite d'étudier l'influence de ces paramètres sur la capacité d'une zone vadose à "amortir" une fuite diffuse de CO_2.

Chapitre 6

Caractérisation de l'extension des panaches de CO_2 et de gaz rares (Ar, He et Kr) lors d'expériences de fuite diffuse dans la zone vadose carbonatée

6.1 Introduction

L'objectif de cette partie est de caractériser l'extension des panaches de gaz dans le massif carbonaté à partir de la réalisation d'expériences de fuites diffuses dans la zone vadose carbonatée. Ces injections ont été mises en place à partir des résultats des pré-modélisations effectuées par l'IFPEN (Cerepi *et al.*, 2010; Garcia *et al.*, 2013). Une première injection test de traçage à l'argon et à l'hélium a eu lieu en janvier 2011 mais n'a pas été réussie en partie à cause de problèmes d'échantillonnage et d'analyse. Cette première expérience ne sera pas présentée ici par manque de résultats. Elle a cependant permis d'améliorer les protocoles d'échantillonnage à l'intérieur de la cavité. Une seconde injection test de traçage à l'argon et à l'hélium a eu lieu en juin 2011 afin de vérifier les protocoles expérimentaux d'injection, d'échantillonnage et d'analyse. Elle sera présentée dans une première partie. L'injection de CO_2 et traceurs associés (He et Kr) réalisée en Décembre 2011 sera présentée dans un second temps. Une troisième partie sera consacrée à l'interprétation par un modèle numérique de ces expériences de fuite diffuse dans la zone vadose carbonatée. Pour plus de clarté dans la lecture des résultats, l'emplacement des sondes autour de la cavité expérimentale est présentée sur la figure 6.1.

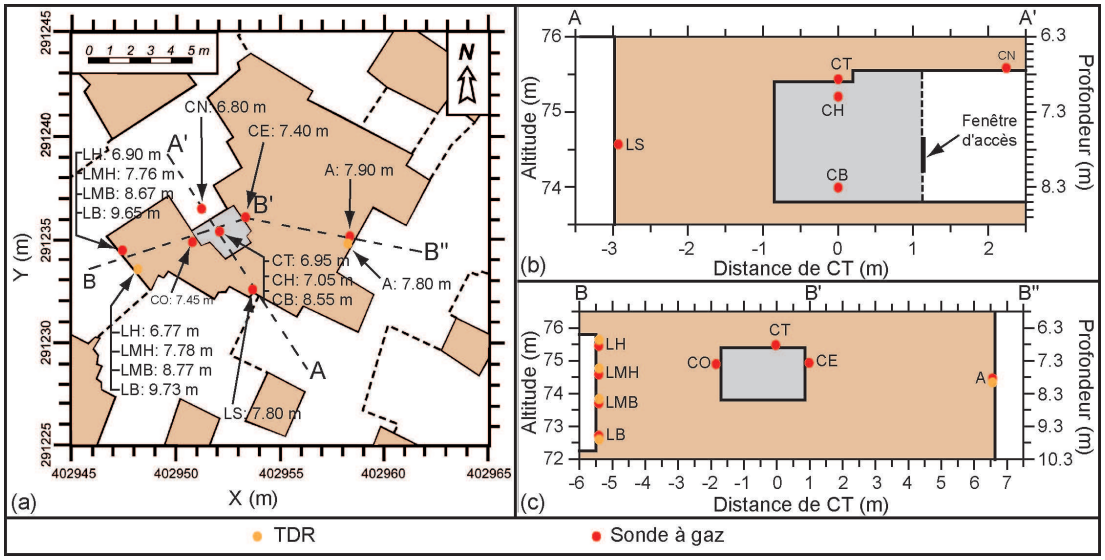

Figure 6.1 : Schéma d'emplacement des sondes autour de la cavité expérimentale : (a) coupe horizontale (les profondeurs sont indiquées pour chaque sonde), (b) coupe suivant l'axe A-A′, (c) coupe suivant B-B′-B″. Le massif carbonaté est représenté en marron, les galeries en blanc et la cavité expérimentale en gris foncé.

6.2 Réalisation d'une expérience de traçage à l'argon et l'hélium dans la zone vadose carbonatée

Cette section présente l'injection test de traçage à l'argon et l'hélium qui a eu lieu au mois de juin 2011, quelques mois avant l'expérience de fuite diffuse réalisée avec du CO_2 et des gaz rares (He et Kr). Les objectifs de cette expérience sont de vérifier les protocoles expérimentaux d'injection du gaz, d'échantillonnage de la phase gazeuse du milieux poreux, d'analyse, ainsi que de caractériser le massif carbonaté. Le système d'injection sera présenté dans une première partie. Les variations des paramètres atmosphériques dans la cavité d'injection, ainsi que dans la carrière seront exposés dans un second temps et une troisième partie présentera la discrimination et quantification de l'argon par chromatographie en phase gazeuse.

6.2.1 Système d'injection et composition du gaz injecté

La période d'injection du gaz à l'intérieur de la cavité expérimentale est un aspect important de la réussite d'expérience de fuite diffuse. En effet, l'objectif est à la fois double et contradictoire : injecter le gaz dans la cavité le plus rapidement possible sans induire de perturbation physique significative afin de rester dans des conditions de transport par diffusion. Le système d'injection utilisé lors

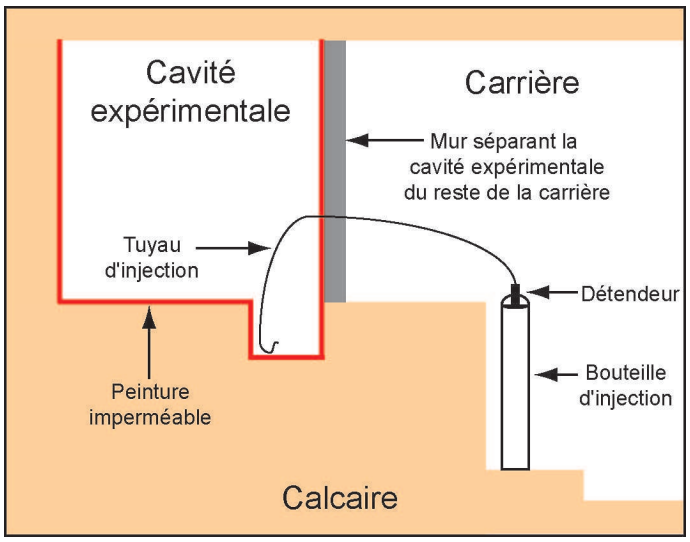

Figure 6.2 : Schéma du système d'injection lors de l'expérience de traçage à l'argon et à l'hélium. La bouteille pressurisée est reliée à un tuyau allant jusqu'à l'intérieur de la cavité et reposant dans un renfoncement au sein de cette cavité.

de cette première expérience de fuite diffuse est composé d'un tube (1.5 mm de diamètre interne) connecté aux bouteilles pressurisées par un détendeur. A l'intérieur de la cavité, le tube est positionné dans un renfoncement en bas de la cavité (figure 6.2). Deux gaz inertes ont été choisis afin de réaliser l'expérience de traçage pour éviter toute réaction chimique avec le massif carbonaté. Le choix s'est porté sur l'argon, qui possède une masse molaire proche de celle du CO_2 (39.95 et 44.01 g mol^{-1}, respectivement (Lide, 2003)), ainsi que sur l'hélium. En effet, ce gaz rare dont le coefficient de diffusion (dans l'air libre) est bien plus grand que celui du CO_2 (5.8×10^{-5} et 1.6×10^{-5} m^2 s^{-1}, respectivement (Lide, 2003)) est utilisé comme traceur et précurseur, permettant de prévenir l'arrivée du CO_2 lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés. C'est pourquoi un gaz ayant la composition suivante : 900 000 ppmv Ar et 100 000 ppmv He a été injecté dans la cavité expérimentale. Les concentrations naturelles en Ar dans le massif carbonaté étant plus élevées que les concentrations en CO_2 ($\approx$ 9 300 et 500 ppmv environ, respectivement), un volume bien supérieur à celui de la cavité expérimentale a été introduit. Ce choix a pour objectif d'observer des variations significatives à quelques mètres de la source, dans le massif carbonaté. Le gaz a été injecté dans la cavité expérimentale pendant environ 9 h à un débit moyen d'environ 1.9 m^3 h^{-1} pour un volume total de gaz injecté d'environ 17.4 m^3 à la fin de cette phase de l'expérience.

6.2.2 Suivi des paramètres atmosphériques dans la cavité d'injection et dans la carrière

Un suivi des paramètres atmosphériques (pression barométrique et température) a été mis en place au cours de l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium. Un capteur de pression et de température (Baro-Diver, Schlumberger, Canada) a été installé à l'intérieur de la cavité expérimentale, derrière la fenêtre en plexiglas, avec une acquisition chaque minute pendant environ 17 jours. L'évolution de ces paramètres en fonction du temps est présentée sur la figure 6.3. A cause d'un problème d'acquisition sur la station météorologique, les paramètres climatiques en surface n'ont été enregistrés que lors des deux premiers jours suivant le début de l'expérience de traçage. La pression atmosphérique dans la cavité varie entre 1 021 et 1 041 mbar, suivant les variations de pression en surface lors des deux premiers jours. Comme le montre la figure 6.3, la variation de pression lors de la période d'injection est de l'ordre des variations barométriques naturelles. La température à l'intérieur de la cavité évolue entre 14.9 et 13.2 °C. La température chute de façon drastique au début de l'expérience et pendant la phase d'injection pour se stabiliser autour de 13.3 °C après cette période d'injection. La température élevée au début de l'injection est liée à l'activité anthropique à l'intérieur de la cavité juste avant le début de l'expérience. La chute de température est liée à la fin de cette activité mais également à la détente du gaz à l'intérieur de la cavité expérimentale. Un pic de température est observé entre le septième et le huitième jour. Il est probablement lié au mouvement d'un spot d'éclairage à proximité de la cavité.

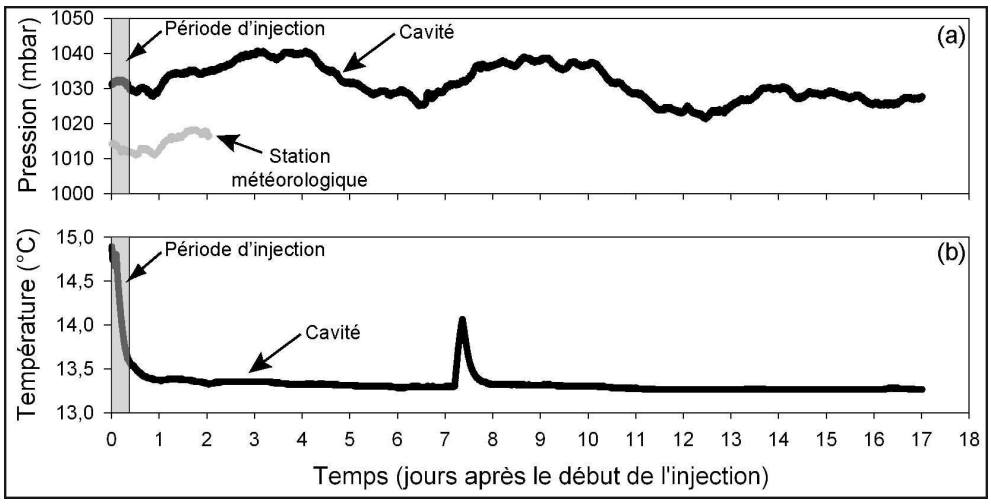

Figure 6.3 : Évolution de (a) la pression (mbar) dans la cavité (ronds noirs), à la surface (ronds gris) et (b) de la température (°C) dans la cavité lors de l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium. La période d'injection est représentée par la zone grisée.

6.2.3 Discrimination et quantification de l'argon par chromatographie en phase gazeuse

- Outils et méthode

Afin de suivre l'évolution des concentrations en Ar dans la cavité ainsi que dans le massif carbonaté, des analyses de gaz ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse. Un micro-chromatographe (Micro-GC CP-4900, Varian Inc., États-Unis) a été utilisé afin de séparer et quantifier l'argon. Cet appareil permet de séparer et quantifier les principaux gaz de l'atmosphère, à savoir l'azote, l'oxygène, l'argon et le dioxyde de carbone. Les trois principaux gaz de l'atmosphère ont été séparés sur la colonne MS5A (10 m) et quantifiés à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (*Thermal conductivity detector* ou TCD). La principale difficulté réside dans la séparation de l'oxygène et de l'argon qui, sur cette colonne, avec les paramètres classiques de séparation, sont confondus. C'est pourquoi un protocole d'analyse spécifique à faible pression et température a été développé (Tableau 6.1). Ce protocole a permis de séparer et quantifier l'argon et l'oxygène : (i) pour de faibles concentrations en Ar ($\approx$ 9 000 ppmv) et une concentration en oxygène proche de celle de l'atmosphère ($\approx$ 200 000 ppmv), ou (ii) pour de fortes concentrations en Ar (jusqu'à 1 000 000 ppmv) et de faibles concentrations en O_2 (Figure 6.4). La limite de détection pour ces gaz est de 20 ppmv et l'erreur de mesure est de l'ordre de 4, 8 et 10 % pour N_2, O_2 et Ar, respectivement.

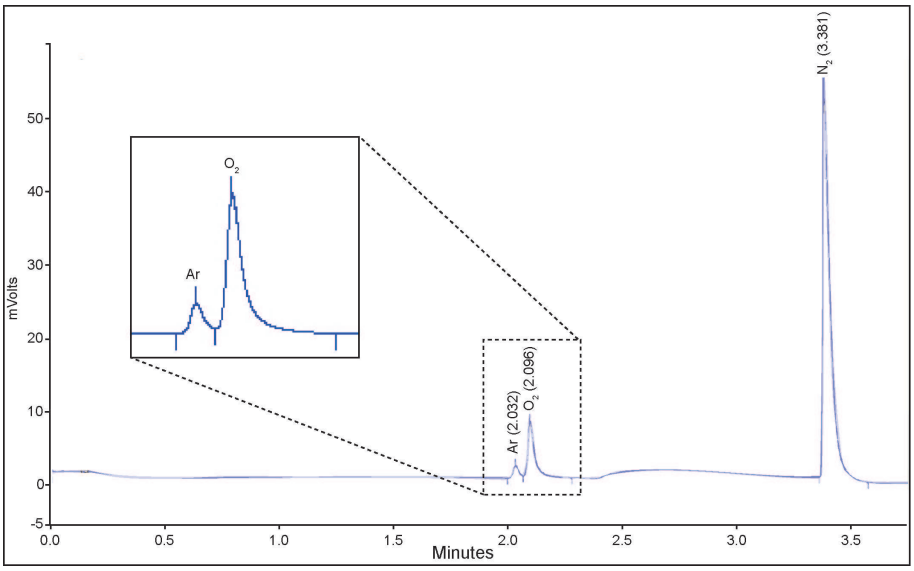

Figure 6.4 : Chromatogramme obtenu avec les paramètres du micro-GC : séparation de l'argon, de l'oxygène et de l'azote sur la voie A (MS5A). Les temps de rétention sont les suivants : 2.03 min, 2.10 min et 3.38 min pour l'argon, l'oxygène et l'azote, respectivement.

Tableau 6.1 : Paramètres analytiques du micro-GC pour la séparation de l'argon

Paramètre	Valeur	Unité
Temps d'échantillonnage	30	s
Volume d'échantillonnage	10	mL
Temps d'analyse	225	s
Temps de stabilisation	5	s
Température de la ligne d'échantillonnage	60	°C
Voie A (MS5A)		
Gaz vecteur	He	
Type de détecteur	TCD	-
Dénomination du canal	MS5A	-
Température de la colonne	30	°C
Température de l'injecteur	35	°C
Temps d'injection	40	ms
Temps du "*backflush*"	8	s
Mode de pression	Gradient	-
Pression initiale	16	psi
Début du gradient	143	s
Gradient de pression	21	psi min^{-1}
Pression finale	38	psi

Pour quantifier l'argon, deux courbes d'étalonnage ont été mises en place : une première pour les faibles concentrations en Ar (1 000 - 50 000 ppmv, 4 points) et une seconde pour les fortes concentrations en Ar (100 000 - 950 000 ppmv, 3 points). Ce dédoublement des gammes étalons a permis d'obtenir une meilleure quantification de l'argon en diminuant l'erreur sur la mesure liée à l'amplitude de la gamme d'étalonnage. Ainsi une meilleure répétabilité et donc un meilleur suivi des concentrations en argon au cours du temps a pu être réalisé. Cette gamme étalon est détaillée dans le tableau 6.2. Avant analyse au micro-GC, l'échantillon de gaz est aspiré à l'aide d'une pompe manuelle (MV8010, Mityvac, États-Unis). Ce système de pompage a été préféré à une pompe électrique puisque :

- l'aspiration est plus facile à reproduire avec un protocole précis, quel que soit l'opérateur,
- l'aspiration provoque moins de perturbation dans le massif carbonaté,
- une pompe électrique nécessite un temps de pompage trop court compte tenu du volume à purger,
- des coupures électriques perturberaient cet échantillonnage.

L'échantillon de gaz est donc aspiré à l'aide de cette pompe trente fois (déterminé expérimentalement), ce qui est suffisant pour purger le volume mort du système et obtenir des mesures stables à l'aide du micro-GC. Les conditions climatiques défavorables de la carrière, en particulier l'hygrométrie qui avoisine les 100 %, ont été une source d'incertitude analytique. Ces conditions ont imposé l'instauration d'une procédure d'étalonnage avant chaque série d'analyses. En effet, la réponse du micro-GC fluctue très nettement au cours du temps comme le montrent les différences entre les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine des droites de régression linéaires de l'étalonnage en Ar. Deux exemples d'équations issues des régressions linéaires des points d'étalonnage sont présentées pour la gamme haute (équations 6.1 et 6.2) ainsi que pour la gamme basse (équations 6.3 et 6.4), avec C_{Ar} la concentration en Ar (ppmv) et A_{Ar} la surface du pic d'argon (mV s) :

$$C_{\mathrm{Ar}} = 4\,069 \times A_{\mathrm{Ar}} - 21\,928 \tag{6.1}$$

$$C_{\mathrm{Ar}} = 3\,641 \times A_{\mathrm{Ar}} - 5\,404 \tag{6.2}$$

$$C_{\mathrm{Ar}} = 3\,981 \times A_{\mathrm{Ar}} - 891 \tag{6.3}$$

$$C_{\mathrm{Ar}} = 3\,230 \times A_{\mathrm{Ar}} - 337 \tag{6.4}$$

Tableau 6.2 : Gamme étalon du micro-GC lors du test de traçage de juin 2011

Élément	Concentration (ppmv)						
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5	Étalon 6	Étalon 7
Ar	999.9	9 995.5	20 003	49 982.7	99 986.8	200 065	949 930
O_2	0	49 977.3	0	99 965.4	99 986.8	200 065	0
N_2	945 323	937 034	850 533	820 119	700 252	500 409	0

- Résultats

Les protocoles mis en place ont permis de suivre l'évolution des concentrations en Ar au cours du temps, en particulier au sein de la cavité expérimentale et sur son pourtour. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.5. Les concentrations en Ar en haut (point de mesure CH) et en bas (point de mesure CB) de la cavité expérimentale diminuent au cours du temps. Elles sont d'environ 900 000 ppmv à la fin de la période d'injection et de 100 000 ppmv environ, 17 jours après le début de l'injection. Les concentrations en Ar en haut et en bas de la cavité sont identiques environ 6 jours après le début de l'injection, indiquant une homogénéisation au sein de la cavité expérimentale. Après cette période d'homogénéisation, les concentrations en Ar sur ces points suivent la mêmes tendance. Concernant les sondes implantées dans le toit (CT) et sur les côtés (CO et CE) de la cavité expérimentale, les concentrations évoluent entre 300 000 et 30 000 ppmv. Les concentrations au niveau de ces points diminuent au cours du temps. Des fluctuations peuvent être observées sur ces points, indiquant de possibles soucis au niveau des méthodes d'échantillonnage et/ou d'analyse.

Les concentrations en Ar mesurées dans le massif carbonaté, autour de la cavité expérimentale sont présentées sur la figure 6.6. Dans l'ensemble, aucune variation significative de concentration en argon n'a pu être observée dans le massif carbonaté, à quelques mètres de la cavité expérimentale. Seules les mesures effectuées au niveau de la sonde LMH semblent présenter un pic localisé entre 2 et 6 jours suivant le début de l'injection. L'incertitude sur la mesure ne permet pas de conclure de façon définitive sur l'origine de ces variations. Cette incertitude est principalement liée à un niveau naturel en Ar relativement élevé ($\approx$ 9 300 ppmv), à des difficultés d'échantillonnage, ainsi qu'à l'erreur sur la mesure du micro-GC. A cause des conditions climatiques défavorables au sein de la carrière, la colonne MS5A du micro-GC se dégrade très rapidement, entrainant une perte de séparation entre l'argon et l'oxygène et nécessitant systématiquement le lancement d'une procédure de conditionnement de la colonne (180 °C, 20 psi) pendant au moins 24 h. Des prélèvement en surface ont été réalisé par l'IFPEN pour mesurer l'évolution des concentrations en He. Cependant, aucune variation significative

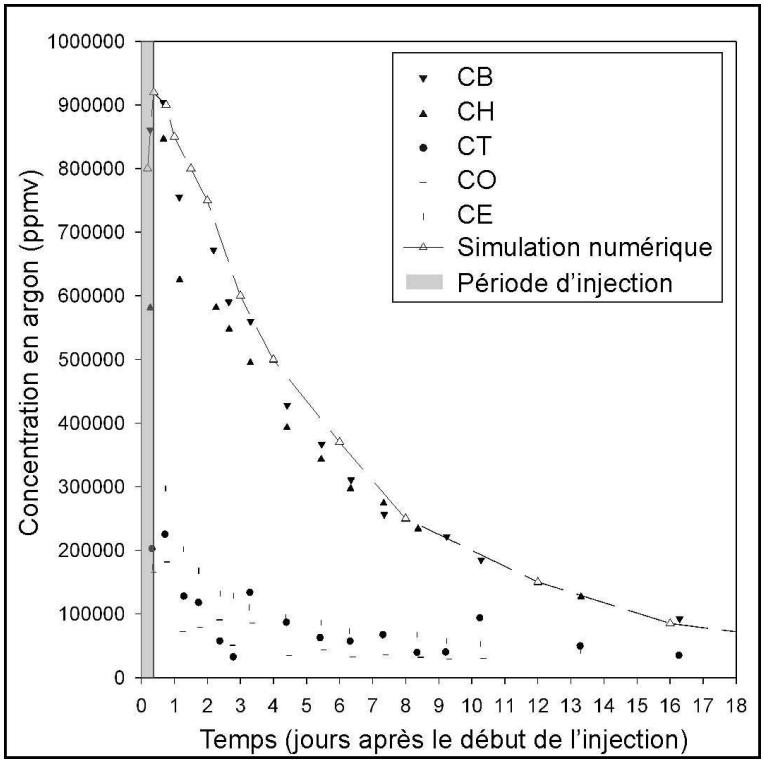

Figure 6.5 : Évolution des concentrations observées et simulées en argon dans et autour de la cavité lors de l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium. Les concentrations en bas (CB, triangles vers le bas), en haut (CH, triangles vers le haut), sur les côtés (CO et CE, traits horizontaux et verticaux, respectivement) et dans le toit (CT, ronds) de la cavité sont présentés en fonction du temps. Les résultats des simulations réalisées avec COORES^{TM} sont représentés par les triangles vides reliés par des pointillés (chapitre 6.4). La période d'injection est indiquée en gris.

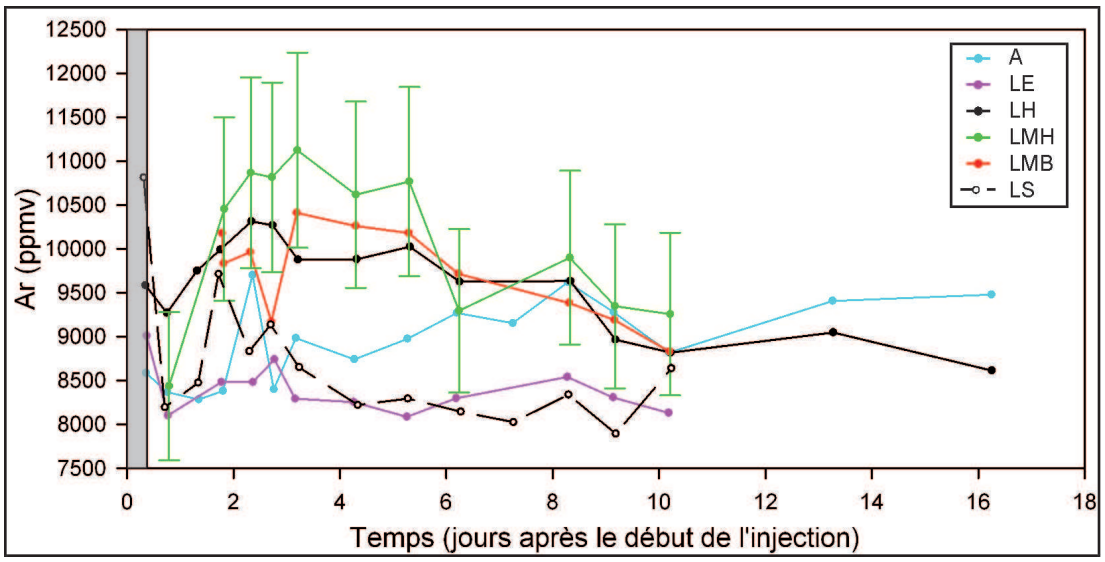

Figure 6.6 : Évolution des concentrations en Ar observées dans le massif carbonaté (sondes A, LE, LH, LMH, LMB et LS), autour de la cavité expérimentale, lors de l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium. L'erreur de mesure du micro-GC est indiquée pour la sonde LMH. La période d'injection est indiquée en gris.

n'a pu être observée, suggérant la présence d'une zone imperméable au dessus de la cavité.

- Conclusion

Cette expérience de traçage à l'argon a permis de vérifier tous les protocoles expérimentaux, tant au niveau de l'injection que des méthodes de prélèvement et d'analyse. Des améliorations ont été réalisées suite à cette expérience, en particulier au niveau de l'échantillonnage, ce qui a permis d'améliorer la répétabilité des analyses de gaz. De plus, les difficultés rencontrées pour détecter les faibles variations en argon dans le massif ont conduit au changement de ce gaz pour le krypton lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (He et donc Kr), développée dans la section suivante. Les concentrations naturelles en Kr étant beaucoup plus faibles (environ 1 ppmv), la détection de variation sera plus facile avec une méthode adaptée. Comme aucune variation de concentrations en He n'a été observée en surface, l'hypothèse de la présence d'une zone imperméable dans les calcaires, entre le toit de la cavité et la surface, a été émise. Après investigation à l'aide d'un forage depuis la surface du site expérimental du Clos Fourtet en décembre 2011, cette couche imperméable s'est révélée être une couche d'argile d'environ 2.5 m d'épaisseur (figure 3.3).

6.3 Réalisation d'une fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (He et Kr) dans la zone vadose carbonatée

Cette section présente l'injection de CO_2 et traceurs associés (He et Kr) qui a eu lieu au mois de Décembre 2011, quelques mois après l'expérience de traçage à l'argon et à l'hélium présentée précédemment. Cette période de temps était nécessaire pour un retour des concentrations à des valeurs naturelles, en particulier au sein de la cavité expérimentale. Le système d'injection, qui a été amélioré entre temps, sera présenté dans une première partie. Les variations des paramètres atmosphériques dans la cavité d'injection ainsi que dans la carrière seront exposées dans un second temps. Une troisième partie présentera la discrimination et quantification du CO_2 et des gaz rares dans la cavité expérimentale, sur son pourtour, ainsi que dans le massif carbonaté.

6.3.1 Système d'injection et composition du gaz injecté

Suite à l'expérience de traçage à l'argon et l'hélium réalisée en juin 2011, des améliorations ont été apportées au système d'injection. Ce système a été perfectionné par l'IFPEN afin d'avoir un remplissage plus homogène dans la cavité expérimentale. Le tube reposant dans un renfoncement de la cavité a été remplacé par un système présenté sur la figure 6.7 composé :

- d'un tube en PVC (1.5 cm de diamètre interne) parcourant la largeur de la cavité expérimentale (environ 2 m), percé de trous millimétriques sur toute sa longueur et positionné dans le renfoncement en bas de la cavité,
- de deux plaques en PVC positionnées sur le tube percé et permettant de remplir de façon homogène cet espace entre le tube et les plaques et d'isoler le reste de la cavité des turbulences liées au flux d'injection.

La composition du gaz injectée dans la cavité expérimentale a été analysée à l'aide d'un spectromètre de masse à l'IFPEN. Les résultats de cette analyse sont les suivants :

- CO_2 : 855 500 ppmv,
- Kr : 74 800 ppmv,
- He : 58 115 ppmv,
- N_2 : 7 400 ppmv,
- O_2 : 3 850 ppmv et
- Ar : 335 ppmv.

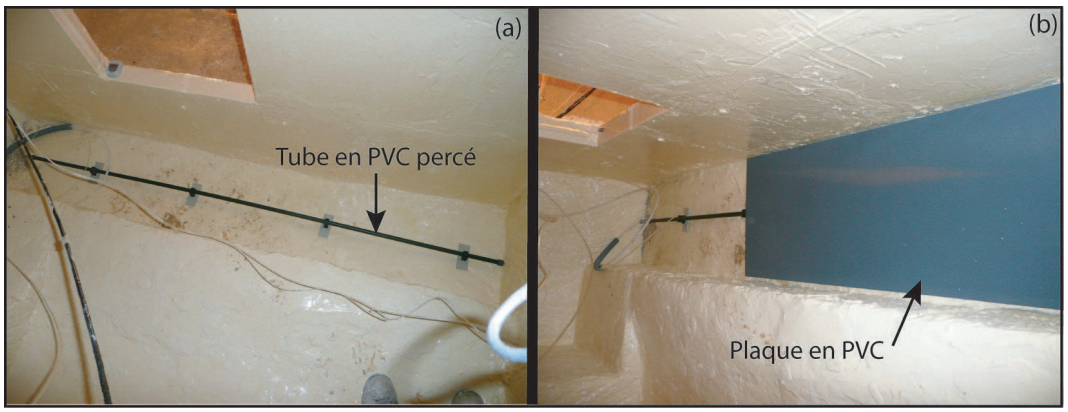

Figure 6.7 : Système d'injection de gaz dans la cavité expérimentale. Un tube en PVC (1.5 cm de diamètre interne) percé de trous millimétriques est positionné dans un renfoncement en bas de la cavité (a), recouvert par deux plaques en PVC (b) permettant de remplir l'espace entre le sol et les plaques de façon homogène et atténuer les turbulences liées au flux d'injection dans la cavité expérimentale.

Ce gaz a été introduit dans la cavité à partir de 8 bouteilles pressurisées pendant environ 9.6 h. Le débit d'injection a été estimé entre 0.3 et 4.2 $m^3\ h^{-1}$, avec un débit moyen de 1.16 $m^3\ h^{-1}$. Le débit a été faible au début de l'injection et plus intense lorsque le bas de la cavité a été rempli. A la fin de la phase d'injection, environ 11.2 m^3 de gaz a été libéré dans la cavité expérimentale, ce qui correspond à environ 17.9 kg de CO_2, 3.0 kg de Kr et 0.1 kg de He.

6.3.2 Suivi des paramètres atmosphériques dans la cavité d'injection et dans la carrière

Comme pour l'injection test de traçage à l'argon et à l'hélium de juin 2011, les paramètres climatiques ont été suivis tout au long de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (He et Kr) dans la zone vadose carbonatée. Des capteurs de pression et de température (Baro-Diver, Schlumberger, Canada) ont été installés dans la cavité expérimentale ainsi que devant celle-ci, dans la carrière, avec une acquisition toutes les 2 min pendant environ 33 jours. Un troisième capteur a été installé dans la cavité avec une acquisition toutes les 10 s pendant environ 2.5 jours afin de suivre l'évolution de ces paramètres de façon plus précise lors de la phase d'injection du gaz. Une sonde hygrométrique a également été installée dans la cavité, derrière la fenêtre en plexiglas. Les données de cette sonde hygrométrique sont relevées visuellement par un opérateur.

L'évolution des paramètres climatiques lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés dans la zone vadose carbonatée est présentée sur la figure 6.8. Un agrandissement de la période d'injection est réalisé afin d'observer les perturbations engendrées par cette partie de l'expérience. Pendant toute la durée

de l'expérience, la pression barométrique à la surface du site expérimental évolue entre 990 et 1 040 mbar. Dans la carrière, elle varie entre 1 000 et 1 060 mbar. Les variations observées en surface et dans la carrière suivent la même tendance, exactement comme lors de l'injection de traçage. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité ne dépasse pas 2 mbar pendant toute la durée de l'expérience. Cette différence est comprise entre 0 et 0.6 mbar à l'exception de la fin de la période d'injection où cette différence atteint 1.3 mbar. La température à proximité et à l'intérieur de la cavité varie entre 14.15 et 14.45 °C. Elle commence à augmenter quelques heures avant le début de l'injection, atteignant 14.45 °C vers la fin de la période d'injection. Une fois l'injection terminée, la température baisse de façon régulière pour se stabiliser entre 14.15 et 14.2 °C environ 18 jours après le début de l'injection. A l'extérieur de la cavité, la température diminue juste après la fin de l'injection. Cette diminution est liée à la fin de l'activité humaine après cette phase de l'expérience. Cette baisse est accompagnée d'oscillations liées à une présence humaine plus ponctuelle. Ces oscillations sont également observées à l'intérieur de la cavité, mais elles sont amorties par la présence du mur séparant la cavité du reste de la carrière. Lors de la période d'injection, l'hygrométrie diminue fortement, passant d'environ 97 à 70 %. Cette diminution est due à l'injection d'un gaz sec dans la cavité expérimentale. Une fois la phase d'injection terminée, l'hygrométrie remonte progressivement pour retrouver son état initial (autour de 99 %) environ 30 jours après le début de l'injection. Pendant toute la durée de l'expérience, aucune variation de la teneur en eau n'est enregistré par les sondes TDR implantées au niveau du pilier ouest (sondes LH à LB, figure 3.8), indiquant que les variations de pression liées à l'injection n'ont pas induites de mouvement d'eau dans cette partie de la zone vadose. Cependant, les TDR situés à l'intérieur de la cavité n'ayant pas fonctionné, cette affirmation n'est probablement pas valable à proximité du toit de celle-ci. En effet, la baisse de l'hygrométrie observée dans la cavité expérimentale a probablement eu un impact, au moins sur les premiers centimètres de massif carbonaté situés au toit de la cavité (les murs et le sol étant recouvert d'une peinture imperméable).

Les paramètres climatiques ont été faiblement perturbés par l'expérience de fuite diffuse, en particulier lors de la période d'injection du gaz dans la cavité expérimentale. En effet, la température augmente d'environ 0.25 °C pendant cette phase au lieu de baisser à cause de la détente du gaz pressurisé, à l'exception de la période d'injection des dernières bouteilles (bouteilles 4 à 8) (figure 6.8). Cette baisse de température est compensée, en particulier lors de la fin de la phase d'injection, par une plus grande activité humaine liée à la permutation des bouteilles devant la cavité expérimentale. La température devant la cavité augmente à chaque fois qu'une personne s'approche de celle-ci afin de relever le taux d'hygrométrie dans l'enceinte, revenant à son niveau naturel plus rapidement qu'à l'intérieur de la cavité, à cause de l'atténuation du mur de l'enceinte. La figure 6.9 présente le remplissage de la cavité et l'évolution de la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité expérimentale. Le gradient est nul avant l'arrivée des opérateurs. Une fois l'équipe sur place, la température devant

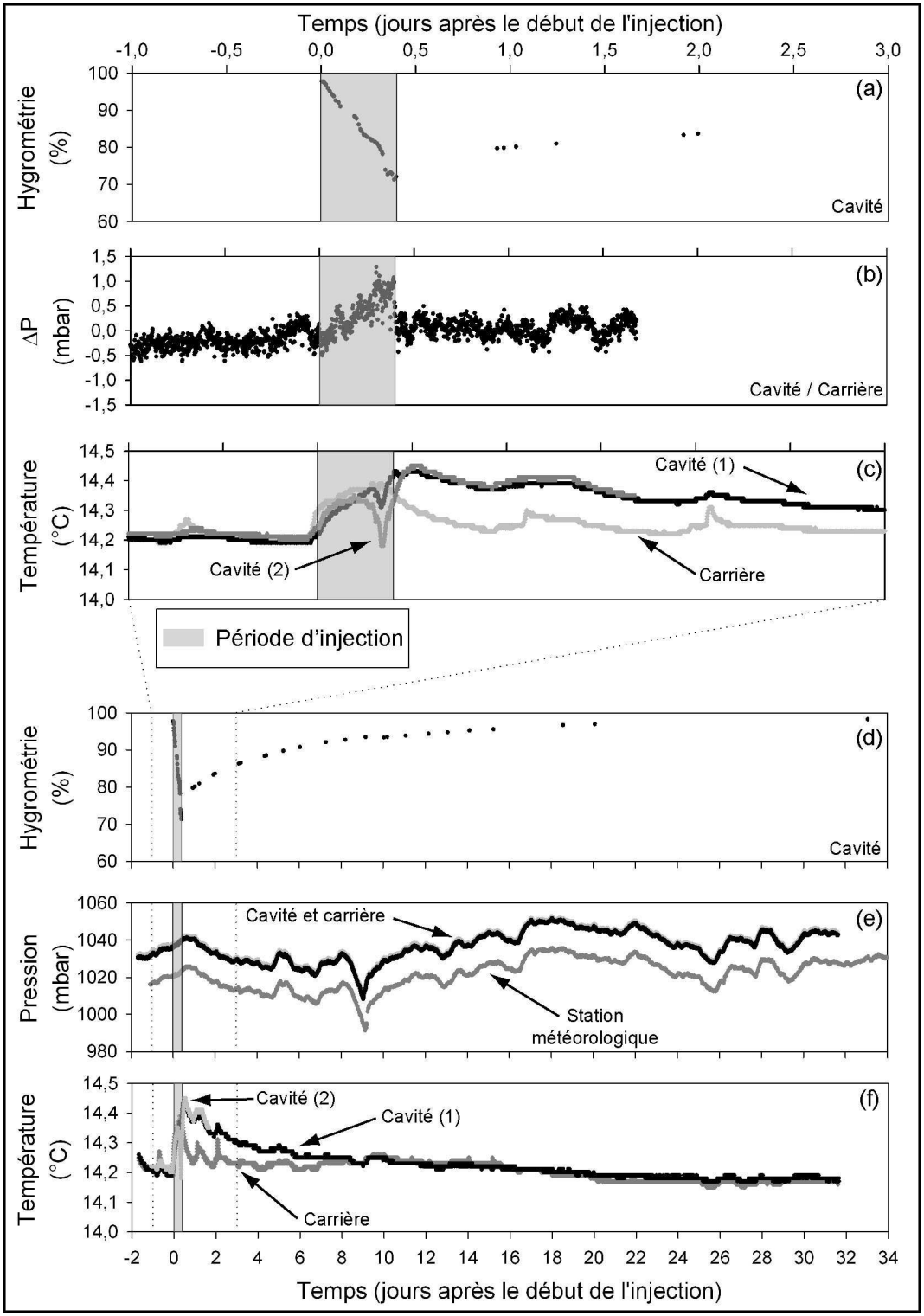

Figure 6.8 : Évolution des paramètres climatiques lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés, avec un zoom sur la période d'injection (a-c) : (a et d) évolution de l'hygrométrie dans la cavité ; (b) évolution de la différence de pression entre l'intérieur de la cavité et la carrière ; (c et f) évolution de la température dans la carrière, et dans la cavité avec un temps d'acquisition de 2 min (1) et 10 s (2) ; évolution de la pression dans la cavité, dans la carrière et à la surface du site expérimental. La période d'injection est indiquée en gris.

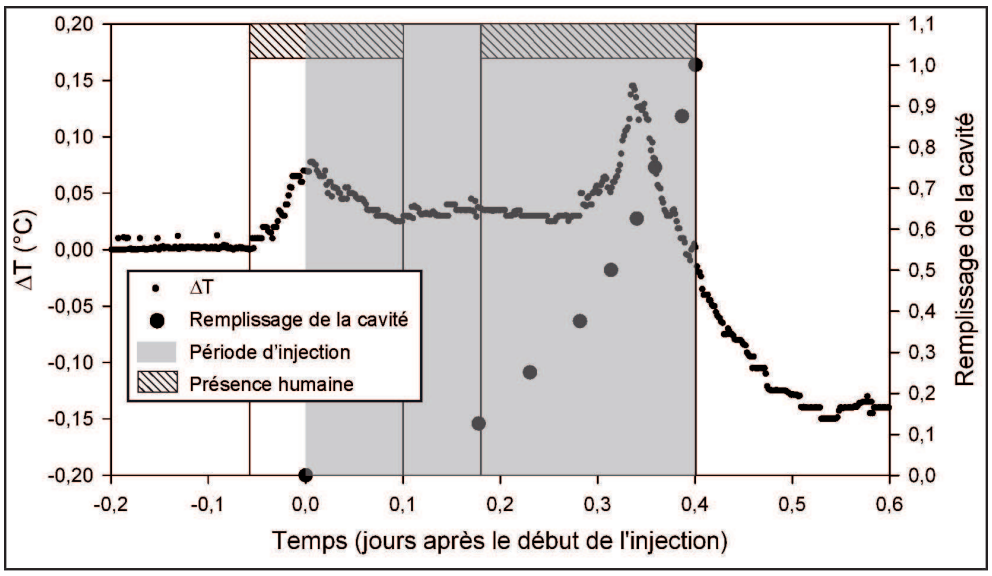

Figure 6.9 : Remplissage de la cavité (gros rond) et évolution de la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité (petit rond) lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés La période d'injection est indiquée en gris et la présence humaine avec les traits diagonaux.

la cavité expérimentale augmente pendant toute la période de leur présence et en fonction de l'activité régnant devant la cavité. Une fois la période d'injection terminée, le gradient s'inverse puisque l'air devant la cavité se renouvelle plus facilement qu'à l'intérieur de celle-ci.

La phase d'injection de gaz dans la cavité a été contrôlée le plus précisément possible afin de ne pas induire de perturbation physique trop importante, en particulier en ce qui concerne la pression. La variation de pression liée à l'injection du gaz dans la cavité expérimentale peut être considérée comme négligeable. En effet, la différence de pression entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité est inférieure à 2 mbar comme le montre le graphique (b) de la figure 6.8. De plus, les variations naturelles de pression pendant la période de l'injection sont de l'ordre de 4 mbar et d'environ 40 mbar pour l'entière période de l'expérience. Les variations de température ont été plus marquées par cette phase de l'expérience mais peuvent aussi être considérées comme négligeables puisqu'elles sont inférieures à 0.3 °C. La perturbation physique liée à la phase d'injection qui a été la plus importante concerne l'hygrométrie. En effet, celle-ci chute de 30 % lors de la phase d'injection. Il est probable que cet assèchement lié à l'injection d'un gaz sec dans la cavité expérimentale ait entrainé l'assèchement du milieux poreux au toit de la cavité expérimentale. L'observation de l'ensemble des paramètres climatiques au niveau de la cavité expérimentale montrent que la phase d'injection a été contrôlée avec succès et que les conditions pour une fuite diffuse ont été réalisées.

6.3.3 Quantification des concentrations en CO_2 et gaz rares au niveau de la source et dans le massif carbonaté

Afin de suivre l'évolution des concentrations en gaz rares et du CO_2 dans et autour de la cavité expérimentale, un suivi géochimique a été réalisé tout au long de l'expérience. Ceci a permis de suivre l'extension des différents panaches de gaz dans l'espace et le temps. Les variations de concentration en CO_2 ont été quantifiées à l'aide du micro-GC et du système automatisé en fonction de la distance de la source. La teneur en gaz rare a été mesurée par l'IFPEN par *Quadsoil*. Les appareils analytiques et protocoles utilisés ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans cette section.

6.3.3.1 Séparation et quantification du CO_2 par chromatographie en phase gazeuse

Afin de suivre l'évolution des fortes concentrations en CO_2 ($> 20\,000$ ppmv), des analyses de gaz ont été réalisées à l'aide du micro-GC. La voie B de cet appareil (colonne PPQ, 10 m) a été utilisée pour séparer le CO_2 des autres gaz de l'atmosphère et le quantifier avec le protocole présenté dans le tableau 6.3. La limite de détection pour ce gaz est de 20 ppmv et l'erreur de mesure est de l'ordre de 6 %. Deux courbes d'étalonnage ont également été créées pour le CO_2 : une pour les faibles concentrations (10 000-100 000 ppmv) et une pour les fortes concentrations (100 000-950 000 ppmv). La colonne utilisée pour séparer le CO_2 des autres gaz de l'air étant plus résistante aux conditions climatiques de la carrière, la séparation a pu être conservée tout au long de l'expérience, ne nécessitant aucun conditionnement de la colonne et permettant d'espacer les étalonnages de la machine puisque la réponse du micro-GC était constante. L'échantillonnage du gaz s'est fait de la même façon que lors de l'expérience de traçage à l'argon et à l'hélium, à savoir à l'aide d'une pompe manuelle (MV8010, Mityvac, États-Unis) avec 30 aspirations. Par ailleurs, des vannes plus étanches ont partiellement remplacé les "T" de prélèvements en amont des électrovannes.

Ce protocole a permis de suivre l'évolution des concentrations en CO_2 dans la cavité (sondes CB et CH) et sur son pourtour (sondes CT, CE et CO). Les évolutions des concentrations en CO_2 dans la cavité expérimentale et sur son pourtour sont présentées sur la figure 6.10. Les concentrations en CO_2 dans la cavité augmentent d'une valeur égale à la concentration atmosphérique ($\approx$ 400 ppmv) à environ 760 000 ppmv en haut (sonde CH) et 910 000 ppmv en bas (sonde CB).

Une fois la période d'injection terminée, la concentration en CO_2 commence à décroitre suivant une diminution presque linéaire avec le logarithme du temps. Les concentrations mesurées en haut, en bas et dans le toit (CT) de la cavité sont équivalentes environ 6 jours après le début de l'injection, indiquant l'homogénéisation des concentrations. Les concentrations des sondes situées sur les côtés de la cavité (CE et CO) sont équilibrées de la même façon au bout de la même

Tableau 6.3 : Paramètres analytiques du micro-GC pour la séparation du CO_2

Paramètre	Valeur	Unité
Temps d'échantillonnage	30	s
Volume d'échantillonnage	10	mL
Temps d'analyse	225	s
Temps de stabilisation	5	s
Température de la ligne d'échantillonnage	60	°C
Voie B		
Gaz vecteur	He	
Type de détecteur	TCD	-
Dénomination du canal	PPQ	-
Température de la colonne	40	°C
Température de l'injecteur	40	°C
Temps d'injection	40	ms
Temps du "*backflush*"	N/A	s
Mode de pression	statique	-
Pression initiale	12	psi

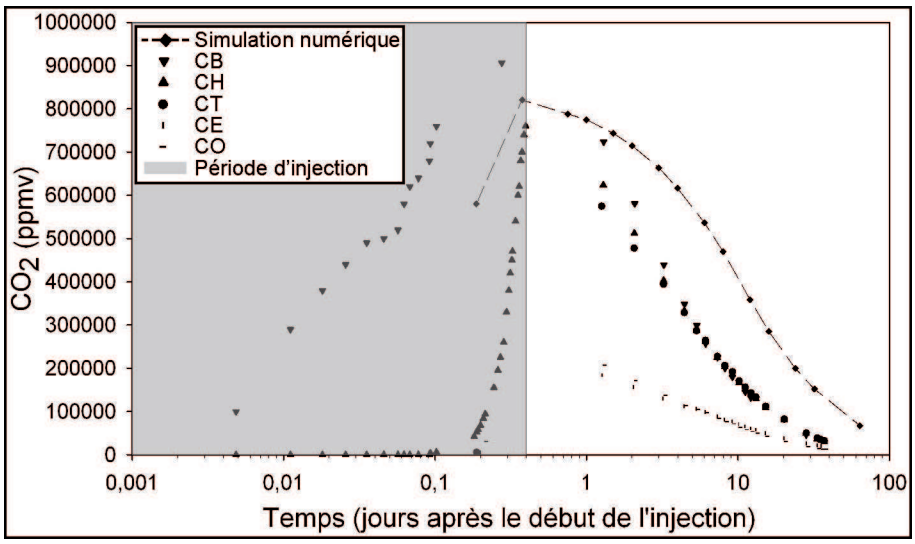

Figure 6.10 : Évolution des concentrations en CO_2 mesurées et simulées dans et autour de la cavité expérimentale lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés. Les concentrations en bas (CB, triangles vers le bas), en haut (CH, triangles vers le haut), sur les côtés (CO et CE, traits horizontaux et verticaux, respectivement) et dans le toit (CT, ronds) de la cavité sont présentées en fonction du temps. Le résultat des simulations réalisés avec COORES^{TM} est représenté par les ronds reliés par des pointillés (chapitre 6.4). La période d'injection est indiquée en gris.

période. La différence de concentration observée entre la composition du gaz injecté et les mesures réalisées en bas de la cavité peuvent s'expliquer par le fait que les trois gaz injectés n'ont pas la même masse molaire ni le même coefficient de diffusion dans l'air, induisant une répartition à l'intérieur de la cavité. Ceci peut expliquer le fait d'avoir mesuré dans le bas de la cavité des concentrations en CO_2 supérieures à la concentration du gaz injecté.

Le flux de CO_2 s'échappant de la cavité expérimentale a été calculé à partir des concentrations mesurées dans le temps et du volume de la cavité, en supposant que la fuite ne pouvait se faire que par le toit de celle-ci. Le flux de CO_2 sortant de la cavité est présenté sur la figure 6.11. Il diminue d'environ 8.5 à 0.1 mol m^{-2} d^{-1} en 35 jours.

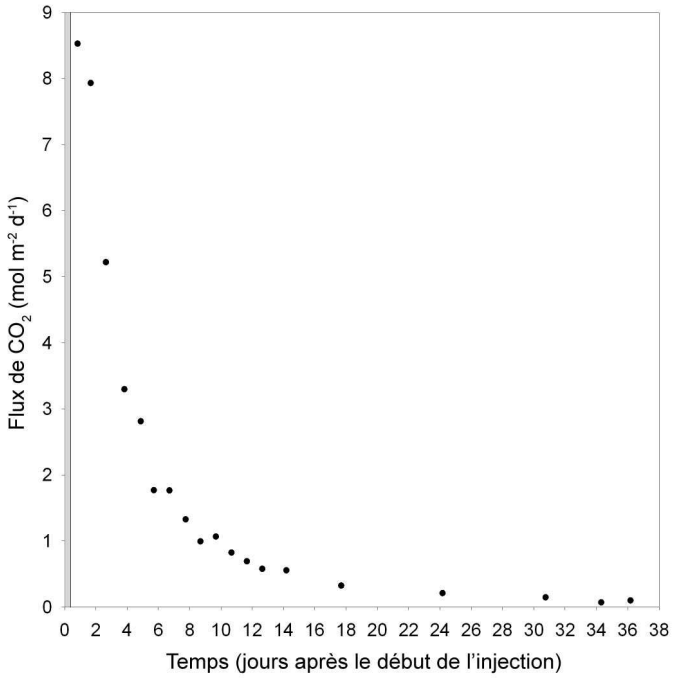

Figure 6.11 : Évolution des flux de CO_2 sortant de la cavité lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés. La période d'injection est indiquée en gris.

6.3.3.2 Quantification du CO_2 dans le massif carbonaté par le système automatisé

Les faibles concentrations en CO_2 (inférieures à 20 000 ppmv) ont été suivies dans le massif carbonaté à l'aide du système automatisé présenté dans le chapitre 5.4.1. L'évolution des concentrations en CO_2 des sondes situées dans le massif autour de la cavité expérimentale (sondes CN, LS, LH, LMH, LMB, LB et A) est présentée sur la figure 6.12. Les caractéristiques des différents pics observés sont résumés dans le tableau 6.4. Dans ce tableau sont décrits les paramètres suivants :

- minimum : valeur moyenne des concentrations mesurées 2 jours avant le début de l'expérience de fuite (ppmv),
- maximum : concentration maximum mesurée après le début de l'expérience de fuite (ppmv),
- facteur d'enrichissement calculé à partir de la relation : $F = \dfrac{C_{max} - C_{min}}{C_{min}}$ (-),
- sommet du pic ou temps de rétention : centre de la période pour laquelle la valeur normalisée du pic est supérieure à 99 % (jours),
- largeur à mi-hauteur : largeur du pic dont les valeurs normalisées sont supérieures à 50 % (jours).

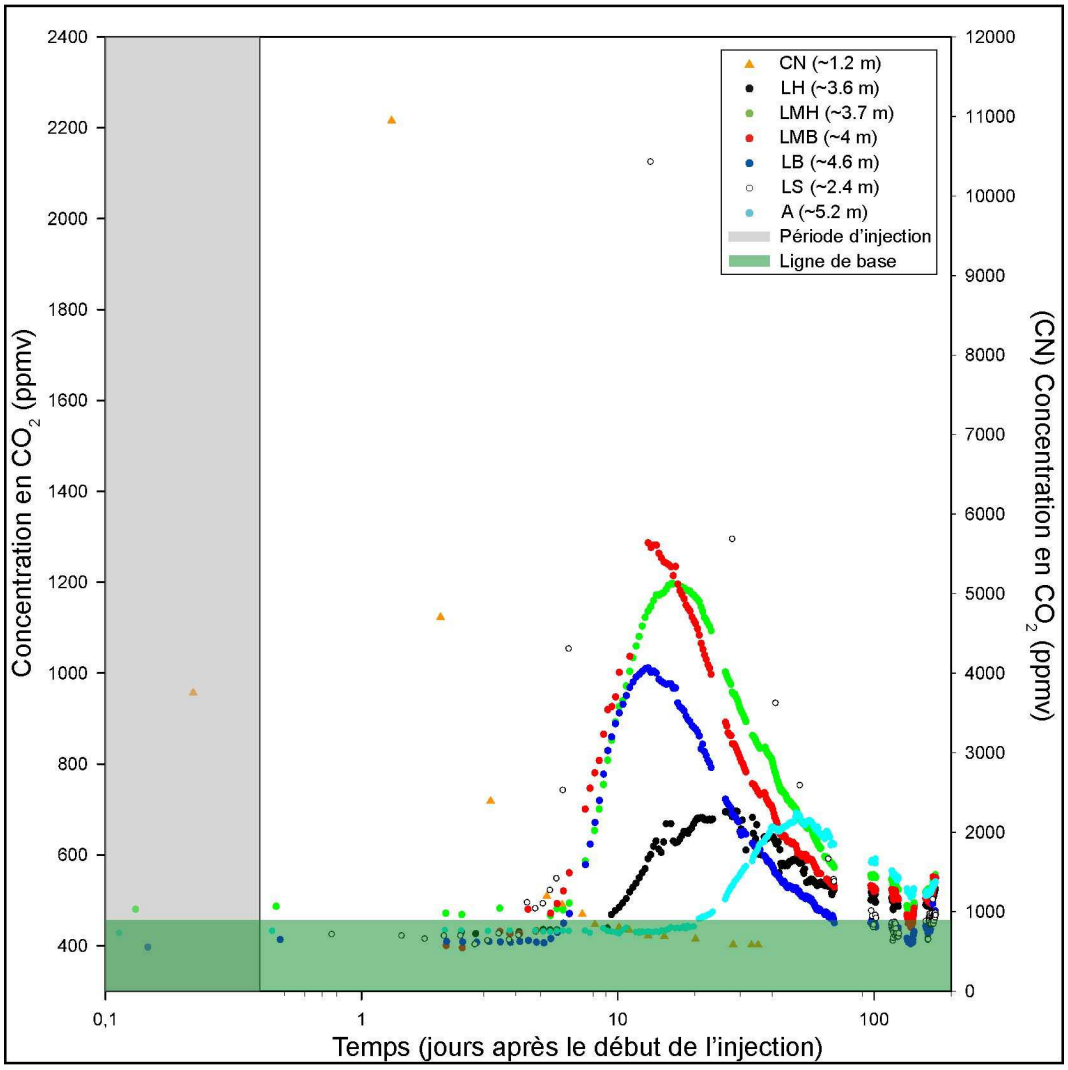

Figure 6.12 : Évolution des concentrations en CO_2 mesurées dans le massif carbonaté entourant la cavité lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés. La distance à la cavité de chaque sonde est indiquée dans la légende. La ligne de base est indiquée en vert et la période d'injection en gris.

Tableau 6.4 : Caractéristiques des pics de CO_2 observés dans le massif carbonaté

Sonde	C_{min} (ppmv)	C_{max} (ppmv)	Facteur d'enrichissement (%)	Temps de rétention (jours après le début de l'injection)	Largeur à mi-hauteur (jours)
A	427	692	62.1	49.78	87.9
CN	438	> 10 946	>2 399	<1.31	<1.81
LS	425	>2 125	>400	6.43<LS<13.43	<7
LH	423	696	64.5	28.97	40.8
LMH	466	1 196	156.7	16.30	30.2
LMB	395	1 286	225.6	13.15	19.9
LB	393	1 011	157.3	13.14	19.2

Les concentrations en CO_2 dans le massif carbonaté évoluent entre 390 et 470 ppmv juste avant que l'expérience ne commence, à des valeurs comprises entre 700 et 11 000 ppmv en fonction de la sonde, ce qui représente un facteur d'enrichissement compris entre 62 et 2 400 %. Les temps de rétention des pics de CO_2 sont compris entre 0 et 50 jours environ en fonction de la sonde. Ces pics présentent une largeur à mi-hauteur comprise entre des valeurs inférieures à 1.8 jours pour le point le plus proche de la cavité à environ 90 jours pour le point le plus éloigné ayant enregistré une variation de CO_2 significative par rapport à la ligne de base. Le front compressif (partie montante du pic) est plus accentué à faible distance de la cavité, à l'exception du point LH. Les concentrations en CO_2 les plus élevées ont été observées au plus proche de la cavité, suggérant que les réactions chimiques liées à cette expérience ont eu lieu à proximité de celle-ci. Plus les sondes sont proches de la cavité, plus les pics sont aigus et les concentrations maximales enregistrées élevées. A l'exception du point LH, plus les sondes sont loin de la cavité, plus le pic est atténué et moins le front compressif est accentué. Les caractéristiques du milieu carbonaté semblent jouer un rôle très important dans le transport du gaz. En effet, pour des sondes situées pratiquement à la même distance de la source (sondes LH, LMH, LMB et LB), les variations de concentration en CO_2 enregistrées au niveau de ces sondes sont assez différentes, en particulier pour la sonde LH (figure 6.13). Ceci semble indiquer que le gaz a emprunté des chemins préférentiels en fonction des caractéristiques du massif, du type de faciès et de la saturation en eau.

Les évolutions des concentrations aux points CK3, CK4 et CK5 entre le 3 décembre 2011 (date de leur mise en place) et le 5 mars 2013 sont présentées sur la figure 6.14. Les concentrations en CO_2 mesurées en CK3 évoluent entre

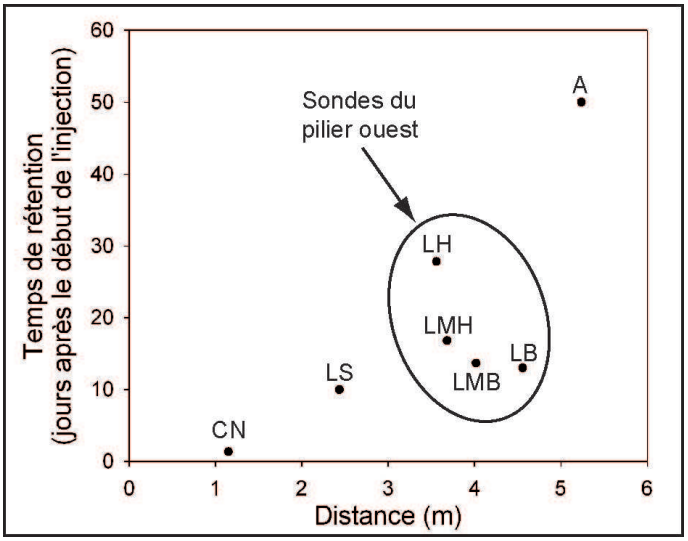

Figure 6.13 : Temps de rétention du CO_2 en fonction de la distance à la source lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés.

395 et 4 292 ppmv, avec une moyenne de 1 487 et un écart-type de 605 ppmv. Les concentrations en CO_2 mesurées en CK4 évoluent entre 377 et 1 514 ppmv, avec une moyenne de 634 et un écart-type de 165 ppmv. Les concentrations en CO_2 mesurées en CK5 évoluent entre 379 et 14 605 ppmv, avec une moyenne de 2 014 et un écart-type de 1 596 ppmv. Comme indiqué dans le chapitre 5.4.2, leur comportement prête à confusion. En effet, des pics de concentration en CO_2 sont présents sur ces graphiques (en particulier pour CK5 et CK3), mais ceux-ci peuvent être à la fois liés à l'expérience de fuite diffuse ou aux variations naturelles observées en surface suite à la pose de raccords. En effet, une relation exponentielle est trouvée entre CK5 et CS avec un coefficient de détermination de 0.91. Cependant, les concentrations les plus élevées en CK5 ont été mesurées au mois de décembre 2012 par rapport à toute la période d'acquisition depuis la mise en place de la sonde. Le pic en forme de créneau observé en CK3 entre le 20 décembre et le 13 janvier 2012 est probablement lié à l'injection mais il est difficile d'expliquer cette forme de créneau alors que l'injection elle-même n'a pas été sous cette forme. Le gaz a peut-être utilisé un chemin préférentiel sous forme de fracture laissée par le forage pour arriver jusqu'à ce point. Le point CK4 situé en dessous n'a pas enregistré de variations aussi conséquente. Il est possible que le forage réalisé avant l'expérience ait eu pour conséquence la création d'un chemin préférentiel par lequel un flux constant vers la surface se serait instauré, donnant cette forme au signal. Des mesures isotopiques sur le carbone auraient pu lever cette incertitude. En effet, le CO_2 injecté avait une composition isotopique différente de celle du CO_2 produit dans la zone vadose carbonatée mais les analyses isotopiques réalisées par l'IFPEN sur certains échantillons de gaz collectés au niveau de ces sondes pendant cette période n'ont pas été suffisamment concluant pour pouvoir interpréter de façon définitive ces observations.

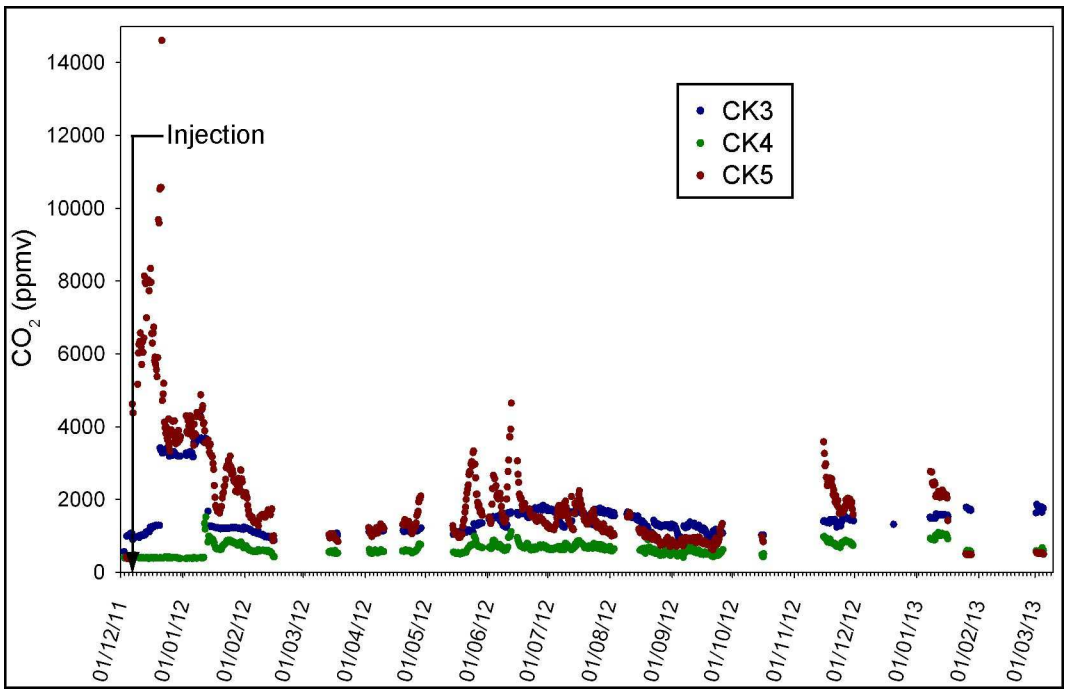

Figure 6.14 : Évolution temporelle des concentrations observées en CO_2 aux niveau des sondes CK3 (bleu), CK4 (vert) et CK5 (marron).

6.3.4 Discrimination et quantification des gaz rares par *QuadSoil*

L'évolution des concentrations en gaz rare dans la cavité expérimentale ainsi qu'au niveau de la sonde LH ($\approx$ 3.6 m de la cavité) a été suivie à l'aide d'un système développé par l'IFPEN appelé *QuadSoil*. Ce système semi-portatif d'environ 60 kg est composé d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS, Pfeiffer Prisma 0-200 amu) situé en aval d'une ligne de préparation à vide poussé ($\approx 10^{-5}$ mbar). Afin de prévenir toute contamination du système, l'échantillonnage pour ce type d'analyse se fait uniquement au moyen de tubes en acier inoxydable (Garcia *et al.*, 2013). Le *QuadSoil* permet de déterminer, entre autre, la composition en He et Kr des échantillons gazeux. L'étalonnage de cet appareil se fait à l'aide d'étalons de gaz. L'analyse d'un échantillon de gaz dure environ 15 min. L'incertitude de cette méthode d'analyse est de 10 et 8 % pour l'hélium et le krypton, respectivement (Garcia *et al.*, 2013).

L'évolution des concentrations en He et Kr observées en haut de la cavité (sonde CH) lors de l'expérience d'injection de CO_2 et traceurs associés est présentée sur la figure 6.15. Pendant la période d'injection, les concentrations en He et Kr augmentent de leur concentration naturelle (environ 5 et 1 ppmv pour He et Kr, respectivement) à environ 47 900 et 48 100 ppmv, respectivement. A la fin de la période d'injection, la concentration en He (resp. Kr) diminue, passant de 47 900 ppmv (resp. 48 100 ppmv) à 8 ppmv (resp. 1 606 ppmv), 33 jours après le début de l'injection. De la même façon que pour le CO_2, les flux de gaz rares sortant par le toit de la cavité ont été calculés. Leur évolution est présentée sur la figure 6.16. Ils diminuent dès la fin de l'injection, passant d'environ 0.75 et 0.80 mol m^{-2} d^{-1} en fin d'injection à 0.01 et 0.02 mol m^{-2} d^{-1} au bout de 20 jours après le début de l'injection, pour He et Kr, respectivement.

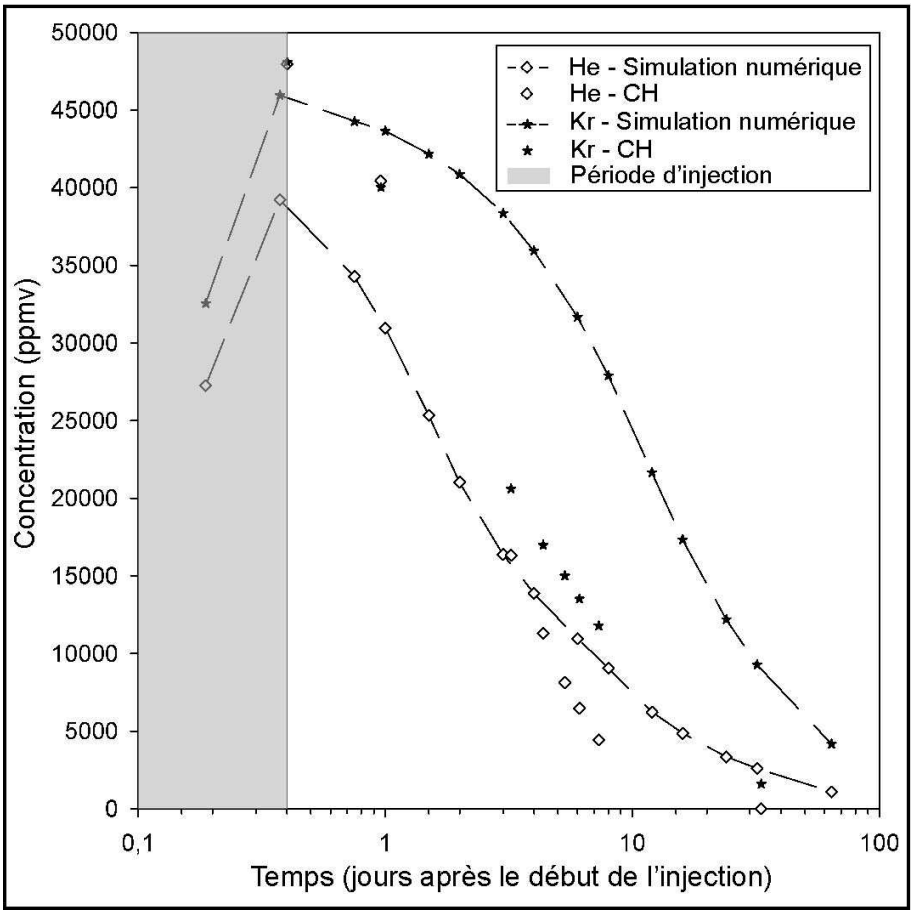

Figure 6.15 : Évolution des concentrations en gaz rares mesurées et simulées dans la cavité expérimentale lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés. Le résultat des simulations réalisées avec COORES^{TM} est représenté par des pointillés (chapitre 6.4). La période d'injection est indiquée en gris.

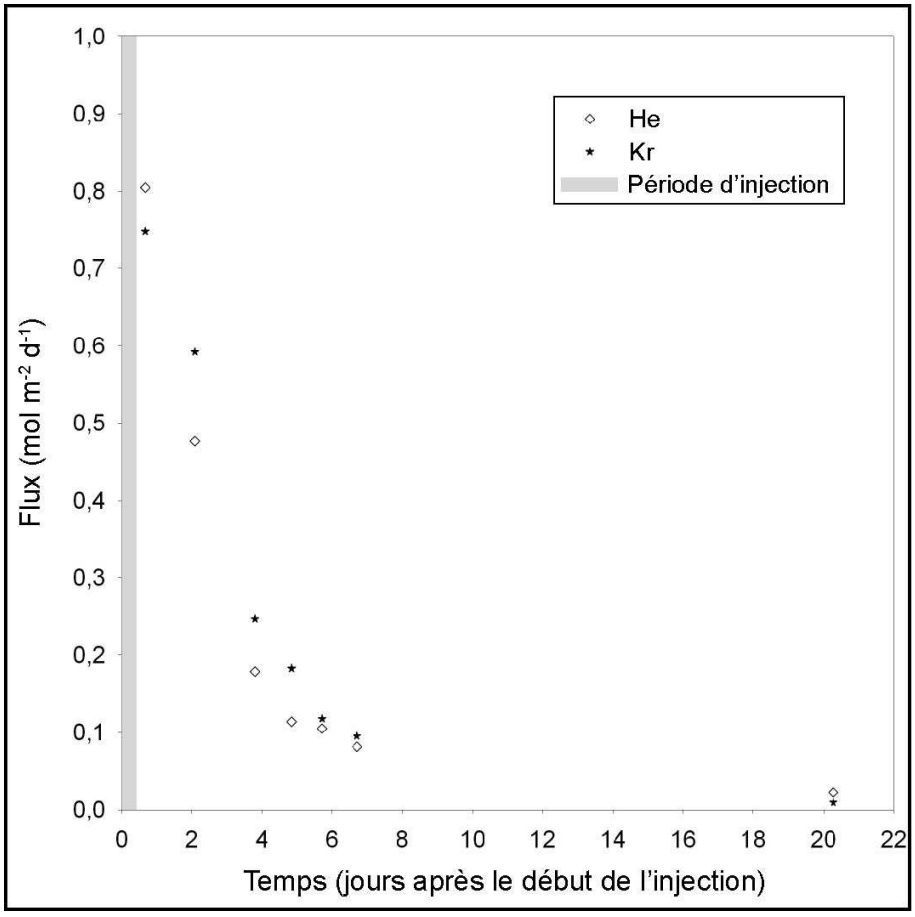

Figure 6.16 : Évolution des flux de He et Kr sortant de la cavité lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés. La période d'injection est indiquée en gris.

6.4 Interprétation par modèle numérique d'une expérience de fuite diffuse en ZNS carbonatée

La modélisation numérique consiste à construire un ensemble de fonctions mathématiques décrivant les phénomènes étudiés. Cet outil permet de prédire les modifications d'un système en faisant varier les variables de départ. Les modèles numériques servent à étudier différents processus et simuler plusieurs scénarios afin de tester des hypothèses sans avoir recours à l'expérimental. En effet, les dispositifs expérimentaux ne sont pas toujours évident à mettre en place en fonction des systèmes étudiés et l'utilisation de modèle numérique peut s'avérer être un gain de temps et d'argent. Les résultats issus de ces simulations doivent cependant être confirmés par des expériences afin de valider la véracité du modèle.

Des simulations numériques ont été menées par l'IFPEN à l'aide du logiciel COORES^{TM} (*CO_2 Reservoir Environmental Simulator*). Ce logiciel est développé par l'IFPEN pour étudier les procédés de stockage du CO_2, du puits jusqu'à l'échelle du bassin (Le Gallo *et al.*, 2006; Parra *et al.*, 2007; Tillier *et al.*, 2007; Trenty *et al.*, 2006). Une grande précision peut être atteinte dans la reproduction de la géométrie et des propriétés du milieu modélisé. A partir d'une grille structurée ou non, le logiciel COORES^{TM} simule le transport en 3 dimensions de composés multi-éléments et triphasiques dans un milieu poreux hétérogène. Les équations de conservation de masse sont résolues par une approche newtonienne. La perméabilité et les variations de pression capillaire liées au changement de porosité sont intégrées à partir de lois porosité-perméabilité et porosité-pressions capillaires de type Kozeny-Carman, Labrid ou Fair-Hatch (Le Gallo *et al.*, 1998). Les caractéristiques géométriques du système ont été reproduites aussi précisément que possible dans une grille X-Y-Z de dimension 22 m $\times$ 23 m $\times$ 12 m divisée en 80 $\times$ 72 $\times$ 49 cellules de différentes tailles. Les conditions imposées aux limites sont : une concentration atmosphérique située au sommet du modèle et un flux nul au niveau des murs et du sol de la cavité expérimentale (ΔX = 2 m, ΔY = 2.25 m, ΔZ = 2 m). Des valeurs moyennes ont été retenues pour décrire le site expérimental (calcaire, lentille d'argile et autres propriétés du site expérimental). La porosité du calcaire a été fixée à 30 %, la perméabilité à 10 D, la tortuosité à 1.5 et la saturation en eau dans le massif à 25 %. La diffusion moléculaire dans l'air du CO_2, He, Ar et Kr a été fixée à 1.00, 6.40, 1.25 et 0.85 $m^2\ d^{-1}$, respectivement. La dissolution dans l'eau a été prise en compte uniquement pour le CO_2 (KI = 1 115) puisque les gaz rares ont plus d'affinité pour la phase gazeuse que pour la phase aqueuse. Les paramètres physiques et chimiques pour les simulations numériques sont présentés dans les tableaux 6.5 et 6.6.

Les résultats des simulations numériques à l'aide du logiciel COORES^{TM} au niveau de la cavité expérimentale ont été en partie présentés dans les figures 6.5, 6.10 et 6.15. Pour l'expérience de traçage à l'argon (figure 6.5) ainsi que pour

Tableau 6.5 : Paramètres physiques intégrés dans les simulations faites à l'aide du logiciel COORES^{TM}

	Porosité (%)	Perméabilité (mD)	Saturation en eau(%)	Tortuosité (-)	Van Genuchten	Brooks et Corey	ΔX (m)	ΔY (m)	ΔZ (m)
Cavité expérimentale	100	10^6	1	0.01	(-)	(-)	2	2.25	2
Parois de la cavité	0.1	0.01	1	-	-	-	-	-	-
Air	100	10^6	1	0.1	-	-	-	-	-
Calcaire	30	10^4	25	1.5	$n = 1.458$ $\alpha = 0.458$ $m = 0.314$	$\lambda = 0.781$ Pd= 0.080	-	-	-
Argile	1	1	-	-	-	-	-	-	2.5

Tableau 6.6 : Paramètres chimiques intégrés dans les simulations faites à l'aide du logiciel COORES^{TM}

	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	Diffusion moléculaire dans l'air ($m^2\ d^{-1}$)	Dissolution dans l'eau (KI)
Air	28.8	1.25	-
CO_2	44	1.00	1 115
He	4	6.40	-
Ar	39.95	1.25	-
Kr	83.8	0.85	-

l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (figures 6.10 et 6.15), les résultats expérimentaux au niveau de la cavité sont en accord avec ceux des simulations numériques. En effet, les concentrations observées au sein de la cavité expérimentale et en particulier lors de l'expérience de traçage à l'argon, sont presque confondues avec les résultats issus de la simulation numérique. Concernant l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (figure 6.15), les résultats expérimentaux suivent la même tendance que les résultats de la simulation numérique, à savoir une concentration en He baissant plus rapidement que celle du Kr, à cause d'un coefficient de diffusion pour l'hélium 7.5 fois plus grand que celui du krypton. De plus, la fuite s'effectue par le toit de la cavité et He est environ 20 fois plus léger que Kr (tableau 6.6). Les maximums de concentration en He et Kr sont 1.22 et 1.05 plus petits que ceux prévus par la modélisation. Les résultats de la simulation numérique prévoyaient une décroissance plus lente des concentrations dans la cavité d'injection. Ces légères différences peuvent s'expliquer par l'écart existant entre la composition théorique du gaz commandé (prise en compte lors des simulations) et celui effectivement injecté. Par ailleurs, la réalisation de la phase d'injection n'a pas forcément suivi l'injection "mathématique" simulée avec le logiciel COORES^{TM}. Les différences observées au niveau de la vitesse de décroissance des concentrations en gaz rares dans la cavité expérimentale peuvent être expliquées par une perméabilité ou porosité plus grandes, et/ou par une tortuosité ou une saturation en eau plus faibles, à proximité de la cavité. Pour la figure 6.10, la concentration maximale atteinte dans la cavité par la simulation numérique ($\approx$ 825 000 ppmv au centre de la cavité) est en accord avec une moyenne pondérée des concentrations mesurées en CB et CH à la fin de la période d'injection (910 000 et 760 000 ppmv, respectivement). La différence de vitesse de diminution des concentrations en CO_2 mesurées et simulées peut être expliquée par une plus grande perméabilité ou porosité aux abords de la cavité, ou par une tortuosité ou une saturation en eau plus faibles à proximité de celle-ci.

Concernant l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés, pour les points de mesures situés dans le massif carbonaté, les résultats obtenus expérimentalement sont comparés à ceux issus des simulations numériques dans le tableau 6.7. Ce tableau présente la différence de temps de rétention (expérimental − modèle, en jours), ainsi que le rapport des concentrations maximum (modèle / expérimental, sans unité). Les retards observés par rapport au modèle pour le CO_2 sont compris entre 5 et 34 jours, avec des concentrations en CO_2 13 à 52 fois plus faibles que celles prévues par la modélisation. Au niveau de la sonde LH, la comparaison des résultats expérimentaux et des simulations est présentée sur la figure 6.17. Cette figure montre les différences obtenues entre les résultats provenant des simulations numériques et ce qui a été observé expérimentalement. Le maximum en He est retardé d'environ 0.2 jours par rapport à ce qui est prévu par le logiciel COORES^{TM}. En revanche, le maximum en Kr est observé expérimentalement environ 3.7 jours avant ce qui est prévu par le logiciel COORES^{TM}. Cependant, aucun prélèvement n'a été effectué pendant la nuit suivant le début de l'injection, pouvant laisser supposer que le maximum du pic d'hélium est également arrivé en avance par rapport aux prédictions du logiciel COORES^{TM}. Les concentrations mesurées expérimentalement sont entre 8.4 et 6.6 fois plus petites que les concentrations données par la simulation numérique. Concernant le CO_2, le maximum est observé environ 21 jours plus tard que ce que prévoit la simulation numérique, avec une concentration 26.2 fois plus petite.

Les résultats des observations expérimentales sont en accord avec les résultats des simulations numériques réalisées avec le logiciel COORES^{TM}pour les points de mesure situés au niveau de la source, tandis qu'il existe de nombreuses différences pour les sondes situés à quelques mètres de celle-ci. Ceci souligne la difficulté de mettre en place des modèles numériques de transport pertinents, même à une échelle décamétrique. Par ailleurs, les simulations faites avec le logiciel COORES^{TM}n'ont pas pris en compte l'aspect réactif du transport. Le modèle numérique a été efficace pour prédire l'extension des panaches des gaz en prenant en compte le ratio signal sur bruit, donné par la mise en place de la ligne de base. Cependant, il y a des différences majeures au niveau des temps d'arrivés et de l'amplitude des signaux observés. Une atténuation plus importante que celle prévue par la modélisation a été observée. Les prédictions numériques prévoyaient une arrivée simultanée du Kr et du CO_2, 8 jours après le début de l'injections au niveau de la sonde LH, alors que les pics de ces gaz ont été mesurés après 4.35 et 28.97 jours, respectivement. Les résultats montrent que les concentrations en CO_2 mesurées expérimentalement sont 13 à 52 fois plus petites que celles prévues par le modèle numérique. Le délai le plus court observé est de l'ordre de 60 % de retard par rapport aux prédictions du modèle numérique. Dans leur étude, Lewicki *et al.* (2008) ont observé un retard de la courbe de percée de 30 % par rapport à leurs prédictions numériques. La différence de cohérence entre les résultats expérimentaux et le modèle, par rapport à cette étude, provient probablement du fait que Lewicki *et al.* (2008) ont injecté le gaz en dessous d'un aquifère. Le gaz a donc dû passer à travers un milieu saturé ce qui n'a pas été le cas dans

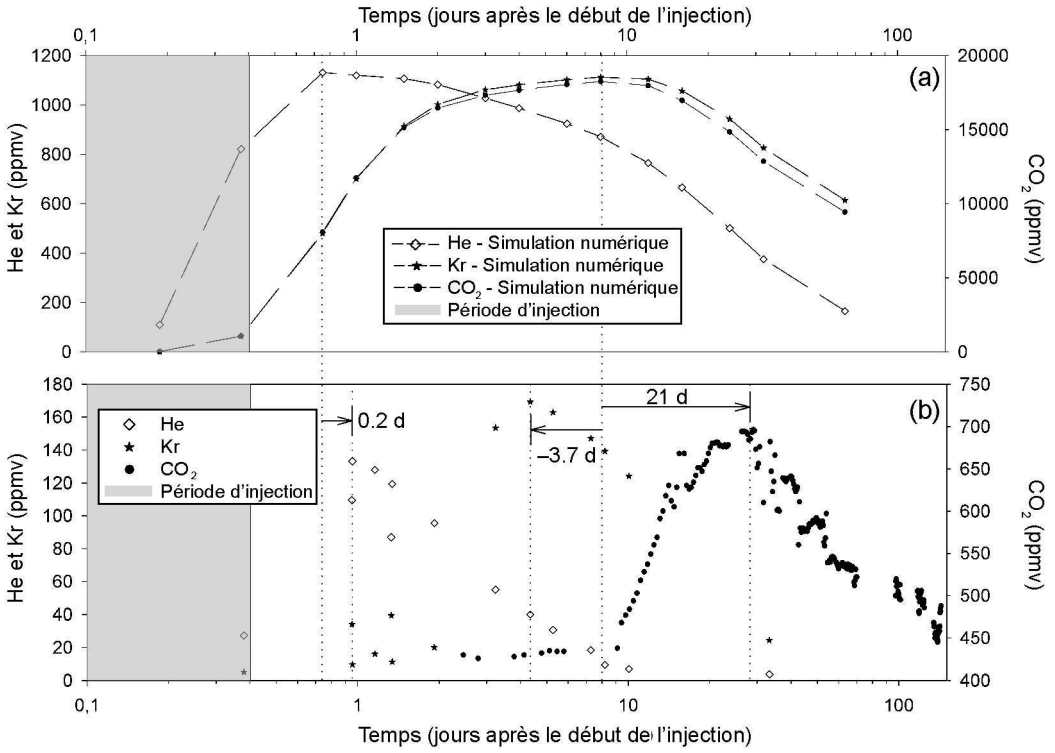

Figure 6.17 : Évolution des concentrations observées (b) et simulées (a) en CO_2 et gaz rares au point LH lors de l'injection de CO_2 et traceurs associés. La période d'injection est indiquée en gris.

Tableau 6.7 : Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux issus de la modélisation à l'aide du logiciel COORES^{TM} pour les sondes situées dans le massif carbonaté

Sonde	Gaz	Différence de temps de rétention (exp - sim) (jours)	$\frac{C_{max_sim}}{C_{max_exp}}$ (-)
A	CO_2	33.8	13.1
CN	CO_2	Trop proche	Trop proche
LS	CO_2	12.7	52.1
LH	He	<0.21	8.5
	Kr	−3.65	6.6
	CO_2	21.0	26.2
LMH	CO_2	8.3	15.2
LMB	CO_2	5.2	13.6
LB	CO_2	5.1	14.3

l'expérience de fuite présentée ici. De plus, Lewicki *et al.* (2008) ont injecté le gaz pendant plusieurs jours avec un débit continue, induisant du transport par advection au lieu des processus de diffusion recherchés dans les expériences présentées ici. La différence de rapport de concentration en CO_2 entre les résultats des simulations numériques et les concentrations observées expérimentalement, au point LH, montrent que ce point d'échantillonnage n'a pas réagit de la même façon que les autres points situés sur ce pilier (LMH, LMB et LB). En effet, les retards observés pour le CO_2 aux sondes LMH, LMB et LB sont compris entre 5 et 9 jours alors qu'il est de 21 jours pour le point LH. De même, les rapports de concentrations (modèle / expérimental) sont compris entre 13 et 16 pour les sondes LB, LMB et LMH alors qu'il est supérieur à 26 pour le point LH. Le point A par exemple, bien qu'ayant un retard très important par rapport aux résultats des simulations numériques, a un rapport de concentration du même ordre de grandeur que les points LMH, LMB et LB.

6.5 Discussion

Les résultats de ces expériences ainsi que les divergences entre les résultats issus des simulations numériques et ceux obtenus expérimentalement induisent plusieurs questions : certaines d'ordre scientifique et d'autres en rapport avec la surveillance en proche surface d'une fuite de CO_2 provenant d'un site de séquestration géologique. Les paragraphes suivants vont essayer d'apporter des éléments de réponses aux différentes interrogations présentées ci-dessous.

- Quelles sont les origines des différences entre résultats expérimentaux et numériques ?

Les divergences existant entre les prédictions numériques et les résultats expérimentaux peuvent être majoritairement expliquées par la complexité et l'hétérogénéité du milieu poreux comparées aux valeurs moyennes prises en compte dans le modèle. Les écarts de temps de rétention pour les gaz rares et le CO_2 ainsi que les différences de concentrations observées pour le CO_2 sur des sondes très proches les unes des autres en sont un exemple. Les hétérogénéités de porosité (28-42 %), de perméabilité (4-12 D) et d'indices de saturation (15-85 %) n'ont pas été reproduits dans le modèle numérique (tableau 6.5). La tortuosité choisie dans le modèle numérique (1.5) n'est probablement pas représentative de l'anisotropie du système dans son ensemble. Ceci met en avant toute la complexité de prédire l'extension de panaches de gaz dans la zone vadose carbonatée sans une parfaite connaissance de celle-ci afin de reproduire sa géométrie et son hétérogénéité aussi précisément que possible au sein du modèle numérique. Par ailleurs, il est possible que les protocoles d'échantillonnage et d'analyse des gaz induisent une erreur qui pourrait expliquer en partie les différences entre les concentrations issues des simulations numériques et celles obtenues expérimentalement. En effet, une dilution a pu avoir lieu lors de l'échantillonnage du gaz. Il est également possible que la mesure ait perturbé le système (cf. chapitres 5.4.4 et 5.4.1).

- Est-ce que le transport du gaz s'est effectivement fait par diffusion ?

Les résultats portant sur la phase d'injection tendent à montrer que les conditions de transport par diffusion ont été atteintes au niveau de la cavité. En effet, les différences de pression et de température enregistrées peuvent être considérées comme négligeables en comparaison des variations naturelles de ces paramètres dans le système carbonaté. Cependant, les différences de signal en CO_2 observées en fonction des sondes peut suggérer que le transport de ce gaz entre la cavité et les différentes sondes n'a pas été uniquement dirigé par des processus de diffusion. Cette question sera approfondie davantage dans le chapitre suivant.

- Pourquoi les temps de rétention des traceurs ont-ils été inférieurs aux prédictions numériques alors que celui du CO_2 est supérieur ?

- Pourquoi la sonde LH a-t-elle réagit de façon si singulière vis à vis du CO_2, par rapport aux autres sondes installées sur le même pilier ?

L'arrivée "prématurée" des traceurs par rapport au retard observé pour le pic de CO_2 au point LH montre que le transport de ce gaz, entre la cavité expérimentale et ce point de prélèvement, a été différent de celui des traceurs. L'hétérogénéité du massif carbonaté ou la nature chimique des gaz peuvent expliquer ces différences. En effet, l'hétérogénéité du massif carbonaté peut entrainer l'apparition de chemins préférentiels induisant un temps de parcours plus ou moins important. Cependant cette hypothèse devrait s'appliquer à tous les gaz de la même façon, à moins que des processus chimiques interviennent, puisque ceux-ci devraient emprunter le même parcours entre la source et la sonde. Une différence de saturation en eau par exemple pourrait expliquer en partie les différences de retard observées, puisque le krypton et plus particulièrement le CO_2 sont davantage impactés par ce paramètre que ne l'est l'hélium de par leur coefficients de solubilité plus grands (7.1×10^{-6}, 5.7×10^{-5} et 8.2×10^{-4} à 15 °C et 1 atm pour He, Kr et CO_2, respectivement (Lide, 2003)).

Les résultats de Le Roux *et al.* (2013), qui ont effectué des mesures de tomographies de résistivité électrique dans le massif carbonaté autour de la cavité expérimentale, montrent qu'une zone électriquement plus conductrice est présente à proximité de la cavité. Cette zone plus conductrice est située à 40 cm au dessus du toit de la cavité, ainsi que dans le pilier où sont implantées les sondes LH, LMH, LMB et LB. Au niveau de ce pilier, la zone plus conductrice est localisée entre la cavité et le groupe de sondes, s'étendant du niveau du toit de la cavité jusqu'à l'altitude de la sonde LMH environ. Elle entoure la cavité expérimentale sur sa face supérieure (toit) et dans le pilier, entre la cavité et la sonde LH comme le montre la figure 6.18. Cette zone plus conductrice dans cette partie du massif est soit le résultat d'une saturation plus élevée, soit le résultat de la présence d'argile au sens minéralogique (Le Roux *et al.*, 2013). L'impact de différentes saturations en eau sur le transport par diffusion du CO_2 sera traité dans le chapitre suivant. A partir des observations réalisées lors du forage effectué après l'expérience de traçage à l'argon et à l'hélium, il semble vraisemblable que cette zone plus conductrice soit effectivement de l'argile. La présence d'argile sur le parcours entre la cavité expérimentale et la sonde LH peut effectivement expliquer en partie pourquoi le transport du CO_2 jusqu'à la sonde LH a nécessité plus de temps et aussi le fait que le signal observé sur cette sonde est beaucoup plus atténué que sur les autres sondes implantées dans le même pilier. D'une part la présence de cette lentille d'argile augmenterait la longueur du parcours entre la cavité expérimentale et la sonde LH, retardant l'arrivée des gaz ainsi que leur amplitude. En effet, la présence d'argile dans cette zone "obligerait" les gaz à emprunter un autre chemin. Par ailleurs, la dissolution des argiles présents le long du parcours entre la cavité et la sonde LH pourrait entrainer une forte diminution

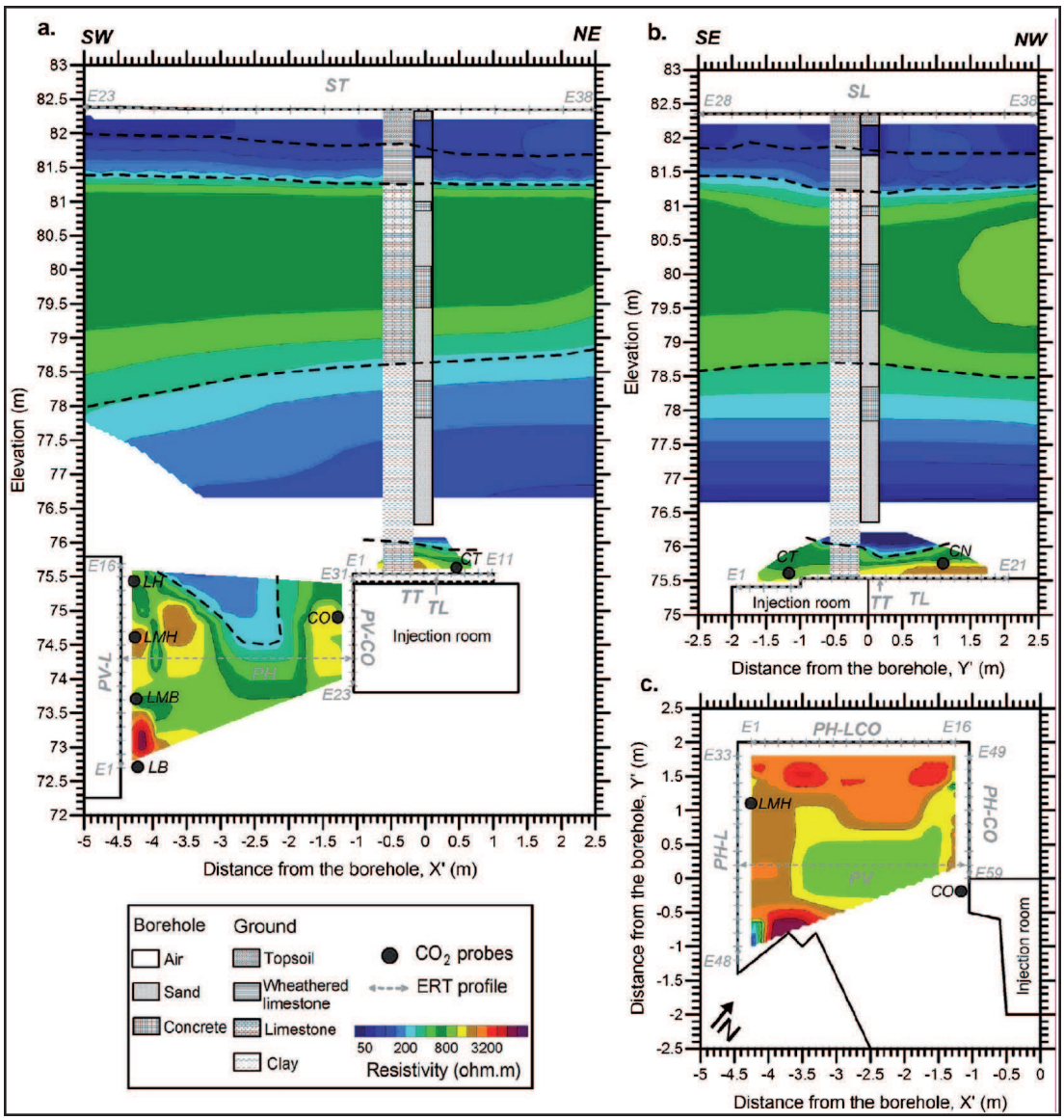

Figure 6.18 : Profils de tomographie de résistivité électrique réalisés avant l'injection de CO_2 et traceurs associés autour de la cavité expérimentale avec l'emplacement des sondes à gaz (Le Roux *et al.*, 2013). Profils verticaux des variations de résistivité relatives : (a) entre la surface et la zone où est située la cavité expérimentale (cavité et pilier ouest) et (b) entre la surface et le toit de la cavité expérimentale. La figure (c) présente le profil horizontal des variations de résistivité relatives dans le pilier situé à l'ouest de la cavité expérimentale.

des concentrations en CO_2 en comparaison d'un parcours au sein d'une formation purement calcaire. En effet, l'équation de dissolution de la calcite montre que pour une mole de calcite, une mole de CO_2 est consommée tandis que la dissolution d'une mole d'argile consomme 6 moles de CO_2 (Harvey *et al.*, 2012). Bien que les réactions chimiques semblent appuyer cette hypothèse, les cinétiques de ces réactions sont nettement plus faibles que celles des matériaux carbonatés, invalidant de ce fait cette théorie. Néanmoins, les cinétiques de dissolution des argiles doivent être étudiées pour savoir si ces réactions pourraient avoir lieu dans le cadre d'une fuite qui durerait plus longtemps pour différentes P_{CO_2}. A la vue des différences de comportement observées, il semble que le choix d'échantillonner les traceurs uniquement au niveau de la sonde à gaz LH n'était pas judicieux vue la complexité du système réservoir carbonaté. Ceci souligne l'importance de la multiplicité des points de mesure.

- Quelle est l'importance de l'établissement d'une ligne de base ? Sur quelle période de temps doit elle être réalisée ?

Ces résultats montrent l'importance de l'établissement d'une ligne de base précise avant les expériences de fuites. Celle-ci a permis de discriminer les variations naturelles des variations induites par l'expérience, en dessous de la couche d'argile. Cela a une importance d'autant plus grande dans la zone de production du CO_2 où les variations spatiales et temporelles des concentrations en CO_2 sont beaucoup plus grandes. L'établissement de cette ligne de base est liée à la surveillance en proche surface d'éventuelles fuites en provenance de site de séquestration géologique de CO_2 profonds. La mise en place d'une ligne de base doit donc être aussi longue que possible et prendre en compte la longévité du site de séquestration du carbone. L'étude de Fabriol *et al.* (2010) préconise son établissement sur la période de pré-injection qui doit durer environ 5 ans. Il semblerait plus raisonnable de la poursuivre au delà de cette période, en la mettant à jour au fur et à mesure tout en vérifiant les tendances à long terme. L'établissement d'une ligne de base est un des points essentiels de la surveillance en proche surface puisque son établissement permettra de distinguer les variations naturelles de celles induites par une fuite. Ceci est primordial dans le cadre d'une surveillance en proche surface qui a pour objectif d'assurer la sécurité pour l'Homme et l'Environnement.

- Est-ce que les méthodes analytiques utilisées dans la présente étude ont été efficaces ?

- Peuvent-elles servir à la surveillance en proche surface ?

- A quelle fréquence ?

- Comment les compléter ?

Ces expériences mettent en avant l'importance des outils et méthodes d'échantillonnage et d'analyse. La pluralité des techniques de quantification du CO_2 ont permis d'améliorer la qualité des analyses sur une large gamme de concentrations. Le micro-GC a été très utile pour quantifier les fortes concentrations en CO_2 ($> 20\,000$ ppmv). Cependant, l'utilisation de cette méthode analytique nécessite la présence d'un opérateur induisant une faible fréquence de mesure. Ce type de mesure n'a pas été aussi adapté que le système automatisé de mesures de concentrations en CO_2 pour observer les faibles variations de concentration de façon régulière. De plus, l'analyse par le micro-GC est destructive et nécessite l'utilisation d'un gaz vecteur (dans le cas de cette étude He) ce qui augmente son coût. Par ailleurs, les conditions climatiques de la carrière endommagent une des colonnes de séparation, nécessitant des phases de conditionnement de cette colonne fréquemment et empêchant ainsi toute mesure pendant cette période.

L'appareil *QuadSoil* n'a pas été non plus des plus adaptés pour une surveillance à haute fréquence de mesure dans la configuration actuelle du système, mais son utilisation s'est avérée primordiale pour la détection et la quantification des gaz rares. Cet appareil n'a pas besoin de gaz vecteur mais cette technique d'analyse est également destructive.

Le système automatisé de mesure des concentrations en CO_2 a été le plus adapté pour observer les variations de concentrations de ce gaz dans le cadre de cette étude. En effet, ce système analytique de mesure est non destructif, contrôlé automatiquement, facile à mettre en place et à entretenir puisqu'il suffit de le connecter aux sondes et à une pompe en état de marche pour qu'il soit opérationnel après étalonnage (et nettoyage si nécessaire). Par ailleurs, ce système a présenté les plus faibles coûts d'entretien par rapport aux autres appareils et les principaux dysfonctionnements ont été liés à des coupures électriques. La faible fréquence d'échantillonnage et d'analyse a été suffisante pour observer les variations de concentration mais a conduit à la non observation des maximums de concentration, alors qu'ils ont été identifiés plus précisément par des mesures automatiques plus régulières. Les fortes variations de concentration qui ont été observées au plus proche de la cavité n'ont pas nécessitées l'utilisation de méthode présentant une grande précision. En revanche, un système nécessitant une plus grande précision a été nécessaire pour observer les faibles variations de concentrations en CO_2 de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de ppmv. La multitude des points d'échantillonnage a garantie l'observation des variations de

concentration en CO_2 malgré l'hétérogénéité du système qui n'a pas été retranscrit aussi précisément qu'elle aurait dû dans le modèle numérique COORES^{TM}. Ce problème de représentation de la géométrie et de l'hétérogénéité d'un système a également été observé dans l'étude de Lewicki *et al.* (2008). Il a une importance particulière pour les points situés à l'ouest de la cavité expérimentale et plus spécifiquement pour le point LH. D'un point de vue analytique, plusieurs stratégies et méthodes d'analyses doivent être utilisées pour être le plus complet possible en fonction de la fréquence des mesures, de la précision requise et du coût.

La mesure isotopique évoquée dans ce chapitre peut apporter beaucoup à cet aspect analytique. L'identification isotopique des gaz avant leur séquestration dans un réservoir pourrait servir d'empreinte permettant d'identifier l'origine de la fuite en cas de variation significative lors des processus de surveillance. Ceci a été souligné par Gilfillan *et al.* (2011) qui a illustré pour la première fois le fait que le CO_2 peut être marqué de la source jusqu'à la surface en utilisant les gaz rares et en particulier He. Cependant, une autre approche a été proposée par Romanak *et al.* (2012) pour séparer le signal de fuite des cycles naturels du CO_2 dans une zone vadose située au dessus d'un site de séquestration géologique de carbone, sans avoir recours à l'établissement d'une ligne de base. Ils expliquent dans leur étude qu'en utilisant certaines relations entre les concentrations des principaux gaz de la zone vadose, il est possible d'identifier et de discriminer différents processus. Les processus naturels de respiration biologique, d'oxydation du méthane et de dissolution du CO_2 peuvent être discriminés d'entrées exogènes profondes en observant les évolutions des concentrations en O_2 en fonction du CO_2. La représentation des concentrations en CO_2 en fonction de N_2 permet d'approfondir les observations précédentes en précisant les phénomènes de dissolution du CO_2 provenant d'entrées exogènes. Enfin, les concentrations en CO_2 en fonction du rapport N_2/O_2 permet d'estimer le niveau de respiration, d'oxydation du CH_4 et de mélange avec l'atmosphère de surface du système (Romanak *et al.*, 2012).

Par ailleurs, les mesures électriques semblent pouvoir apporter une réponse pertinente dans le cadre d'une surveillance en proche surface en zone vadose météorique. En effet, l'étude de Le Roux *et al.* (2013) semble montrer qu'il est possible de pouvoir suivre la migration du CO_2 en proche surface, en particulier grâce à sa dissolution dans l'eau. Cette méthode présente l'avantage d'être moins invasive. Cependant, la définition de ce type de mesure peut varier en fonction de la salinité de l'eau, des conditions géologiques, de la profondeur d'investigation et de la sensibilité recherchée (Fabriol *et al.*, 2010). Par ailleurs la corrélation entre concentrations en CO_2 dans la phase aqueuse et la réponse électrique nécessite de plus amples investigations. De plus, cette méthode nécessite également au préalable l'établissement d'un état initial pour pouvoir observer les variations temporelles.

- Les gaz nobles He, Ar et Kr peuvent-ils servir d'indicateurs et de prédicteurs de fuite dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface d'un site de séquestration géologique du CO_2 ?

Les résultats de ces expériences montrent que les gaz rares (en l'occurrence l'hélium et le krypton) peuvent servir de traceurs dans le cadre de séquestration géologique du CO_2. Leur utilisation dans le réservoir de séquestration peut permettre de les utiliser en tant que précurseurs permettant de prévenir l'arrivée d'une fuite de CO_2 en proche surface. En effet, l'utilisation de gaz moins solubles que le CO_2 dans les sites de séquestration géologique peut permettre de les utiliser par la suite en tant qu'indicateurs de fuites, précurseurs du panache de CO_2 en proche surface (Bachu et Bennion, 2009). La séparation chromatographique des gaz présents dans le site de séquestration, lors de leurs parcours jusqu'à la surface, peut être un atout pour l'anticipation d'arrivée de panaches de CO_2, à conditions que ceux-ci ne soient pas plus nocifs que le CO_2 (Bachu et Bennion, 2009). L'expérience de fuite diffuse de CO_2, He et Kr est en accord avec ces affirmations. En effet, le transport de ces gaz nobles à travers le réservoir carbonaté a été plus rapide que celle du CO_2 (au point LH). De plus, grâce aux concentrations naturelles relativement faibles de ces éléments dans la zone vadose carbonatée, des variations de concentration sont facilement identifiables. Par ailleurs, le fait d'utiliser des gaz rares en tant que traceurs permet d'identifier les phénomènes de dissolution, solubilisation et de précipitation (Jeandel *et al.*, 2010). Grâce à leur caractère inerte chimiquement, les gaz rares sont uniquement ralentis par leur faible capacité à se dissoudre dans l'eau ainsi que par les propriétés pétrophysiques du milieu poreux. Ils peuvent permettre d'obtenir des informations sur la localisation de la fuite. En effet, comme le transport des gaz nobles est plus rapide que celui du CO_2 qui va se dissoudre davantage et réagir avec les carbonates, l'utilisation des gaz rares comme traceurs peut aider à la détermination de chemins préférentiels. Même si l'argon n'a pas été le gaz le plus approprié dans le cadre des expériences présentées dans ce mémoire, son utilisation avec le néon en tant que traceur peut tout de même s'avérer source d'information dans le cadre de séquestration géologique du CO_2. En effet, l'analyse isotopique des rapports $\frac{^{20}Ne}{^{36}Ar}$ et $\frac{^{84}Kr}{^{36}Ar}$ au niveau des aquifères permet d'obtenir de précieuses informations sur les phénomènes de dissolution (Gilfillan *et al.*, 2008).

6.6 Conclusion

L'expérience acquise lors des expériences de traçage a permis de réussir l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés à de nombreux points de vue. En effet, cette expérience de traçage a mis en évidence le fait que le niveau élevé des concentrations naturelles (en argon par exemple) peut cacher de faibles variations de concentration de ce gaz si les protocoles analytiques ne sont pas parfaitement adaptés. Cette expérience a permis d'améliorer le système d'injection et de se rapprocher des conditions de transport par diffusion recherchée. Par ailleurs, cette expérience a révélé la présence de l'argile au dessus de la cavité et montré l'importance de la qualité de la caractérisation du réservoir carbonaté pour pouvoir faire des modèles numériques appropriés et pertinents.

Les résultats de cette expérience montrent que les améliorations apportées aux protocoles d'injection, d'échantillonnage et d'analyse suites aux expériences de traçage ont permis d'obtenir de nombreuses observations lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés. Ceci souligne l'importance des méthodes analytiques employées, de l'échantillonnage au résultat de la mesure, tout en connaissant les avantages, inconvénients et limites de ces méthodes. L'expérience acquise au cours des injections tests de traçage ont permis de maitriser la phase d'injection lors de l'expérience de fuite de CO_2 et traceurs associés et d'approcher les conditions de transport par diffusion recherchées.

L'établissement préalable d'une ligne de base a permis de distinguer les variations naturelles de concentration en CO_2 des variations induites par l'expérience de fuite diffuse. La différence entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle numérique proviennent principalement de l'hétérogénéité et de la complexité du réservoir carbonaté autour de la cavité expérimentale. Cette hétérogénéité n'a pas été retranscrite de façon suffisamment précise dans le modèle numérique qui s'appuie sur des valeurs moyennes. De plus, la couche d'argile n'a été intégrée dans le modèle que pour la partie présente au dessus de la cavité et non pour la partie qui semble également présente dans le pilier entre la cavité et le point LH par manque d'information. Cependant, les résultats obtenus au niveau de cette sonde à gaz semble confirmer le fait que les gaz rares He et Kr peuvent être utilisés comme traceurs permettant d'anticiper en proche surface des arrivées exogènes de CO_2 provenant d'un site de séquestration géologique de carbone.

Chapitre 7

Caractérisation des interactions CO_2-H_2O-$CaCO_3$ lors d'une fuite diffuse de CO_2 dans la zone vadose carbonatée

7.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'influence de différents paramètres de la zone vadose carbonatée (porosité, saturation en eau, cinétique de dissolution de la calcite) sur une fuite diffuse de CO_2 réalisée expérimentalement, afin de quantifier le pouvoir "tampon" de cette zone vadose carbonatée. Une démarche par modélisation a été retenue, principalement à l'aide du logiciel de calcul géochimique PHREEQC (PHREEQC 3.0.2, USGS). Ce logiciel, dont les caractéristiques sont présentées par Parkhurst et Appelo (2003), permet de calculer la spéciation à l'équilibre de différentes espèces chimiques à partir de jeux d'équations tirées de la loi d'action de masse et d'équations d'électroneutralité. Les jeux d'équations sont résolus par la méthode de Newton-Raphson, permettant ainsi d'obtenir la concentration de chaque élément dans chaque phase, ainsi que le pH et le pe (Tiruta-Barna, 2008). Le logiciel PHREEQC est capable de déterminer les quantités de matière transférées dans les différentes phases en fonction des équilibres thermodynamiques. Il peut aussi simuler des phénomènes dynamiques comme les cinétiques de réaction. Les vitesses de réaction sont intégrées sur un pas de temps soit par la méthode Runge-Kutta ou par résolution d'équations différentielles (Parkhurst et Appelo, 2013).

Pour atteindre l'objectif fixé, les simulations vont permettre d'étudier les quantités de CO_2 ou de calcite dissous dans l'eau lors d'une fuite diffuse de CO_2 dans un réservoir carbonaté non saturé. Plusieurs informations doivent être intégrées dans les simulations comme la pression, la température, la quantité de matière initiale des différentes phases en présence, la concentration des éléments en solution, ainsi que la composition de la phase gazeuse et de la phase solide.

Plusieurs démarches ont été entreprises. Dans un premier temps, une caractérisation de l'influence des paramètres pétrophysiques du milieu poreux (porosité, saturation en eau) sur la dissolution du CO_2 dans la zone vadose a été réalisée. L'influence de la composition de l'eau sur la dissolution du CO_2 a été menée dans un second temps. L'étude des cinétiques de dissolution/précipitation de la calcite lors d'une fuite diffuse de CO_2 sera présentée dans un troisième temps. Ces démarches seront complétées par la création d'un modèle de transport par diffusion de la phase gazeuse couplé au logiciel de calcul géochimique PHREEQC pour l'aspect réactif. Ceci sera développé dans une quatrième partie.

7.2 Caractérisation de l'influence des paramètres pétrophysiques sur une fuite diffuse de CO_2 : approche théorique par modélisation à l'aide du logiciel de calcul géochimique PHREEQC

- Outils et méthode

Les caractéristiques pétrophysiques d'un milieu poreux sont primordiales pour déterminer les quantités de matière présentes dans la zone vadose. Afin de caractériser l'influence des paramètres pétrophysiques du milieu poreux sur une fuite diffuse de CO_2 dans une zone vadose carbonatée, une première approche thermodynamique a été entreprise à l'aide du logiciel PHREEQC. La zone vadose a été assimilée à un réacteur fermé avec une certaine quantité de solide, de liquide et de gaz représentant le calcaire, l'eau de la zone vadose et la phase gazeuse provenant d'un stockage géologique et ayant eu le temps de s'équilibrer avec les pressions barométriques moyennes en proche surface. Dans cette partie, seuls les équilibres thermodynamiques ont été pris en compte pour déterminer les paramètres contrôlant la dissolution du CO_2 et de la calcite, parmi la porosité, la saturation en eau, la quantité de gaz ou de calcite. L'objectif est de déterminer la quantité de CO_2 qui va être dissous en fonction de la porosité et de la saturation en eau. La principale limite de cette approche est de ne pas prendre en compte les flux de matière entrant ou sortant du système (réacteur fermé).

Un volume d'investigation de 10 m^3 de calcaire (volume proche de celui du massif carbonaté entourant la cavité d'injection) a été choisi. Il a été supposé que la fuite de CO_2 occupe intégralement l'espace gazeux associé à ce volume. Les quantités de calcite, d'eau (assimilée à de l'eau pure dans ce cas) et de gaz (assimilé à du CO_2 pur) ont été recalculées à partir du volume d'investigation, en fonction de la porosité, de la saturation en eau et de la masse volumique de la calcite. La pression a été fixée à 1 atm et la température à 15 °C. Les paramètres d'entrée des simulations et les différentes quantités de matière introduites lors de ces simulations sont présentés dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 : Paramètres d'entrée des simulations PHREEQC

Porosité (%)	Saturation en eau (%)	Volume de gaz (m^3)	Quantité d'eau (kg)	$CaCO_3$ (mol)
15	15	1.275	225.0	196 247
15	30	1.050	449.6	196 247
15	40	0.900	599.5	196 247
15	50	0.750	749.0	196 247
15	60	0.600	899.2	196 247
15	75	0.375	1 124.0	196 247
28,5	15	2.423	427.1	165 079
28,5	30	1.995	854.2	165 079
28,5	40	1.710	1 139.0	165 079
28,5	50	1.425	1 423.7	165 079
28,5	60	1.140	1 708.5	165 079
28,5	75	0.713	2 136.0	165 079
41,5	15	3.528	621.9	135 064
41,5	30	2.905	1 243.9	135 064
41,5	40	2.490	1 658.5	135 064
41,5	50	2.075	2 073.1	135 064
41,5	60	1.660	2 487.8	135 064
41,5	75	1.038	3 110.0	135 064

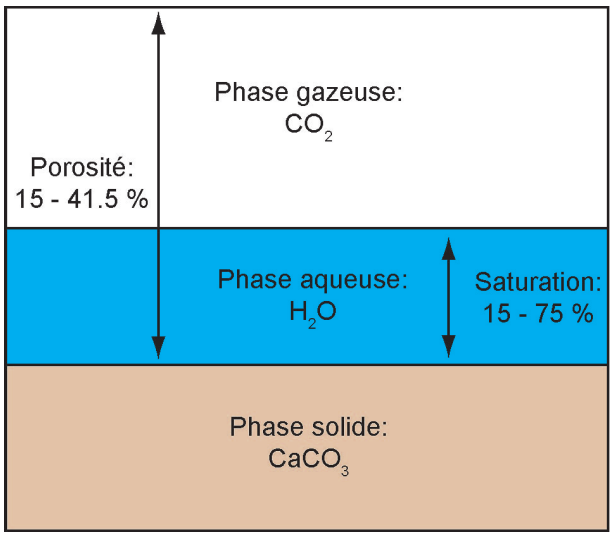

Figure 7.1 : Schéma de l'approche thermodynamique de l'étude du pouvoir tampon d'une fuite de CO_2 sur la zone vadose carbonatée. L'ensemble du système est considéré comme un réacteur fermé dans lequel les quantités de matières de la phase gazeuse (CO_2), liquide (H_2O) et solide ($CaCO_3$) varient en fonction de la porosité (15-41.5 %) et de la saturation en eau (15-75 %). Le volume initial d'investigation a été fixé à 10 m^3.

- Résultats

Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure 7.2. Cette figure montre les quantités de CO_2 dissous en fonction de la saturation en eau pour différentes porosités. Ces résultats montrent clairement l'influence de la porosité et de la saturation en eau sur le potentiel de dissolution du CO_2 par la zone vadose carbonatée. En effet, la dissolution du CO_2 augmente avec la saturation en eau jusqu'à une limite à 50 % de saturation, limite à partir de laquelle la quantité de CO_2 dissous baisse puisque le volume de gaz présent dans le volume d'investigation diminue. Ainsi, dans le cadre d'un réacteur fermé, la quantité de CO_2 pouvant être potentiellement piégée par une zone vadose carbonatée est directement liée à la saturation en eau jusqu'à une limite imposée par la porosité. La distribution de l'eau dans cette porosité est très importante puisque les réactions de dissolution interviendront majoritairement dans les pores non saturés, là où le transport de gaz a principalement lieu.

- Discussion et conclusion

Comme le montrent les résultats, la teneur en eau dans la zone vadose ainsi que sa distribution ont une grande importance quant à la capacité de la zone vadose à amortir une fuite de CO_2. Comme le transport de gaz se fait majoritairement à travers les pores non saturés en eau, la plupart des réactions auront lieu dans

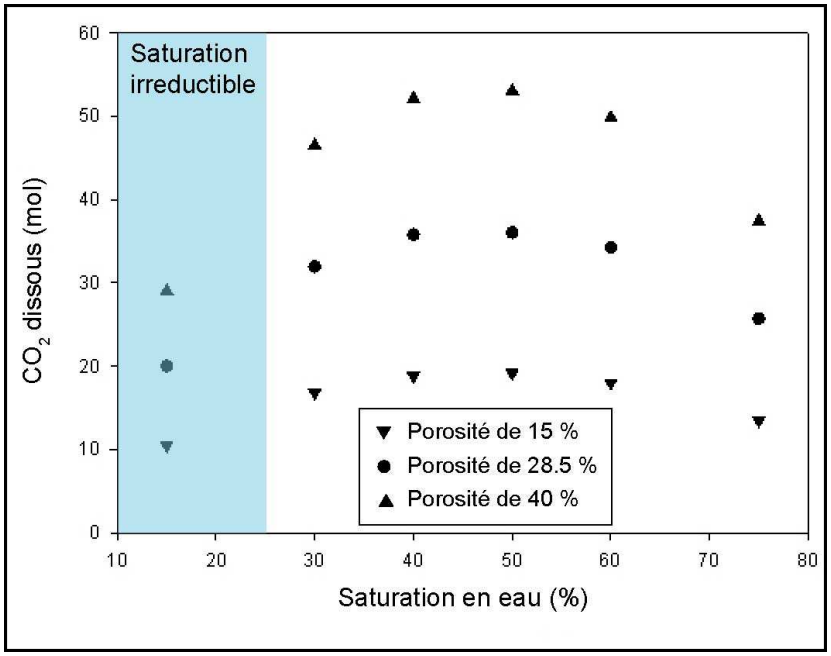

Figure 7.2 : Dissolution du CO_2 en fonction de la saturation en eau pour différentes porosités (15 % (triangles vers le bas), 28.5 % (ronds) et 40 % (triangles vers le haut)) dans une zone vadose carbonatée. La saturation irréductible du milieu poreux (25 %) est indiquée en bleu. Pour une même saturation en eau, une augmentation de la porosité augmente la quantité de CO_2 dissous. Un maximum de dissolution du CO_2 est localisé à 50 % de saturation en eau.

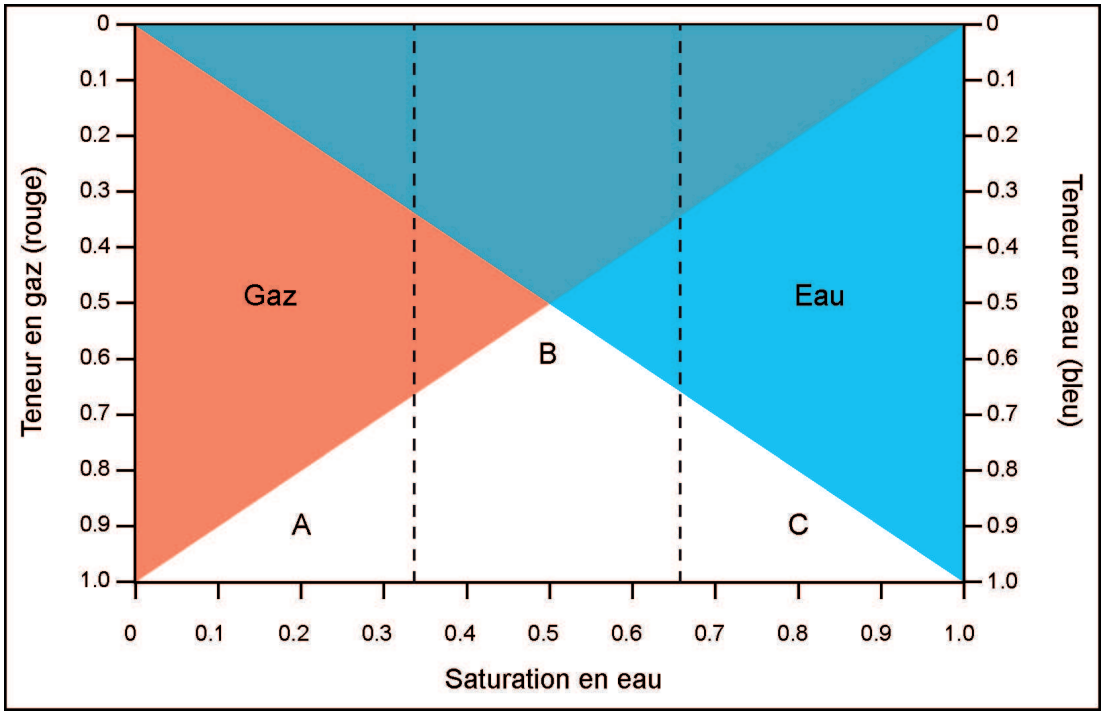

Figure 7.3 : Évolution des teneurs en eau (bleu) et en gaz (rouge) en fonction de la saturation du milieu poreux. Trois zones de dissolution peuvent être identifiées : une zone très réactive avec peu de solvant et beaucoup de gaz (A), une zone semi-réactive avec des quantités volumiques équivalentes (B) et une zone faiblement réactive avec beaucoup de solvant et peu de gaz (C). Les limites entre les différentes zones ont été définies de façon arbitraire.

la macroporosité non saturée. Cependant, en fonction de la distribution de l'eau à l'intérieur du milieu poreux, la capacité d'une zone vadose à amortir une fuite peut être surestimée puisque toute l'eau présente dans le milieu poreux n'est pas forcément accessible au gaz. C'est pourquoi la distribution de la porosité a une importance particulière pour déterminer quelle quantité d'eau et de solide va être impactée par une fuite diffuse de CO_2. En fonction de la saturation en eau, trois zones de dissolution peuvent être identifiées (figure 7.3) :

- une zone très réactive (A) présentant une faible quantité d'eau et une grande quantité de gaz (zone d'évapotranspiration par exemple),
- une zone semi-réactive (B) présentant des quantités volumiques en eau et en gaz équivalentes (zone de transition par exemple) et
- une zone faiblement réactive (C) présentant une faible quantité de gaz et une grande quantité d'eau (frange capillaire).

Dans la macroporosité d'une zone vadose carbonatée, la prédominance de zones de type A devrait être le cas le plus fréquent et celle du type C le cas le moins fréquent puisque la particularité de la zone vadose est d'être en état de

non saturation vis à vis de l'eau. Cependant cette affirmation doit être nuancée par les variations de saturation en eau le long du profil de la ZNS carbonatée. En effet, le transport des précipitations de la surface vers la nappe font évoluer cet état de saturation en fonction du temps et de la profondeur (de Marsily, 2004). La capacité d'une zone vadose carbonatée à amortir une fuite diffuse de CO_2 va donc être dépendante du profil de saturation de cette zone vadose ainsi que de son hétérogénéité. De plus, cette capacité à amortir une fuite de CO_2 va être variable dans le temps et dans l'espace.

7.3 Caractérisation de l'influence de la composition de l'eau sur une fuite diffuse de CO_2 : approche théorique par modélisation à l'aide du logiciel de calcul géochimique PHREEQC

- Outils et méthode

Afin de compléter les premiers résultats provenant de la caractérisation de l'influence des propriétés pétrophysiques sur une fuite diffuse de CO_2, une étude portant sur l'influence de la composition de l'eau a été menée à l'aide du logiciel de calcul géochimique PHREEQC. L'objectif des simulations qui ont été menées est de déterminer la quantité de CO_2 dissous par l'eau en fonction de sa composition, et plus particulièrement en étudiant l'influence de la concentration en calcium (Ca^{2+}), sulfate (SO_4^{2-}) et de l'alcalinité sur cette dissolution. Le choix d'étudier l'influence des variations de ces éléments a été fonction de leur importance dans les équations d'équilibre dans le système calco-carbonique (Ca^{2+} et alcalinité), ainsi que sur les fortes variations de concentrations mesurées dans les eaux du milieu poreux de la zone vadose à Saint-Émilion (SO_4^{2-}) (cf. chapitre 5.5).

La composition moyenne d'échantillons d'eau prélevés entre 2006 et 2008 à Saint-Émilion a servi de base et des variations de concentration des éléments cités précédemment ont été appliquées, comme indiqué dans le tableau 7.2. La balance ionique des eaux simulées s'est faite avec Na^+ ou Cl^- en fonction des variations étudiées. La quantité de CO_2 initiale est de 9 m^3 (volume équivalent à celui de la cavité expérimentale). La quantité d'eau a été calculée à partir de ce volume de gaz, en considérant que la saturation en eau dans le massif carbonaté est de 53 % (saturation moyenne observée dans le massif autour de la cavité expérimentale), soit un volume d'eau d'environ 10 m^3. Les quantités de calcite introduite sont largement en excès par rapport aux autres phases.

Tableau 7.2 : Composition moyenne (2006-2008) de l'eau prélevée dans la zone vadose carbonatée à ≈ 7 m de profondeur et variations appliquées pour PHREEQC

Paramètre	Valeur	Unité	Variation
Température	15.0	°C	-
pH	8.6	-	-
Masse volumique	1.0	kg L^{-1}	-
Alcalinité	1.67	meq L^{-1}	0.2 - 5.2
Ca^{2+}	74.55	mg L^{-1}	4 - 400
Mg^{2+}	8.55	mg L^{-1}	-
Na^{+}	60.99	mg L^{-1}	-
K^{+}	42.09	mg L^{-1}	-
SO_4^{2-}	143.16	mg L^{-1}	2 - 1 300
NO_3^{-}	74.41	mg L^{-1}	-
Cl^{-}	99.04	mg L^{-1}	-
F^{-}	0.1	mg L^{-1}	-

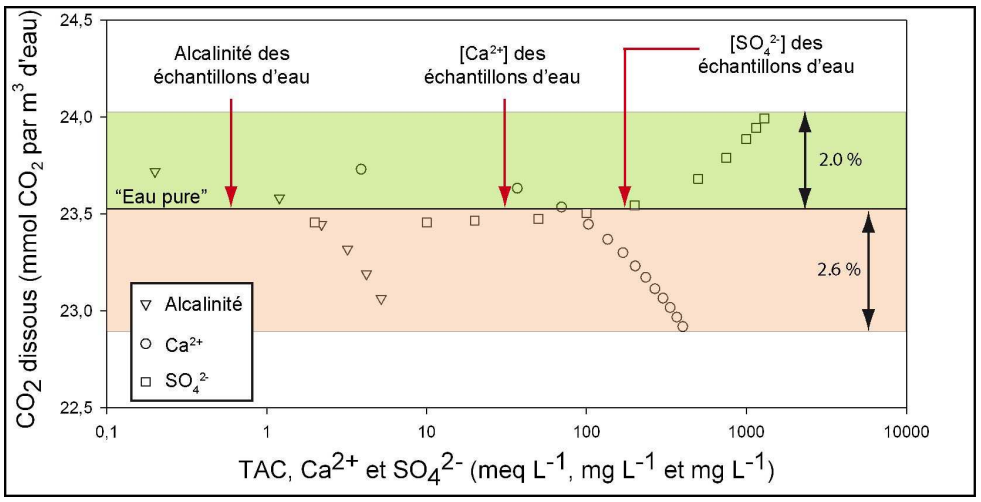

Figure 7.4 : Influence de l'alcalinité (triangles vers le bas), de la concentration en Ca^{2+} (cercles) et SO_4^{2-} (carrés) sur la dissolution du CO_2 (mmol par m^3 d'eau). Les variations de concentration de ces éléments ne changent pas la quantité de CO_2 dissous de plus de 3 % par rapport à de l'"eau pure".

- Résultats

La figure 7.4 présente les résultats des simulations portant sur l'influence de la concentration en Ca^{2+} (mg L^{-1}), SO_4^{2-} (mg L^{-1}) et de l'alcalinité (meq L^{-1}) sur la dissolution du CO_2. La quantité de CO_2 dissous est comprise entre 23.7 et 23.1 mmol m^{-3} d'eau lorsque l'alcalinité varie entre 0.2 et 5.2 meq L^{-1}. Pour des concentrations en Ca^{2+} variant entre 4 et 400 mg L^{-1}, la quantité de CO_2 dissous varie entre 23.7 et 22.9 mmol m^{-3} d'eau. Elle est comprise entre 23.5 et 24.0 mmol m^{-3} d'eau lorsque la concentration en sulfate varie entre 2 et 1 300 mg L^{-1}. Ces résultats montrent la faible influence de la variation de la composition de l'eau pour cette gamme de concentrations par rapport à la dissolution du CO_2 dans de l'"eau pure". En effet, même lorsque la concentration massique est augmentée par un facteur 100 (comme pour Ca^{2+} et SO_4^{2-}), la différence avec une eau pure est inférieure à 3 %.

- Discussion et conclusion

Si la teneur en eau a une grande influence sur la capacité de la zone vadose à amortir une fuite de CO_2, les résultats précédents montrent que la composition de cette eau a une faible influence sur son potentiel d'atténuation. Pour des eaux faiblement minéralisées, l'utilisation d'une eau "pure" dans un modèle réactif peut être envisagée comme première approximation. En effet, même lorsque la composition de l'eau varie sur les gammes présentés précédemment (Ca^{2+} : 4-400 mg L^{-1}, SO_4^{2-} : 2-1 300 mg L^{-1} et alcalinité : 0.2-5.2 meq L^{-1}), les résultats diffèrent de moins de 3 %. Cependant, ces résultats pourraient être différents

dans le cas d'une zone vadose où la température serait différente, ou contenant une eau plus minéralisée. En effet, la dissolution du CO_2 est fonction de nombreux paramètres comme la température, la pression, la concentration en $CO_{2(aq)}$ et la salinité (Duan et Li, 2008). La solubilité du CO_2 augmente avec la pression mais ce paramètre ne devrait cependant pas changer de façon significative au niveau de la zone vadose. En revanche, la force ionique peut varier de façon plus significative en fonction de la localisation géographique (environnement marin ou météorique). Les variations de température auront principalement lieu dans les premiers mètres de la zone vadose. Ces paramètres ont une forte influence sur la dissolution du CO_2 ainsi que sur celle de la calcite (Duan et Li, 2008; Duan et Sun, 2003; Duan *et al.*, 2006; Hangx, 2005). En effet, à la pression atmosphérique, entre 0 et 80 °C, la solubilité du CO_2 diminue lorsque la température augmente (Al-Anezi *et al.*, 2008; Hangx, 2005; Lide, 2003). Elle diminue également lorsque la salinité augmente et l'amplitude de cette diminution est liée à la composition du sels, à savoir une plus forte diminution dans le cas de sels monovalents que dans le cas de sels divalents (Hangx, 2005). Cependant, ces considérations thermodynamiques sont incomplètes pour aborder la dissolution du CO_2 dans une zone vadose carbonatée. En effet, l'aspect cinétique des réactions doit également être pris en compte. Ceci va être développé dans la section suivante.

7.4 Estimation des cinétiques de dissolution de la calcite lors d'une fuite diffuse de CO_2

- Outils et méthode

L'aspect thermodynamique ayant été abordé dans les précédentes sections, celle-ci va traiter l'aspect cinétique des réactions de dissolution de la calcite, afin de déterminer le temps nécessaire pour que les réactions atteignent l'équilibre. La cinétique de dissolution de la calcite de PHREEQC utilise une équation dérivée de Plummer *et al.* (1978). C'est une adaptation d'une loi de vitesse empirique comme décrit dans l'équation 2.22.

Suivant l'hypothèse selon laquelle une fuite diffuse de CO_2 va principalement se propager à travers les pores non saturés de la zone vadose, il a été supposé que les réactions se produiraient majoritairement dans les macropores non saturés. En effet, le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air libre est beaucoup plus grand que celui de la diffusion dans l'eau ($D^a_{CO_2} = 1.6{\times}10^{-5}$ m^2 s^{-1} et $D^w_{CO_2} = 1.67{\times}10^{-9}$ m^2 s^{-1} à 1 atm et 20 °C, respectivement (Lide, 2003)). Les macropores contiennent les trois phases (à savoir gazeuse, liquide et solide) et c'est au sein de ces macropores que le transport par diffusion du CO_2 va majoritairement avoir lieu et non dans la microporosité remplie d'eau.

A partir des saturations en eau observées dans le massif à l'aide des sondes TDR, la distribution de l'eau dans les différents types de pore a été incrémentée de la mesoporosité à la macroporosité-A, afin de déterminer la quantité d'eau restante dans les pores non saturés. En supposant des pores de forme sphérique, ou cylindrique de hauteur h infinie, que l'eau se répartie sur la surface externe des pores et remplie le pore vers l'intérieur au fur et à mesure que la saturation en eau augmente, le facteur $\frac{A}{V}$ requis pour la modélisation de la cinétique des réactions avec PHREEQC peut s'exprimer pour un pore de type sphérique ou cylindrique de la façon suivante :

$$\frac{A}{V}_{Spherique} = \frac{4\Pi r^2}{S_w \times \frac{4\Pi r^3}{3}} = \frac{3}{S_w \times r} \tag{7.1}$$

$$\frac{A}{V}_{Cylindrique} = \frac{2\Pi r \times h}{S_w \times \Pi r^2 \times h} = \frac{2}{S_w \times r} \tag{7.2}$$

Le travail de caractérisation pétrophysique du milieu poreux décrit dans le chapitre 4 a permis d'estimer ce paramètre $\frac{A}{V}$ entre 10^5 et 10^9 m^{-1}. Des simulations ont alors été menées à l'aide de PHREEQC pour calculer le temps nécessaire pour que les réactions atteignent l'équilibre pour différentes P_{CO_2} en fonction du facteur $\frac{A}{V}$. Un schéma des simulations réalisées est présenté sur la figure 7.5.

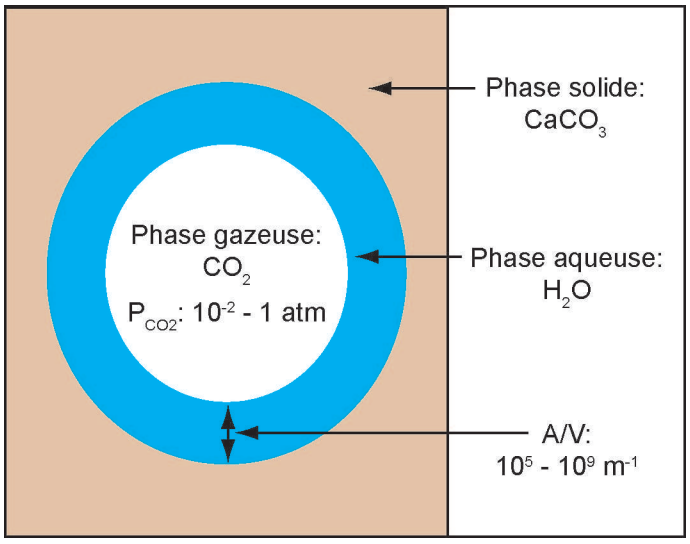

Figure 7.5 : Schéma de l'approche cinétique de dissolution de la calcite pour différents facteurs $\frac{A}{V}$ et différentes P_{CO_2}.

- Résultats

Les résultats de ces simulations sont présentés sur la figure 7.6. Cette figure montre l'évolution de la concentration en calcium (liée à la dissolution de la calcite) dans la solution en fonction du temps. Elle montre très clairement qu'en fonction du paramètre $\frac{A}{V}$, les réactions atteignent l'équilibre en quelques minutes pour les simulations avec un coefficient $\frac{A}{V}$ égal à 1×10^{9} m^{-1}. Pour les simulations ayant un coefficient $\frac{A}{V}$ égal à 1×10^{5} m^{-1}, les réactions atteignent l'équilibre après plusieurs semaines. Les périodes de temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont donc très différentes en fonction du paramètre $\frac{A}{V}$. En effet, en fonction de l'épaisseur du film d'eau entre la calcite et la phase gazeuse, la dissolution de la calcite va être plus ou moins rapide. Par ailleurs, pour un même coefficient $\frac{A}{V}$, la vitesse des cinétiques va être d'autant plus grande que l'écart à l'équilibre sera important.

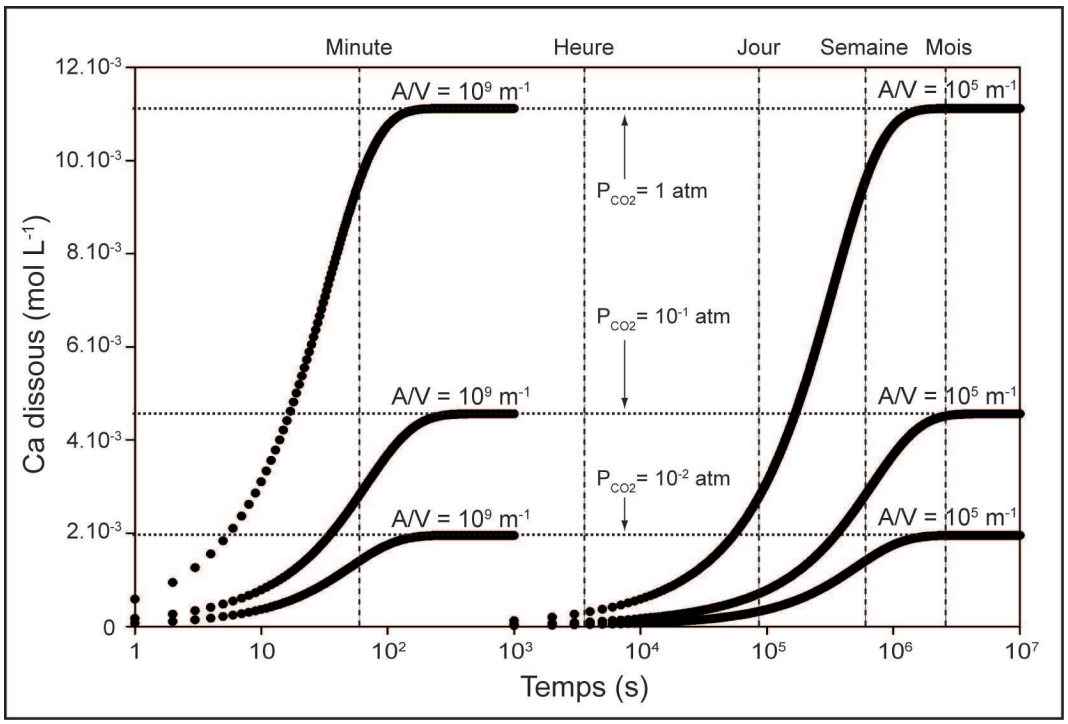

Figure 7.6 : Cinétiques de dissolution de la calcite en fonction du paramètre $\frac{A}{V}$ (10^5 et 10^9 m^{-1}) pour différentes P_{CO_2}. Les réactions atteignent l'équilibre au bout de quelques minutes pour $\frac{A}{V}$=10^9 m^{-1} et après plusieurs semaines pour $\frac{A}{V}$=10^5 m^{-1}.

- Discussion

Ces résultats montrent l'importance de la géométrie du milieu poreux pour déterminer la cinétique de dissolution de la calcite. En effet, en fonction de la taille de pore et de la saturation, l'épaisseur du film d'eau autour du grain va induire une vitesse de réaction plus ou moins importante. Les résultats présentés ne prennent cependant pas en compte la cinétique d'hydratation du CO_2 qui, dans certains cas et en particulier pour de forts ratios $\frac{A}{V}$, peut être limitante (Dreybrodt, 1998; Dreybrodt et Buhmann, 1991; Dreybrodt *et al.*, 1997; Liu et Dreybrod, 1997; Zhang et Grattoni, 1998).

L'influence des ions étrangers au système calco-carbonique n'a également pas été prise en compte dans ces simulations et pourraient modifier de façon conséquente les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre (Morse et Arvidson, 2002). Il semble néanmoins que pour des eaux faiblement minéralisées, la vitesse de dissolution de la calcite est similaire à celle du système CO_2-H_2O-$CaCO_3$ (Buhmann et Dreybrodt, 1987).

Ces résultats mettent en évidence l'influence du paramètre $\frac{A}{V}$ sur la dissolution de la calcite. Les simulations ont été faites en supposant que ce paramètre est constant dans un pore sphérique ou cylindrique parfait. Cependant, le milieu poreux peut être décrit par des pores présentant une certaine gamme de facteurs $\frac{A}{V}$. Dans ce cas, ces résultats laissent penser que les réactions de dissolution vont se faire localement sur des parties du pore dont le coefficient $\frac{A}{V}$ est plus élevé, à savoir là où la pellicule d'eau est la plus faible ou là où le milieu poreux présente des aspérités. Par ailleurs, ces résultats soulignent l'influence des écarts à l'équilibre sur les cinétiques de dissolution.

En supposant que la précipitation se fasse de façon plus uniforme dans le milieux poreux puisque la phase aqueuse a eu le temps de s'équilibrer avec la phase gazeuse de façon globale, il semble envisageable que le pore s'uniformise (par dissolution des "défauts" concaves du pore et précipitation plus uniforme). La répétition de pics de concentration en CO_2 pourrait alors mener à l'uniformisation du milieu poreux par une dissolution qui impacterait majoritairement la macroporosité et une précipitation dans la mésoporosité ou plus uniforme. Cependant, cette hypothèse doit être confirmée en laboratoire pour être validée. Des méthodes employant la microscopie à forces atomiques par exemple pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. En effet, cette technique a prouvée son utilité pour observer les modifications de la géométrie de surface (Astilleros *et al.*, 2006; Jordan et Rammensee, 1998; Liang *et al.*, 1996; Xu *et al.*, 2012).

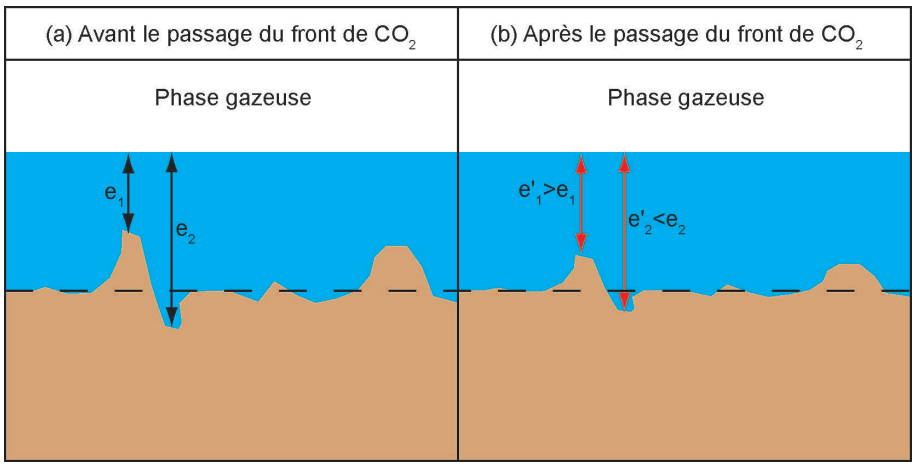

Figure 7.7 : Schéma de la structure du pore avant (a) et après (b) passage d'un front de CO_2. L'épaisseur du film d'eau (e) entre la phase solide et la phase gazeuse va déterminer la cinétique de dissolution de la calcite. La géométrie de surface de la calcite du pore s'homogénéise, diminuant les aspérités présente dans le pore.

7.5 Élaboration d'un modèle réactif de transport par diffusion de la phase gazeuse

Afin d'étudier les interactions chimiques ayant eu lieu lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés dans la zone vadose carbonatée, un modèle réactif 1D de transport de la phase gazeuse par diffusion a été construit. L'objectif de ce modèle est d'observer l'évolution des paramètres physico-chimiques de l'eau du milieu poreux et d'essayer de quantifier les phénomènes de dissolution du CO_2 et de la calcite qui ont eu lieu lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés. Une comparaison entre les courbes simulées et celles obtenues expérimentalement sera effectuée à l'aide de ce modèle.

Cette partie va présenter la construction du modèle de transport par diffusion, son couplage avec le logiciel de calcul géochimique PHREEQC, ainsi que les résultats obtenus à partir de ce modèle.

7.5.1 Modélisation du transport par diffusion de la phase gazeuse

La conception du modèle repose sur le fait qu'aucune modification de la teneur en eau n'a été enregistrée lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés (ni pendant l'intégralité de la période d'observation). Le modèle a été construit en conséquence, avec un transport de la phase gazeuse à travers un milieu contenant une phase aqueuse et une phase solide, toutes deux supposées immobiles. La minéralogie de la phase solide s'est appuyée sur les résultats four-

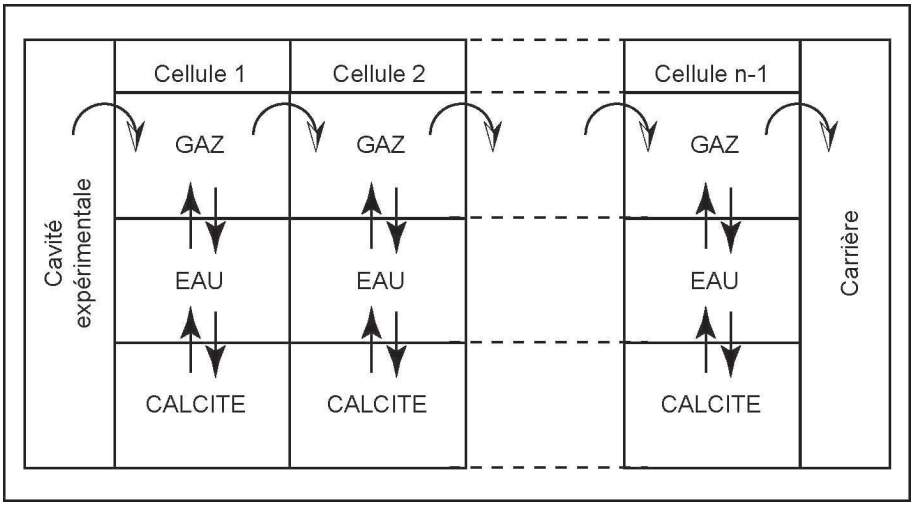

Figure 7.8 : Schéma de la conception du modèle de transport par diffusion de la phase gazeuse. La phase gazeuse se déplace de case en case, tandis que la phase aqueuse et la phase solide sont considérées comme immobile.

nis par l'analyse DRX (cf. chapitre 4.4.2). Ainsi, la phase solide est considérée comme étant de la calcite pure. D'après les résultats précédents montrant que la composition de l'eau a une faible influence sur la dissolution du CO_2 pour une eau faiblement minéralisée, seules les espèces chimiques du système calco-carboniques sont prises en compte. Un schéma conceptuel de ce modèle est présenté sur la figure 7.8. La diffusion de la phase gazeuse a été simulée en utilisant la méthode des différences finies. Cette section présente le développement mathématique du modèle de diffusion de gaz, et sa validation numérique avec des solutions analytiques pour un régime permanent et transitoire pour un milieu semi-infini (Carslaw et Jaeger, 1959; Crank, 1979; Incropera et DeWitt, 2002).

L'équation de diffusion d'une substance chimique de concentration C(x,t) (mol m^{-3}) peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) = \frac{\partial C}{\partial t} - q \tag{7.3}$$

avec q le terme source (mol m^{-3} s^{-1}), représentant la consommation ou la production de cette substance chimique.

7.5.1.1 Résolution analytique

Sous certaines hypothèses simplificatrices, l'équation 7.3 admet des solutions analytiques simples (Carslaw et Jaeger, 1959). Pour un milieu unidimensionnel et homogène de longueur L, les relations suivantes peuvent être obtenues pour les différents types de régime.

Pour un régime permanent, la concentration est fixée à la valeur C_L à gauche, et C_R à droite. L'équation 7.3 devient :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \tag{7.4}$$

Par intégration, pour $0 \leq x \leq L$, l'équation 7.4 devient :

$$C(x) = \frac{C_R - C_L}{L} \cdot x + C_L \tag{7.5}$$

En régime transitoire, on suppose une concentration initialement homogène $C(z, t = 0) = C_0$. À $t = 0$, une concentration constante $C(x = 0, t = 0) = C_1$ est imposée à l'extrémité du milieu. La diffusion peut alors être décrite avec la solution suivante (Carslaw et Jaeger, 1959) :

$$C(x,t) = C_1 + (C_0 - C_1)\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{7.6}$$

Avec $C_0 = 0$, l'équation 7.6 se simplifie en :

$$C(x,t) = C_1\left(1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \tag{7.7}$$

7.5.1.2 Résolution numérique

Afin de résoudre l'équation de diffusion 7.3 de façon numérique, il faut discrétiser les variables de temps et d'espace. Pour ce faire, on pose dt et dx les pas de temps et d'espace, respectivement. La concentration de la substance chimique peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$C\left(i \cdot dx, n \cdot dt\right) = C_i^n \tag{7.8}$$

La discrétisation temporelle peut s'exprimer de trois façons :

- de façon explicite :

$$\frac{\partial C_i^n}{\partial t} = \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{dt} \tag{7.9}$$

- de façon centrée :

$$\frac{\partial C_i^n}{\partial t} = \frac{C_i^{n+1} - C_i^{n-1}}{dt} \tag{7.10}$$

- de façon implicite :

$$\frac{\partial C_i^n}{\partial t} = \frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{dt} \tag{7.11}$$

La discrétisation spatiale s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{dx^2} \tag{7.12}$$

Afin que le modèle ne diverge pas dans le cas d'une discrétisation temporelle explicite, il faut que les discrétisations spatiales et temporelles respectent le critère de Courant :

$$\partial \mathrm{x}^2 \gg \mathrm{D.dt} \tag{7.13}$$

7.5.1.3 Équation pour le schéma explicite

En s'appuyant sur 7.3, 7.9 et 7.12, on obtient :

$$D \cdot \left(\frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{dx^2} \right) = \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{dt} - q_i \tag{7.14}$$

avec $\lambda = D\dfrac{dt}{dx^2}$

$$C_i^{n+1} = \lambda C_{i+1}^n - 2\lambda C_i^n + \lambda C_{i-1}^n + C_i^n + q_i \cdot dt \tag{7.15}$$

Les conditions limites sont de type Dirichlet (ou concentration imposée) :

$\forall n \in \mathbb{N}$, $C_0^n = C_{Cav}^n$ et $C_I^n = C_{Atm}^n$

On obtient alors pour calculer C^{n+1} :

$$C^{n+1} = \begin{pmatrix} C_{Cav}^{n+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{Atm}^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \lambda & (1-2\lambda) & \lambda & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda & (1-2\lambda) & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \lambda & (1-2\lambda) & \lambda \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_0^n \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_I^n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} q_0^n \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ q_I^n \end{pmatrix} \times dt \tag{7.16}$$

Pour le schéma explicite, l'équation devient donc :

$$C^{n+1} = M' \times C^n + q \cdot dt \tag{7.17}$$

7.5.1.4 Équation pour le schéma implicite

En s'appuyant sur 7.3, 7.11 et 7.12, on obtient :

$$D \cdot \left(\frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{dx^2} \right) = \frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{dt} - q_i \tag{7.18}$$

On multiplie chaque membre de l'égalité par $dt \cdot dx^2$ pour obtenir :

$$D \cdot \left(C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n \right) \cdot dt = \left(C_i^n - C_i^{n-1} \right) \cdot dx^2 - q_i \cdot dt \cdot dx^2 \tag{7.19}$$

On a alors :

$$C_i^{n-1} = -D \frac{dt}{dx^2} \cdot \left(C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n \right) + C_i^n - q_i \cdot dt \tag{7.20}$$

En posant $\lambda = -D \cdot \dfrac{dt}{dx^2}$, l'équation 7.20 devient :

$$C_i^{n-1} = -\lambda C_{i+1}^n + 2\lambda C_i^n - \lambda C_{i-1}^n + C_i^n - q_i \cdot dt \tag{7.21}$$

$$C_i^{n-1} = -\lambda C_{i+1}^n + (1 + 2\lambda) C_i^n - \lambda C_{i-1}^n - q_i \cdot dt \tag{7.22}$$

C^{n-1} peut alors être calculée à partir de C^n à l'aide d'un produit matriciel de la façon suivante :

$$C^{n-1} = \begin{pmatrix} C_{Cav}^{n-1} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{Atm}^{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ -\lambda & (1+2\lambda) & -\lambda & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -\lambda & (1+2\lambda) & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & -\lambda & (1+2\lambda) & -\lambda \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_0^n \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ C_I^n \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} q_0^n \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ q_I^n \end{pmatrix} \times dt \tag{7.23}$$

Pour le schéma implicite, la relation est donc de la forme suivante :

$$C^{n-1} = M \times C^n - q \cdot dt \tag{7.24}$$

Il faut donc inverser la matrice pour obtenir une équation de la forme :

$$C^n = M^{-1} \times \left(C^{n-1} + q \cdot dt \right) \tag{7.25}$$

Tableau 7.3 : Liste des variables du modèle numérique de transport par diffusion

		Nom	Nature	Unité
Variables		dt	Pas de temps	s
		N	Nombre de pas de temps	-
		dx	Longueur de maille	m
		I	Nombre de mailles	-
		D	Coefficient de diffusion	$m^2\ s^{-1}$
Conditions	aux limites	C^0	Vecteur concentration initiale au temps $t = 0$	-
		C_0	Condition Limite à $i = 0$	mol m^{-3}
		C_I	Condition Limite à $i = I$	mol m^{-3}
Remplissage de	la matrice M	$\lambda =$	$D \cdot \frac{dt}{dx^2}$	-

7.5.1.5 Programmation du modèle en Python et validation du modèle numérique

A partir des équations présentées ci-dessus, le modèle de transport par diffusion d'une espèce chimique a été programmé en Python (Python 2.7). Les différentes variables utilisées lors de cette programmation sont présentées dans le tableau 7.3.

Ce modèle numérique a ensuite été confronté aux solutions analytiques pour le cas d'un milieu unidimensionnel de longueur $L = 10$ m (choix arbitraire). On considère une concentration initiale homogène et nulle, $C(x, t = 0) = 0$. Une concentration constante est alors imposée à l'extrémité gauche, $C(x = 0, t) = C_1$, tandis qu'une concentration nulle est imposée à l'extrémité droite, $C(x = L, t) = 0$. L'équation 7.7 établie pour un milieu semi-infini peut être utilisée tant que le front de diffusion n'atteint pas $x = L$. La distribution de concentration doit ensuite tendre vers la solution en régime permanent, l'équation 7.5. Les résultats de la validation numérique avec un schéma explicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1}, avec un schéma explicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1} et avec un schéma implicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1} sont présentés sur les figures 7.9, 7.10 et 7.11, respectivement.

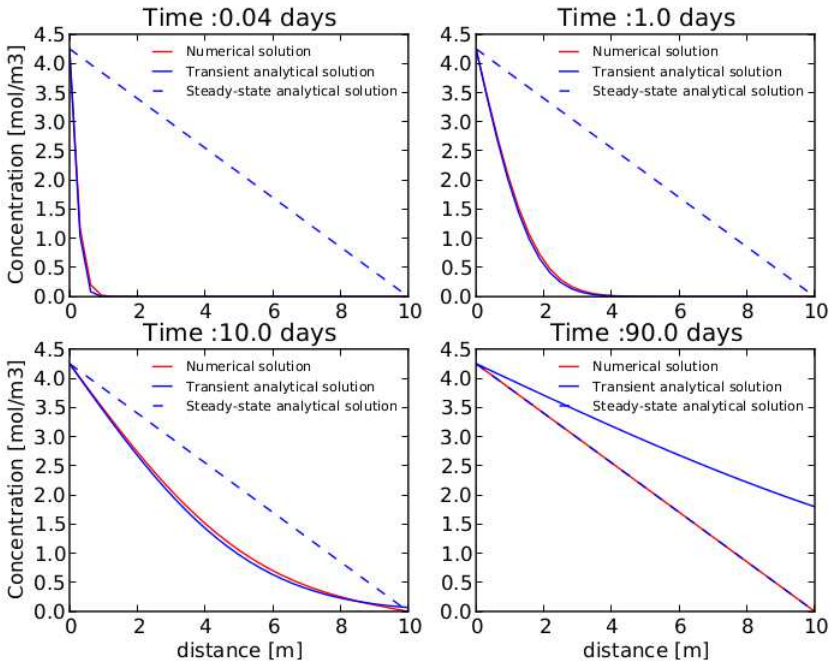

Figure 7.9 : Validation du modèle numérique avec le schéma explicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1}. La solution analytique en régime transitoire est issue de l'équation 7.7 et la solution analytique en régime permanent de l'équation 7.5.

Le modèle numérique avec un schéma explicite semble fiable pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-5}$ m^2 s^{-1} (figure 7.9), mais diverge pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1} (figure 7.10). La solution implicite s'impose alors (figure 7.11).

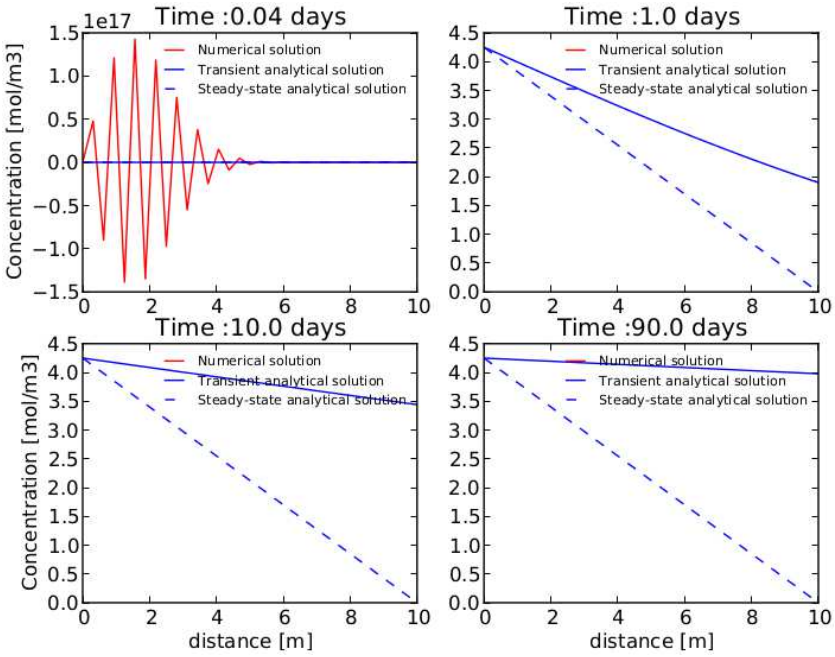

Figure 7.10 : Validation du modèle numérique avec le schéma explicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1}. Le modèle numérique avec le schéma explicite diverge pour ce coefficient de diffusion.

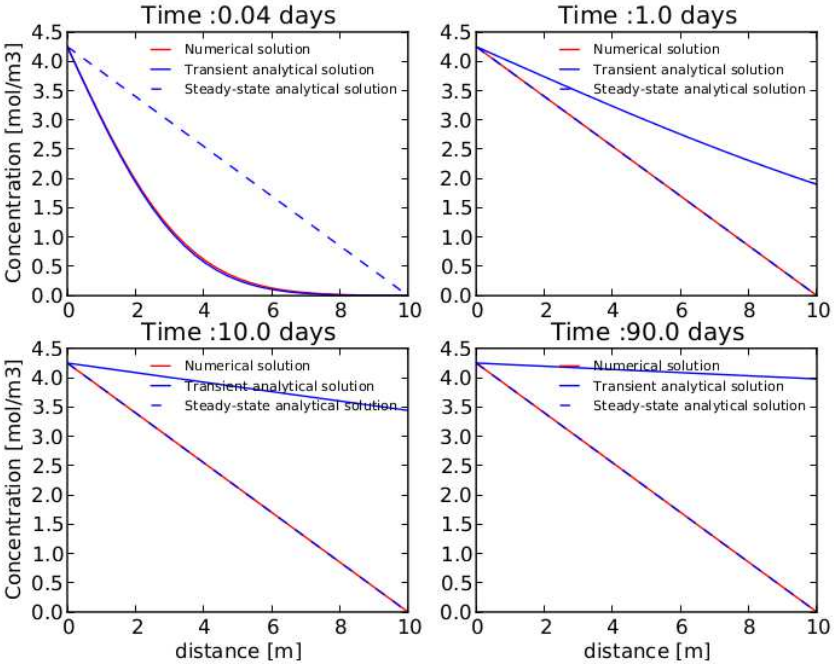

Figure 7.11 : Validation du modèle numérique avec le schéma implicite pour un coefficient de diffusion $D = 1 \times 10^{-3}$ m^2 s^{-1}. La solution analytique en régime transitoire est issue de l'équation 7.7 et la solution analytique en régime permanent de l'équation 7.5.

7.5.2 Couplage du transport par diffusion au logiciel de calcul géochimique PHREEQC

Une fois la programmation du modèle de transport par diffusion achevée et sa validation effectuée, celui-ci a été couplé au logiciel de calcul géochimique PHREEQC pour prendre en compte l'aspect réactif. Ceci a été accompli avec le module Phreeqpy permettant de coupler Python à Iphreeqc (3.0.2) (Charlton et Parkhurst, 2011; Müller *et al.*, 2011). Ainsi, à chaque pas de temps, la concentration de la substance chimique qui diffuse (transport de la phase gazeuse) est mise à jour par la sortie PHREEQC. Un schéma du déroulement informatique de ce modèle de transport réactif est présenté sur la figure 7.12. Pour quantifier les échanges entre les différentes phase, les quantités de matière sont calculées pour chaque cellule (et chaque pas de temps) à l'aide d'un coefficient permettant d'observer des variations sur 1 m^3 de calcaire. A partir de ce volume de référence, les volumes d'eau, de gaz et de calcite sont recalculés à partir de la porosité et de la saturation en eau.

7.6 Quantification de la dissolution de la calcite et de la capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée face à une fuite diffuse de CO_2

- Outils et méthode

Afin de quantifier la dissolution de la calcite et d'étudier la capacité de rétention chimique d'une zone vadose carbonatée face à une fuite diffuse de CO_2, des simulations ont été effectuées à l'aide du modèle réactif 1D de transport par diffusion de la phase gazeuse décrit dans le paragraphe précédent. L'objectif principal de ce modèle est de quantifier les phénomènes de dissolution de la calcite lors de l'expérience de fuite diffuse de CO_2 et traceurs associés, l'aspect transport ayant été traité par le modèle de l'IFPEN.

La composition initiale de l'eau est calculée avec PHREEQC en supposant que cette eau est en équilibre avec la calcite et avec la P_{CO_2} atmosphérique. D'après les données présentées dans le chapitre 4, le paramètre $\frac{A}{V}$ requis pour les cinétiques de dissolution de la calcite a été estimé entre 1×10^5 et 1×10^9 m^{-1}. La température du système a été fixée à 15 °C et la pression à 1 atm. Pour chaque gaz injecté dans la cavité expérimentale de Saint-Émilion, une interpolation linéaire des concentrations mesurées au niveau de la cavité expérimentale a été effectuée et imposée comme condition limite à gauche. Une concentration fixe au niveau atmosphérique est imposée comme condition limite à droite. Les différents paramètres d'entrée du modèle sont présentés dans le tableau 7.4.

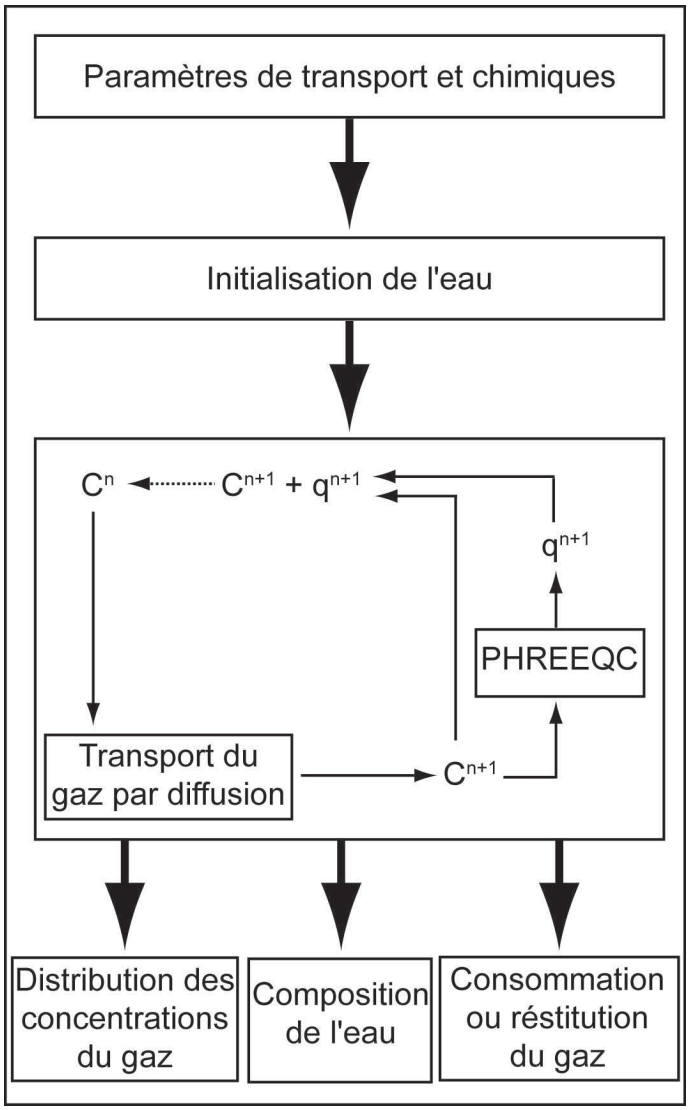

Figure 7.12 : Schéma du modèle de transport réactif réalisé avec Python et PHREEQC. C^n est la concentration du gaz à $t = n$, C^{n+1} la concentration du gaz après le transport par diffusion et q^{n+1} la consommation (ou restitution) de gaz après la simulation avec PHREEQC.

Tableau 7.4 : Paramètres d'entrée du modèle réactif 1D de transport par diffusion de la phase gazeuse

Porosité (%)	Saturation en eau (%)	Diffusion moléculaire dans l'air (m^2 s^{-1})	Facteur $\frac{A}{V}$ (m^{-1})
25 - 40	25 - 90	He : 5.8×10^{-5}	/
		Kr : 1.49×10^{-5}	/
		CO_2 : 1.6×10^{-5}	10^5 - 10^9

Afin de pouvoir comparer résultats numériques et expérimentaux, un facteur de dilution des concentrations obtenues au point de mesure va être appliqué. L'application de ce facteur de dilution peut être justifiée par les nombreux problèmes d'échantillonnage et d'analyse détaillés dans les chapitres précédents, ou encore par le fait que les points de mesure se situent aux extrémités du massif carbonaté, proche de la condition limite imposée par l'air de la carrière. Ce facteur de dilution a été calculé de la façon suivante :

$$C_d = \frac{C_{Mod} + z \times C_{atm}}{z + 1} \tag{7.26}$$

avec C_d la concentration obtenue par dilution, C_{Mod} la concentration issue des simulations numériques, C_{atm} la concentration atmosphérique de l'élément observé et $(z + 1)$ le facteur de dilution.

Une approche plus théorique a également été développée. L'objectif est de déterminer l'importance de la prise en compte de la réactivité du CO_2 avec les matériaux carbonatés dans les modèles de transport. Trois simulations ont été réalisées avec la même injection (100 % pendant 12 h), le même coefficient de diffusion effective (1.6×10^{-5} m^2 s^{-1}), la même porosité (40 %) et la même saturation en eau (50 %) pour :

- un gaz se comportant comme un gaz rare et qui ne se dissous pas dans l'eau (transport non réactif),
- un gaz qui se dissous dans l'eau mais ne réagit pas avec la matrice carbonatée (transport semi-réactif),
- un gaz qui se dissous dans l'eau et réagit avec la matrice carbonatée suivant une cinétique relativement lente par rapport au système étudié ($\frac{A}{V} = 1\times10^5$ m^{-1}) (transport réactif).

Les conditions géométriques sélectionnées pour cette approche théorique sont celles du point LH (situé à 3.6 m de la source).

- Résultats des simulations avec le modèle 1D de transport par diffusion de la phase gazeuse au point LH

Les résultats obtenus à partir des simulations faites à l'aide du modèle 1D de transport par diffusion concernant le point LH, distant de 3.6 m de la cavité expérimentale, sont présentés sur les figures 7.13 à 7.15. Ces figures présentent les résultats des simulations numériques ainsi que ceux obtenus expérimentalement pour l'hélium, le krypton et le CO_2.

Les résultats portant sur He sont présentés sur la figure 7.13. Le pic de gaz obtenu expérimentalement arrive avant ce qui est prévu par les simulations (< 0.956 et 1.21 jours après le début de l'injection pour l'expérimental et le modèle, respectivement) pour un coefficient de diffusion effective égal à celui de diffusion dans l'air libre. Ce retard observé au niveau des résultats du modèle peut s'expliquer par le fait que la condition limite à gauche a été imposée à partir des prélèvements réalisés lors de l'expérience et que ceux-ci n'ont été effectués qu'au début et à la fin de la période d'injection. Comme ce gaz est plus léger et a un coefficient de diffusion dans l'air plus élevé que le krypton ou le CO_2, il est probable que celui-ci ait migré plus rapidement vers le toit de la cavité, induisant des concentrations en He plus élevées au toit de la cavité avant la fin de l'injection. En effet, des concentrations plus élevées en CO_2 que la concentration du gaz injecté ont été mesurées lors de l'injection, en bas de la cavité (chapitre 6.3.3.1).

La concentration maximum en He, obtenue à partir des simulations numériques au niveau de la sonde LH, est plus élevée que celle observée expérimentalement (133 ppmv et 2 100 ppmv pour l'expérimental et le modèle, respectivement). Pour faire correspondre les valeurs numériques et expérimentales, un facteur de dilution de 16 doit être appliqué. Une première explication de l'application de ce facteur de dilution est que le modèle mis en place est unidimensionnel et ne prend pas en compte la dilution liée au transport dans trois dimensions. Par ailleurs, il est possible que l'échantillon prélevé pour analyse ait subit une dilution de la forme proposée dans l'équation 7.26 (mélange du gaz avec l'air de la purge du système automatisé, dilution dans le tuyau...).

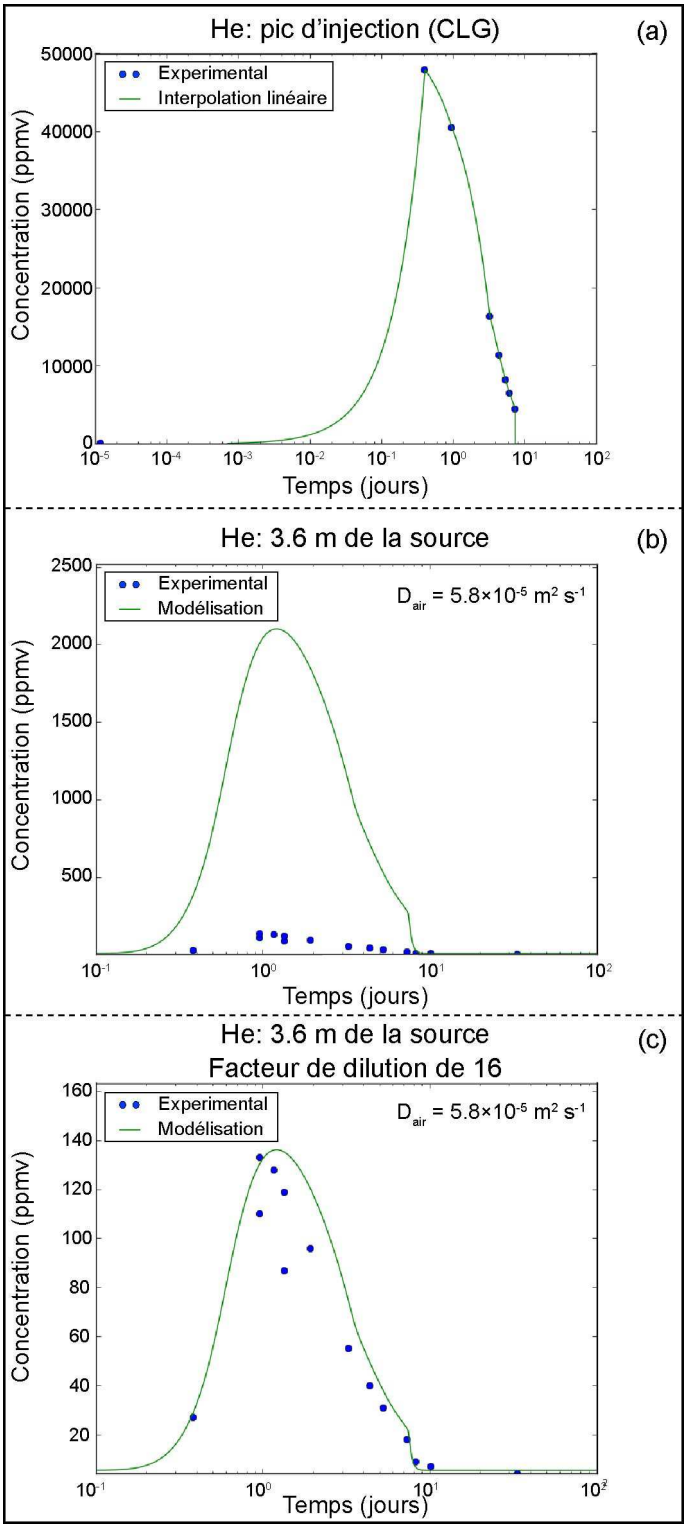

Figure 7.13 : Résultats issus des simulations numériques (vert) et expérimentaux (bleu) pour He (LH) : (a) pic d'injection (Condition Limite Gauche , CLG), (b) résultats à 3.6 m de la cavité, (c) résultats à 3.6 m de la cavité avec un facteur de dilution de 16.

La figure 7.14 présente les résultats pour le krypton au point LH. Le pic obtenu par modélisation est en accord avec les résultats expérimentaux pour un coefficient de diffusion effective de 8×10^{-6} m^2 s^{-1} (1.86 fois plus petit que le coefficient de diffusion dans l'air). La concentration maximum en Kr, obtenue à partir des simulations numériques au niveau de la sonde LH, est plus élevée que celle observée expérimentalement (169 ppmv et 1 203 ppmv pour l'expérimental et le modèle, respectivement). Pour faire correspondre les valeurs numériques et expérimentales, un facteur de dilution de 7 doit être appliqué. La forme de la courbe obtenue correspond assez bien aux observations expérimentales. En effet, le front compressif (partie montante du pic) est parfaitement corrélé avec les observations expérimentales, tout comme la partie descendante du pic.

En ce qui concerne les résultats au point LH pour le CO_2, ceux-ci sont présentés sur la figure 7.15. Le pic obtenu par simulation est bien corrélé avec les résultats expérimentaux pour un coefficient de diffusion effective de 1×10^{-6} m^2 s^{-1} (16 fois plus petit que le coefficient de diffusion dans l'air). La concentration maximum en CO_2, obtenue à partir des simulations numériques au niveau de la sonde LH, est plus élevée que celle observée expérimentalement (696 ppmv et 7 393 ppmv pour l'expérimental et le modèle, respectivement). Pour faire correspondre les valeurs numériques et expérimentales, un facteur de dilution de 22 doit être appliqué. Le front compressif est parfaitement corrélé avec les observations expérimentales, tandis que la partie descendante du pic semble s'écarter des résultats issus de la modélisation pour la dernière partie du pic. Cette différence pourrait être liée à des interactions chimiques ayant eu lieu avec le milieu poreux lors de la diffusion du gaz. Cependant, la hauteur du pic ne permet pas de conclure de façon définitive sur cet aspect puisque les concentrations mesurées sont très légèrement au dessus de la ligne de base établie précédemment ($\approx$ 100 ppmv) et que cet écart à la courbe des simulations numérique se produit en dessous du maximum établie pour la ligne de base ($\approx$ 600 ppmv). Il est donc possible que l'écart entre la courbe issue des simulations numériques et les observations expérimentales soient liées à des variations naturelles de CO_2.

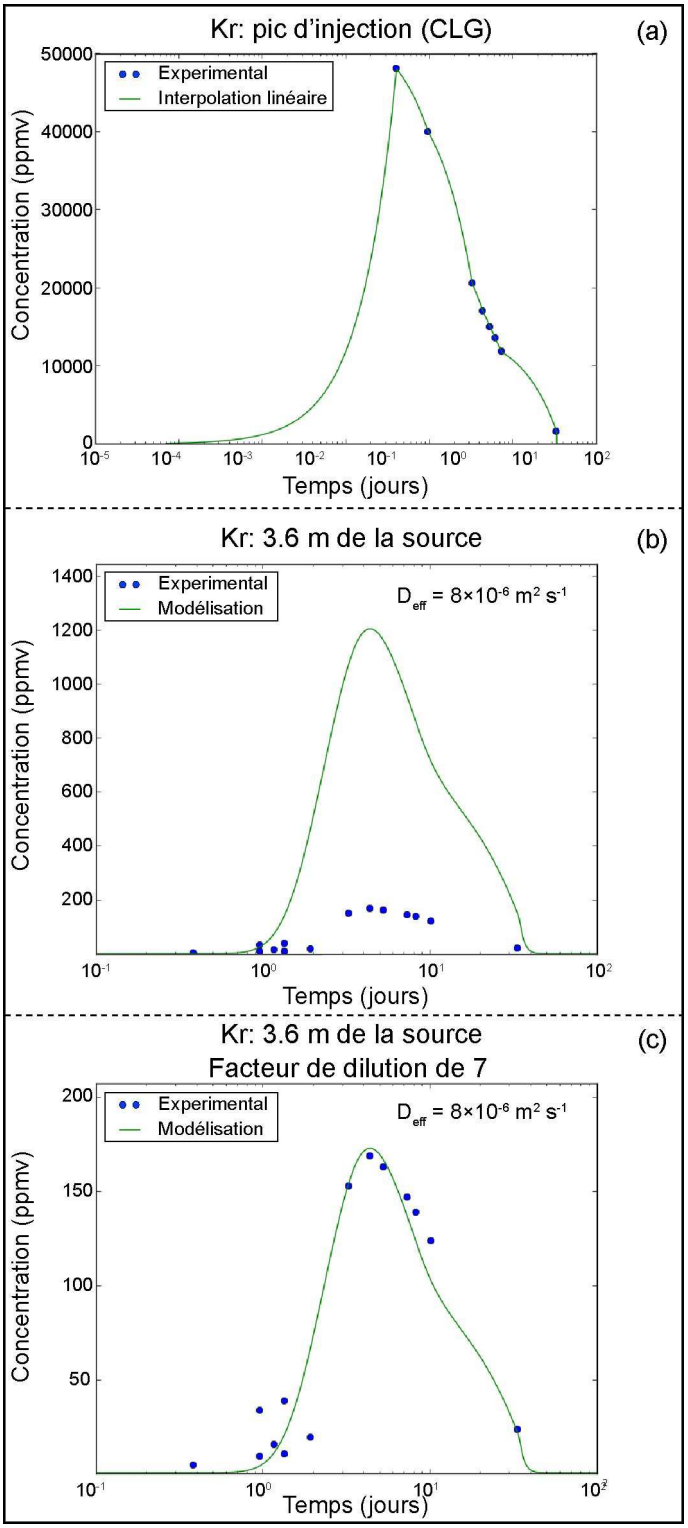

Figure 7.14 : Résultats issus des simulations numériques (vert) et expérimentaux (bleu) pour Kr (LH) : (a) pic d'injection (Condition Limite Gauche , CLG), (b) résultats à 3.6 m de la cavité, (c) résultats à 3.6 m de la cavité avec un facteur de dilution de 7.

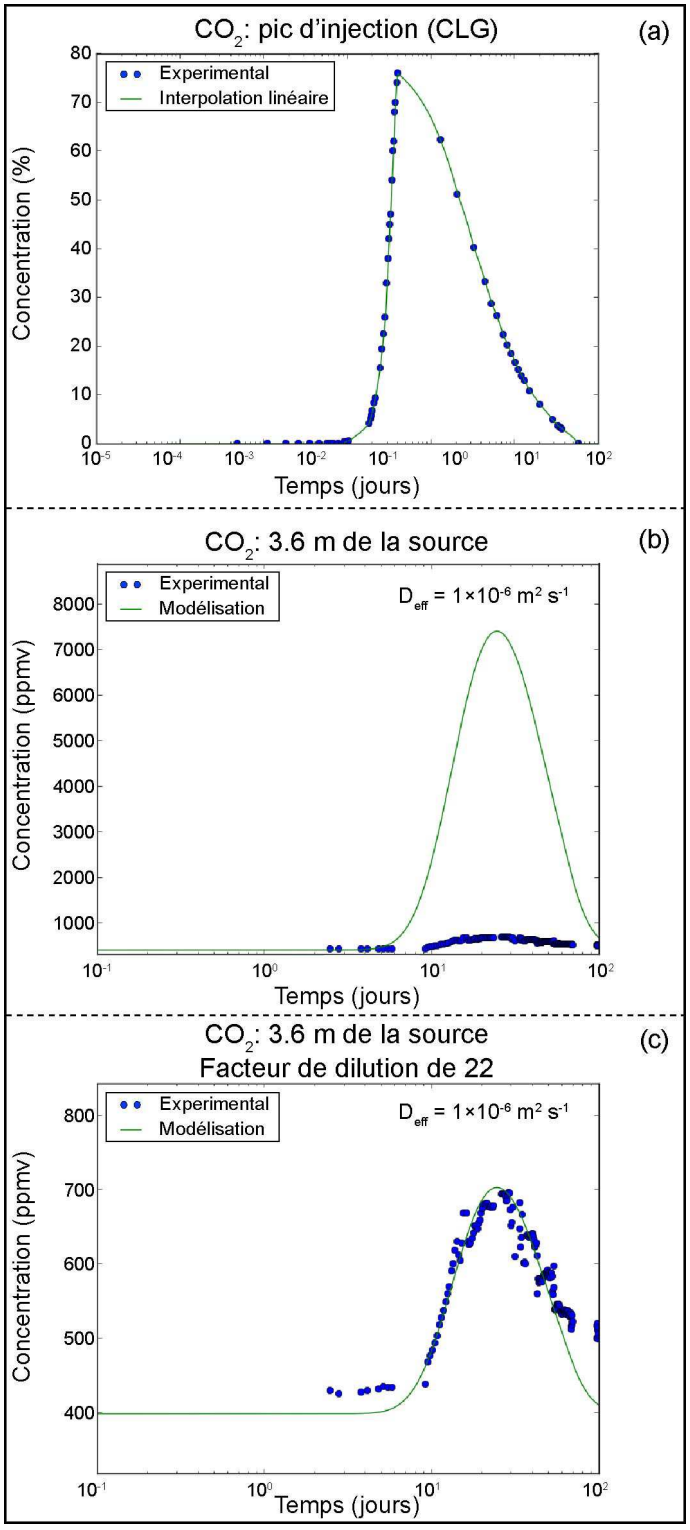

Figure 7.15 : Résultats issus des simulations numériques (vert) et expérimentaux (bleu) pour le CO_2 (LH) : (a) pic d'injection (Condition Limite Gauche , CLG), (b) résultats à 3.6 m de la cavité, (c) résultats à 3.6 m de la cavité avec un facteur de dilution de 22.

- Résultats des simulations avec le modèle 1D de transport par diffusion de la phase gazeuse au point LB et A

La figure 7.16 présente les résultats pour le CO_2 au point LB (4.6 m de la source). Le pic obtenu par modélisation est en accord avec les résultats expérimentaux pour un coefficient de diffusion effective de 3.5×10^{-6} m^2 s^{-1} (4.6 fois plus petit que le coefficient de diffusion dans l'air environ). La concentration maximum en CO_2, obtenue à partir des simulations numériques au niveau de la sonde LB, est plus élevée que celle observée expérimentalement (1 011 ppmv et 9 263 ppmv pour l'expérimental et le modèle, respectivement). Pour faire correspondre les valeurs numériques et expérimentales, un facteur de dilution de 15 doit être appliqué. Le front compressif n'est pas corrélé avec les observations expérimentales, à l'inverse de la partie descendante du pic. Cette différence pourrait être liée à une modification du mode de transport entre le toit de la cavité et ce point de mesure. En effet, la sonde LB étant située plus bas que le toit de la cavité ($\approx$ 2.7 m), il est possible que le transport vertical du CO_2 se soit fait en partie par advection puisque ce gaz possède une masse molaire plus élevée que celle de l'air. Les mêmes observations peuvent être faites sur les sondes LMH et LMB (non présentées ici).

La figure 7.17 présente les résultats pour le CO_2 au point A (5.2 m de la source). Le pic obtenu par modélisation est en accord avec les résultats expérimentaux pour un coefficient de diffusion effective de 8.6×10^{-7} m^2 s^{-1} (19 fois plus petit que le coefficient de diffusion dans l'air environ). La concentration maximum en CO_2 obtenue à partir des simulations numériques au niveau de la sonde A est plus élevée que celle observée expérimentalement (692 ppmv et 3 105 ppmv pour l'expérimental et le modèle, respectivement). Pour faire correspondre les valeurs numériques et expérimentales, un facteur de dilution de 10 doit être appliqué. Le front compressif est assez bien corrélé avec les observations expérimentales, tandis que la partie descendante du pic semble s'écarter des résultats issus de la modélisation, comme pour la sonde LH. Cette différence pourrait être liée à des interactions chimiques ayant eu lieu avec le milieu poreux lors de la diffusion du gaz. Cependant, comme pour les résultats obtenus au niveau de la sonde LH, la hauteur du pic ne permet pas de conclure de façon définitive sur cet aspect puisque les concentrations mesurées sont très légèrement au dessus de la ligne de base établie précédemment ($\approx$ 100 ppmv) et que cet écart à la courbe des simulations numérique se produit en dessous du maximum établie pour la ligne de base ($\approx$ 600 ppmv). Il est donc possible que l'écart entre la courbe issue des simulations numériques et les observations expérimentales soient liées à des variations naturelles de CO_2.

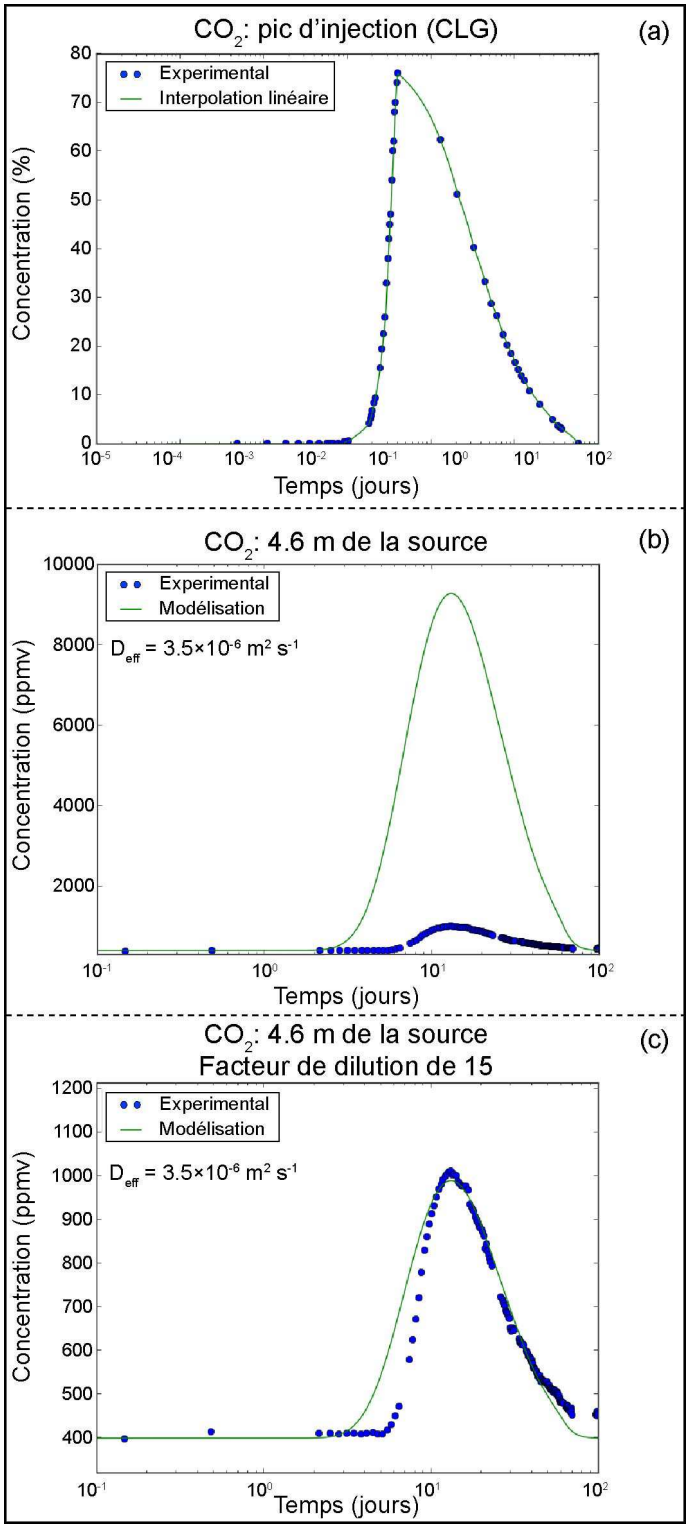

Figure 7.16 : Résultats issus des simulations numériques (vert) et expérimentaux (bleu) pour le CO_2 (LB) : (a) pic d'injection (Condition Limite Gauche , CLG), (b) résultats à 4.6 m de la cavité, (c) résultats à 4.6 m de la cavité avec un facteur de dilution de 15.

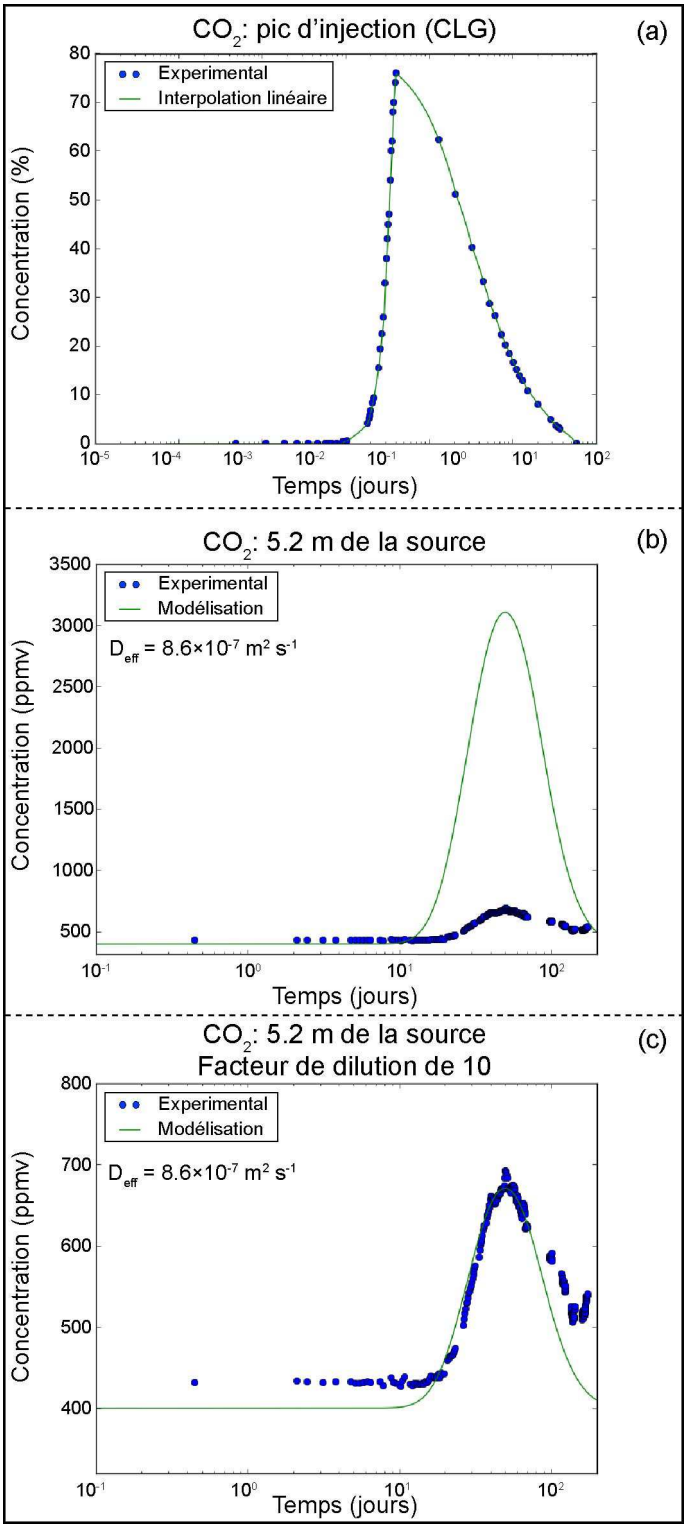

Figure 7.17 : Résultats issus des simulations numériques (vert) et expérimentaux (bleu) pour le CO_2 (A) : (a) pic d'injection (Condition Limite Gauche , CLG), (b) résultats à 5.2 m de la cavité, (c) résultats à 5.2 m de la cavité avec un facteur de dilution de 10.

- Résultats des simulations avec le modèle réactif 1D de transport par diffusion du CO_2 au point LH

Les résultats obtenus à partir du modèle réactif 1D de transport par diffusion de la phase gazeuse au point LH (3.6 m de la source) sont présentés sur la figure 7.18, pour un coefficient de diffusion effective de $1{\times}10^{-6}$ m^2 s^{-1}, une porosité de 40 %, une saturation en eau de 50 % et un facteur $\frac{A}{V}$ de $1{\times}10^{8}$ m^{-1}. Cette figure montre l'influence des interactions entre le transport en phase gazeuse du CO_2, les caractéristiques chimiques de l'eau, ainsi que les phénomènes de dissolution/précipitation du calcaire. Elle présente l'évolution en fonction du temps des concentrations en CO_2 dans la phase gazeuse (a), les phénomènes de dissolution/dégazage du CO_2 dans la phase aqueuse (b), la dissolution/précipitation de la calcite (c), et l'évolution du pH (d) et de l'alcalinité (e) de la phase aqueuse.

Ces résultats montrent que l'évolution des caractéristiques de la phase solide et de la phase aqueuse suivent l'évolution des concentrations en CO_2 dans la phase gazeuse. Le CO_2 de la phase gazeuse est dissous (consommation) pendant la partie montante du pic puis est dégazé (restitution) lors de la partie descendante du pic, ceci avec une amplitude d'environ 0.012 ppmv atteint pour une concentration maximale en CO_2 dans la phase gazeuse d'environ 7 400 ppmv. La dissolution et la précipitation de la calcite se produisent respectivement lors de la partie montante et descendante du pic de CO_2 dans la phase gazeuse, et ce avec une amplitude d'environ 10 mmol. La consommation de calcite retourne à son état initial une fois la phase gazeuse passée puisqu'aucun mouvement d'eau n'est pris en compte dans ce modèle, induisant des phénomènes de dissolution et de précipitation dans la même cellule du modèle. Les variations de pH et d'alcalinité suivent également l'évolution des concentrations en CO_2 dans la phase gazeuse, avec des valeurs évoluant de 8.3 à 7.4 et de 1.25 à 3.5 meq L^{-1} environ, pour le pH et l'alcalinité, respectivement. Le graphique (d) de la figure 7.18 montre l'effet tampon du système carbonaté sur la phase aqueuse. En effet, des simulations avec PHREEQC montrent que pour les mêmes concentrations en CO_2 dans la phase gazeuse, le pH doit baisser jusqu'à une valeur de 5 environ si le système n'est pas en présence des carbonates issus de la dissolution de la calcite.

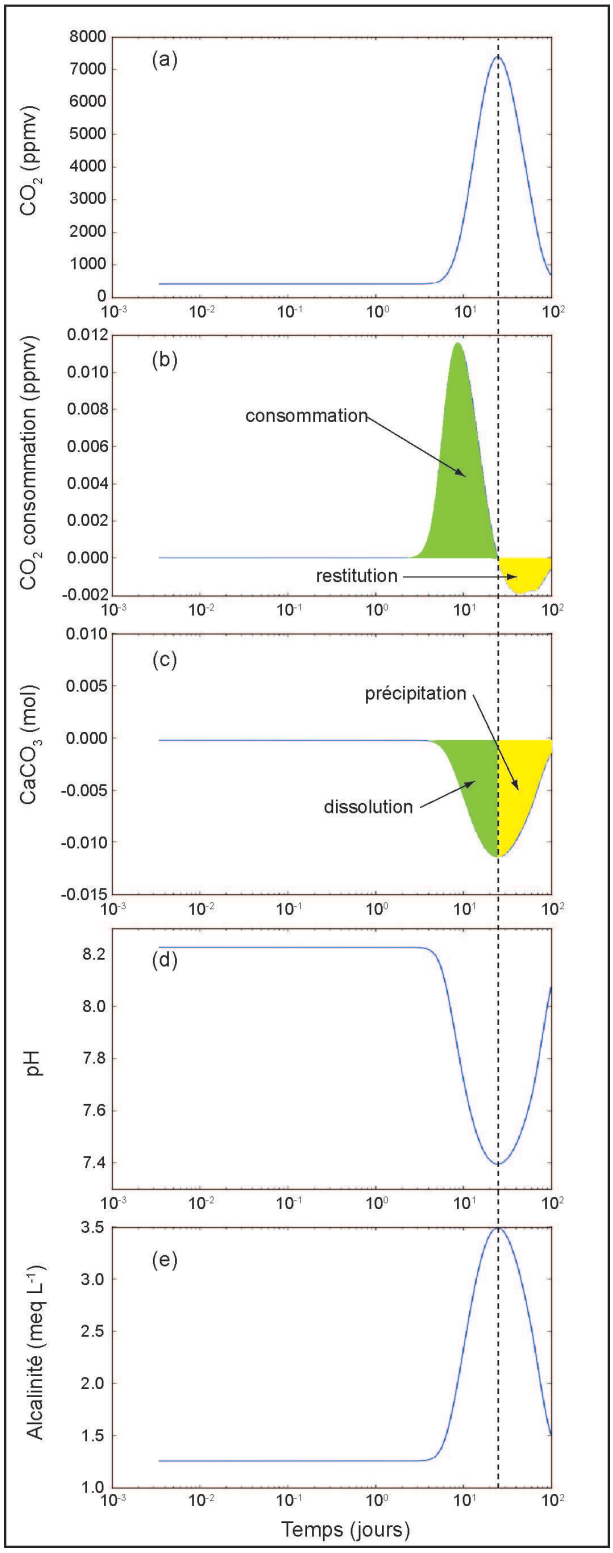

Figure 7.18 : Influence du transport du CO_2 sur l'eau et le calcaire à 3.6 m de la source ($D_{eff} = 1\times10^{-6}$ m^2 s^{-1}, $\Theta = 40$ %, $S_w = 50$ % et A/V=1×10^{8} m^{-1}). Les variations de concentration en CO_2 dans la phase gazeuse en fonction du temps sont présentées sur le graphique (a), la consommation/restitution du CO_2 dans la phase aqueuse sur le graphique (b), la dissolution/précipitation de la calcite sur le graphique (c) et les variations de pH et d'alcalinité de l'eau sur les graphiques (d) et (e), respectivement.

La figure 7.19 présente la consommation du CO_2 gazeux à 3.6 m de la source en fonction du temps pour différentes saturations en eau (25 et 90 %). Lorsque la consommation est positive, cela signifie qu'il y a un transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase liquide. Inversement, lorsque la consommation est négative, cela signifie que la matière est restituée de la phase aqueuse vers la phase gazeuse. Comme le montre le chapitre 7.2, l'amplitude de la consommation du CO_2 dans la phase gazeuse est fonction de la teneur en eau. En effet, lorsque la saturation en eau varie de 25 à 90 % (à porosité constante), l'amplitude de la consommation du CO_2 dans la phase gazeuse varie de 5×10^{-3} à 0.1 ppmv, ce qui reste néanmoins très faible par rapport aux concentrations en CO_2 observées dans la phase gazeuse à cette distance.

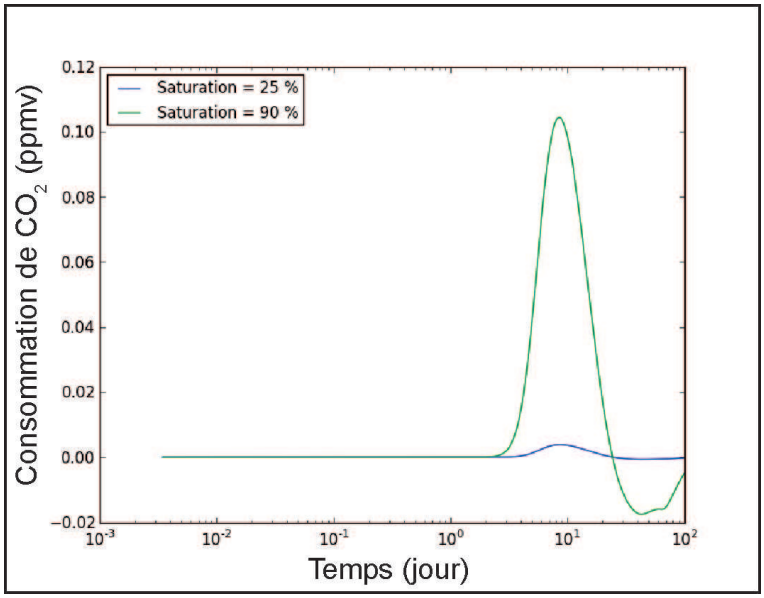

Figure 7.19 : Influence de la saturation en eau dans le milieu poreux sur la consommation du CO_2 de la phase gazeuse, à 3.6 m de la source ($D_{eff} = 1\times10^{-6}$ m^2 s^{-1}, $\Theta = 40$ %, A/V $= 1\times10^{6}$ m^{-1}, $S_w = 25$ % (bleu) et $S_w = 90$ % (vert)). La consommation du CO_2 est directement liée à la teneur en eau.

La figure 7.20 présente les différences de consommation de CO_2 de la phase gazeuse pour différents facteurs A/V (1×10^{5}, 1×10^{7} et 1×10^{9} m^{-1}). Ces résultats ont été obtenus avec les conditions suivantes : $D_{eff} = 1\times10^{-6}$ m^2 s^{-1}, $\Theta = 40$ %, $S_w = 50$ %, A/V $= 1\times10^{5}$ m^{-1} (courbe bleu), A/V $= 1\times10^{7}$ m^{-1} (courbe verte) et A/V $= 1\times10^{9}$ m^{-1} (courbe rouge). Les différences d'amplitude de consommation du CO_2 dans la phase gazeuse sont inférieures à 1×10^{-5} ppmv. Pour observer la véritable différence de consommation entre les simulations présentées, il faudrait intégrer l'espace entre les différentes courbes. Sur cette figure, les courbes vertes et rouges (A/V $= 1\times10^{7}$ et A/V $= 1\times10^{9}$ m^{-1}, respectivement) sont confondues, ce qui signifie que l'équilibre thermodynamique est atteint pour les cinétiques associées à ces coefficients et/ou que le pas de temps de la simulation (5 min) est trop grand pour observer les différences.

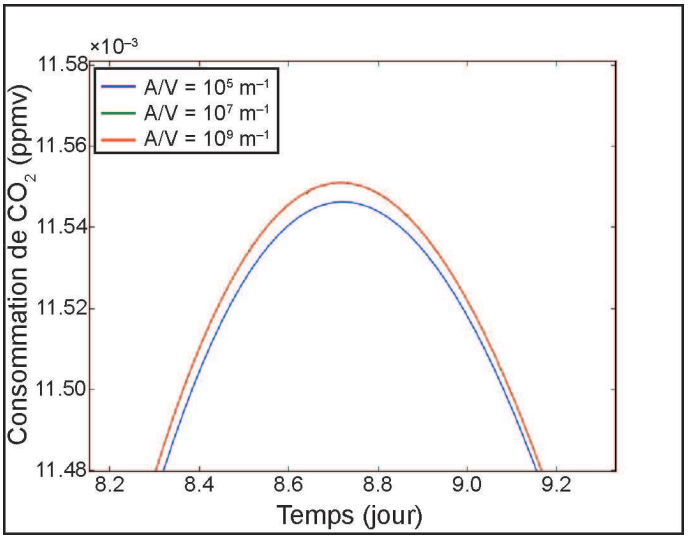

Figure 7.20 : Influence du paramètre A/V sur la consommation du CO_2 de la phase gazeuse, à 3.6 m de la source (D_{eff} = 1×10^{-6} m^2 s^{-1}, Θ = 40 %, S_w = 50 %, A/V = 1×10^5 m^{-1} (bleu), A/V = 1×10^7 m^{-1} (vert) et A/V = 1×10^9 m^{-1} (rouge)). Les courbes vertes et rouges sont confondues. La consommation de CO_2 dans la phase gazeuse augmente lorsque le paramètre A/V augmente jusqu'à une limite imposée par l'équilibre thermodynamique, le temps de résidence de la phase gazeuse et le pas de temps du modèle numérique.

Le tableau 7.5 présente les temps de rétention et la concentration maximale atteinte dans la phase gazeuse à 3.6 m de la source pour différentes saturations en eau. Ces simulations ont été réalisées avec une porosité, un coefficient de diffusion effective et un paramètre A/V constants (40 %, 1×10^{-6} m^2 s^{-1} et 1×10^6 m^{-1}, respectivement). Ces résultats montrent que dans le modèle proposé, le transport du gaz dans le milieu poreux est principalement contrôlé par le coefficient de diffusion effective. En effet, ces résultats montrent qu'à cette distance de la source, la valeur maximale du pic est retardée de quelques heures en étant modifiée de quelques dizaines de ppmv. Cependant, lorsque la distance augmente, ce phénomène devrait s'amplifier.

Tableau 7.5 : Temps de rétention du CO_2 et concentration maximale atteinte dans la phase gazeuse à 3.6 m de la source en fonction de la saturation en eau.

Saturation en eau (%)	Temps de rétention (jours)	$[CO_2]_{max}$ (ppmv)
25	24.74	7 388
50	24.77	7 381
75	24.85	7 361
90	25.09	7 302

- Résultats de l'approche théorique

Les résultats de l'approche théorique sont présentés sur la figure 7.21. Cette figure montre l'importance de la prise en compte de la réactivité du CO_2 avec les matériaux carbonatés dans les modèles numériques de transport. En effet, en ne prenant en compte que le transport par diffusion (transport non réactif), le temps de rétention du panache de gaz est d'environ 15.542 d après le début de l'injection, pour une concentration dans la phase gazeuse de 1 316 ppmv. Il est d'environ 15.559 d avec une concentration de 1 315 ppmv en prenant en compte la dissolution dans la phase aqueuse (transport semi-réactif) et de 15.597 d avec une concentration de 1 312 ppmv en prenant en compte la dissolution et les réactions avec la matrice carbonatée (transport réactif). Ces résultats illustrent l'importance de la prise en compte des réactions avec le milieu poreux carbonaté dans le cadre de modèles de transport servant à la détermination des temps d'arrivée des panaches de gaz en proche surface.

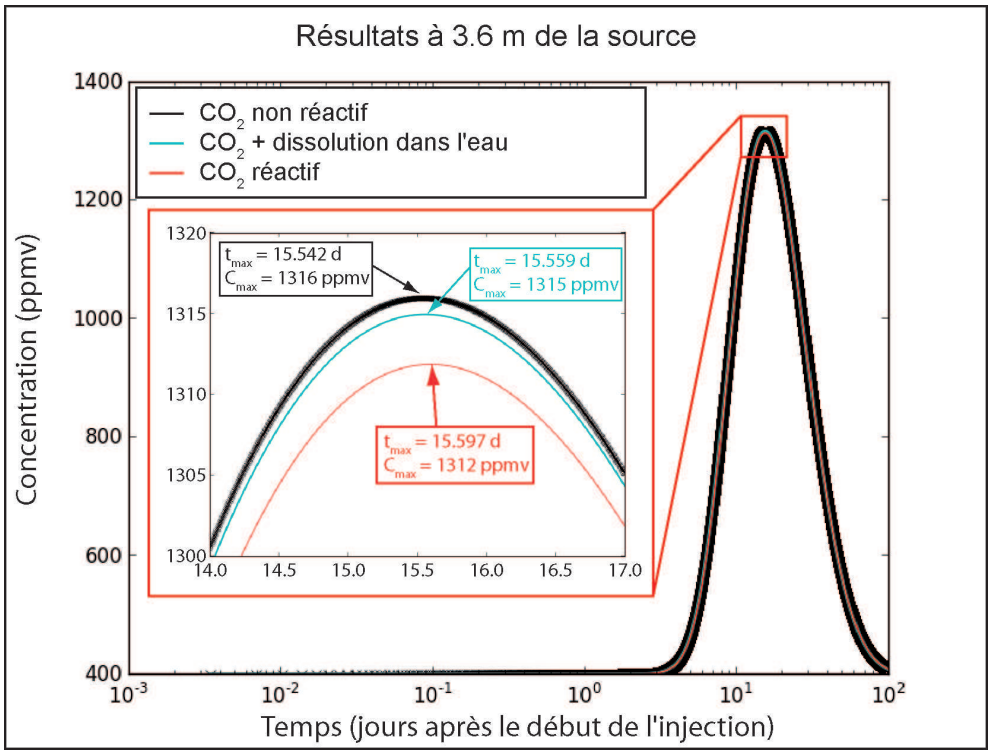

Figure 7.21 : Influence de l'aspect réactif du transport du CO_2 dans une ZNS carbonatée à 3.6 m de la source ($D_{eff} = 1.6\times10^{-5}$ m^2 s^{-1}, $\Theta = 40$ %, $S_w = 50$ %, A/V $= 1\times10^5$ m^{-1}). Les courbes noire, cyan et rouge présentent les résultats pour un gaz qui ne se dissous pas dans l'eau, se dissous dans l'eau mais ne réagit pas avec la matrice carbonatée, se dissous dans l'eau et réagit avec la matrice carbonatée, respectivement.

- Discussion

Les résultats obtenus par les simulations numériques semblent globalement cohérents (diminution du pH, augmentation de l'alcalinité, retour à l'état initial après passage du front de CO_2). Ils doivent cependant être confrontés avec d'autres modèles afin d'être validés. Le modèle présenté a été construit en fonction des conditions expérimentales observées, à savoir une teneur en eau constante dans le temps. Cette constance a été associée dans ce modèle à la non circulation de la phase aqueuse (ce qui n'est pas forcément le cas). Dans le cas où celle-ci serait en mouvement, il est probable que cela induirait du transport de matière du lieu de dissolution vers une zone de précipitation où les pressions partielles en CO_2 sont plus faibles. De plus, il a été conçu pour observer une diffusion horizontale pour essayer de se rapprocher des conditions expérimentales. Dans le cas d'une zone vadose avec un flux d'eau descendant et un front diffusif de CO_2 montant, le temps de contact de la phase aqueuse avec la phase gazeuse serait différent. Ces cas de figure restent à étudier.

Ce modèle très simple présente des limites notables. Il suppose que les phénomènes de diffusion sont prédominants et ne prend pas en compte les variations de pression liées à la densité du gaz. Il ne prend pas en compte les différentes porosités et suppose que les cinétiques de dissolution et de précipitation se font en suivant le modèle proposé par PHREEQC, basé sur les équations de Plummer *et al.* (1978) qui surestiment les cinétiques de dissolution pour de forts paramètres A/V (Dreybrodt, 1998; Dreybrodt et Buhmann, 1991). La cinétique de dissolution/dégazage du CO_2 dans l'eau est considérée dans ce modèle comme instantanée. Cependant, d'après Stumm et Morgan (1981), seules quelques minutes sont nécessaires pour établir l'équilibre. De plus, cette cinétique de dissolution ne prend pas en compte la présence d'ions étrangers au système calco-carbonique pur, ce qui peut modifier les vitesses de réaction (Morse et Arvidson, 2002).

Les écarts observés entre les résultats des simulations numériques et ceux obtenus expérimentalement peuvent être liés à la géométrie et aux hétérogénéités du massif carbonaté qui n'ont pas été reproduites dans ce modèle. Ces différences peuvent également être liées à l'implication d'autre mode de transport que de la diffusion dans le massif carbonaté, entre la cavité et les points de mesures LMH, LMB et LB. En effet, les processus de transport par diffusion peuvent être discutés dans la mesure où du transport vertical a eu lieu entre la source et certains points de mesure (LMH, LMB et LB) et que la masse volumique du gaz injecté est supérieure à celle de l'air présent dans le milieu poreux non saturé. La masse volumique d'un gaz dépend de sa composition. Elle a été calculée pour un mélange air-CO_2 avec différentes teneur en CO_2 à partir de la formule suivante :

$$\rho = x_i \frac{M_{CO_2}}{V_{mol}} + (1 - x_i) \frac{0.8 * M_{N_2} + 0.2 * M_{O_2}}{V_{mol}} \tag{7.27}$$

avec x_i la fraction molaire du CO_2.

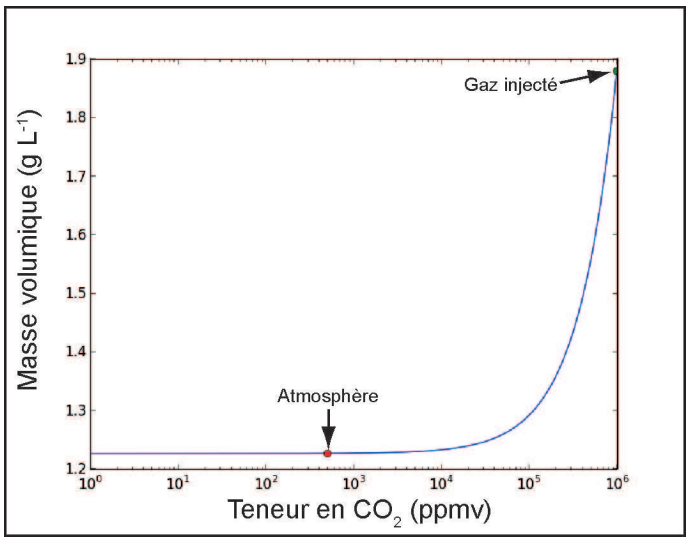

Figure 7.22 : Évolution de la masse volumique de l'air en fonction de la teneur en CO_2 à 15 °C.

L'évolution de la masse volumique du gaz en fonction de la fraction molaire du CO_2 est présenté sur la figure 7.22. La masse volumique du fluide évolue entre 1.2 et 1.9 g L^{-1} pour un fluide dont la composition varie entre celle de l'atmosphère et celle du gaz injecté, en supposant que celui-ci est un mélange air-CO_2. Les mêmes calculs ont été fait en prenant en compte la composition initiale réelle du gaz injecté mais les résultats diffèrent de moins de 1×10^{-2} g L^{-1} puisque la concentration en CO_2 est bien plus importante que celle des autres gaz présents dans le fluide injecté.

Les courbes expérimentales ainsi que celles issues du modèle (après dilution) sont très proches pour les points de mesure A et LH. Le coefficient de diffusion effective pour le point A est assez proche de celui du point LH (1.16 fois plus petit environ, pour une distance 1.5 fois plus grande environ). Les écarts observés lors de la partie descendante du pic peuvent être liés à des interactions chimiques, mais ils peuvent également être liés à des variations naturelles de CO_2 dans le massif, ou encore à la dérive du système de mesure. En effet, les concentrations en CO_2 ne semblent pas revenir à leur état initial enregistré juste avant l'expérience de fuite diffuse. Les facteurs de dilution à appliquer pour faire correspondre les observations expérimentales aux résultats issus des simulations sont néanmoins assez différents (10 et 22 pour les points A et LH, respectivement).

Les coefficients de diffusion effective utilisés afin de recouper les observations expérimentales sont globalement en accords avec les facteurs correctifs de tortuosité proposés par la littérature (tableau 2.1). En effet, la large gamme de saturation en eau (25-90 %) et/ou en gaz (10-75 %) ainsi que la vaste gamme de porosité (25-40 %) a pour résultat une grande variabilité des facteurs correctifs

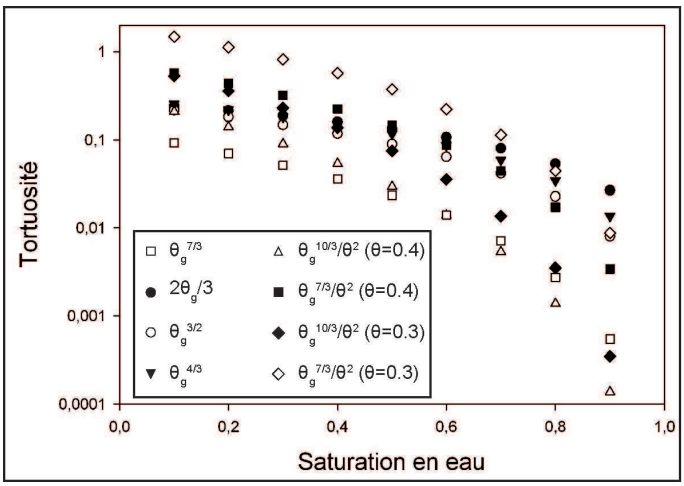

Figure 7.23 : Facteur de tortuosité en fonction de la saturation en eau.

à appliquer à partir des équations proposées (entre 1 et 10^{-3} environ pour la gamme de porosité et de saturation rencontrées, figure 7.23).

Ces équations peuvent être adaptées pour les gaz rares mais plus difficilement pour le CO_2. En effet, ces dernières ne prennent pas en compte la solubilité du gaz qui est un paramètre important dans le cadre du transport du CO_2 à travers un milieu poreux non saturé. Pour prendre en compte cette différence de comportement, les échanges avec la phase aqueuse doivent être pris en compte pour calculer le coefficient de diffusion effective. Ceci peut être fait en suivant une relation proposée par Pasteris *et al.* (2002). Cette relation, adaptée à ce cas de figure, peut s'écrire de la façon suivante :

$$D_{eff} = \frac{\theta_g}{\theta_g + \frac{\theta_w}{H}} \tau D^a \tag{7.28}$$

avec H la constante de Henry adimensionnelle ($H = \frac{C_g}{C_w}$ avec C_g et C_w les concentrations de l'espèce dans la phase gazeuse et la phase aqueuse, respectivement), θ_g la teneur en air dans le milieu poreux, θ_w la teneurs en eau dans le milieu poreux, τ le facteur correctif lié à la tortuosité "géométrique" et D^a le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'air libre. Les résultats précédents montrent que dans le cas du CO_2 et d'un matériaux carbonaté, il faudrait également prendre en compte les interactions avec la phase solide.

Les résultats de ce modèle montrent que le paramètre le plus important est le coefficient de diffusion effective. Des expériences complémentaires en laboratoire pour déterminer ce coefficient de diffusion effective pourraient permettre d'obtenir une gamme plus précise pour ce coefficient. Son estimation est néanmoins difficile. En effet, la saturation va avoir une influence sur la consommation du

CO_2 par la phase aqueuse et donc sur son transport. La prise en compte des intéractions avec les matériaux carbonatés semble elle aussi nécessaire. En effet, pour les paramètres proposés (porosité, saturation en eau et $\frac{A}{V}$, déterminés à partir des observations expérimentales de cette étude), des différences notables peuvent être observées au niveau du transport (retard) mais aussi au niveau de l'évolution chimique de la phase aqueuse.

Les résultats de ces simulations montrent que l'augmentation des concentrations en CO_2 dans la phase gazeuse induisent une diminution du pH. Cette baisse de pH peut entrainer la dissolution de certains éléments indésirables, comme les éléments traces métalliques, entrainant l'augmentation de leur concentration dans la phase aqueuse et entrainant un risque de l'aquifère situé en dessous (Wang et Jaffe, 2004). Cependant, cette baisse de pH est tamponnée par la dissolution des carbonates de la phase solide. Il est probable que ces résultats soient différents dans une zone vadose non carbonatée. Des simulations prenant en compte un autre substrat pourraient permettre de comparer cette atténuation.

L'amplitude des modifications chimiques de la phase aqueuse ainsi que les phénomènes de dissolution de la calcite est plus importante à proximité de la source (puisque les concentrations en CO_2 y sont plus élevées). C'est donc à proximité de la source de cette fuite qu'auront lieu les plus grandes modifications sur la phase aqueuse et la phase solide du milieu poreux.

7.7 Conclusion

L'atténuation d'une fuite de CO_2 diffuse dans la zone vadose carbonatée a été étudiée à l'aide du logiciel PHREEQC. Les principaux résultats des simulations menées à l'aide de ce code de calcul géochimique montrent que l'amortissement d'une fuite de CO_2 par la zone vadose carbonatée dépend majoritairement de la quantité d'eau dans le réservoir et de sa distribution en fonction de la porosité. Même si la composition de l'eau dans la zone vadose est un paramètre environnemental important en général, ce facteur a une faible influence sur la dissolution du CO_2 dans le cas d'eaux faiblement minéralisées qui peuvent être assimilées en première approximation à de l'eau pure théorique. En effet, lorsque la composition de l'eau change dans la gamme de concentrations présentées dans cette étude, la différence de quantité de CO_2 dissous dans l'eau par rapport à une eau pure est inférieure à 3 %.

L'impact d'une fuite diffuse de CO_2 sur l'eau et le calcaire d'une zone vadose carbonatée a été étudié à partir d'un modèle de transport par diffusion de la phase gazeuse couplé au logiciel de calcul géochimique PHREEQC. Le paramètre ayant le plus d'importance dans l'étude du transport de CO_2 en zone vadose avec ce type de modèle est le coefficient de diffusion effective. Sa détermination reste ambigüe et des expériences complémentaires en laboratoire seraient nécessaires

pour confirmer ou infirmer les valeurs retenues dans cette étude. La teneur et la distribution de l'eau dans le milieu poreux sont les facteurs les plus importants pour déterminer le retard du CO_2 par rapport à des gaz rares ayant une affinité pour l'eau beaucoup moindre.

Les résultats de cette étude montrent que la réactivité du CO_2 avec les matériaux carbonatée doit être prise en compte dans les modèles numériques de transport. Outre le fait qu'ils permettront d'observer les impacts réels sur une zone vadose carbonatée, ceci permettra d'améliorer les prédictions des temps d'arrivée du gaz en proche surface.

Les résultats de ces simulations comparées à ceux obtenus expérimentalement montrent que le transport du CO_2 de la cavité expérimentale jusqu'aux points de mesure ne s'est peut être pas fait uniquement par diffusion pour les points situés en bas du pilier ouest. Ceci pourrait être lié aux fortes concentrations en CO_2 présentes dans le gaz injecté et au fait que la lentille d'argile située au dessus de la cavité ait entrainée une accumulation du gaz dans cet espace. Un schéma du transport de la source jusqu'au pilier ouest est proposé sur la figure 7.24. Cette figure illustre un transport advectif depuis le toit de la cavité expérimentale jusqu'aux points de mesure situés en dessous de la lentille d'argile, entre la cavité et la façade du pilier ouest. Le panache de gaz remonte ensuite par diffusion vers le point de mesure LH.

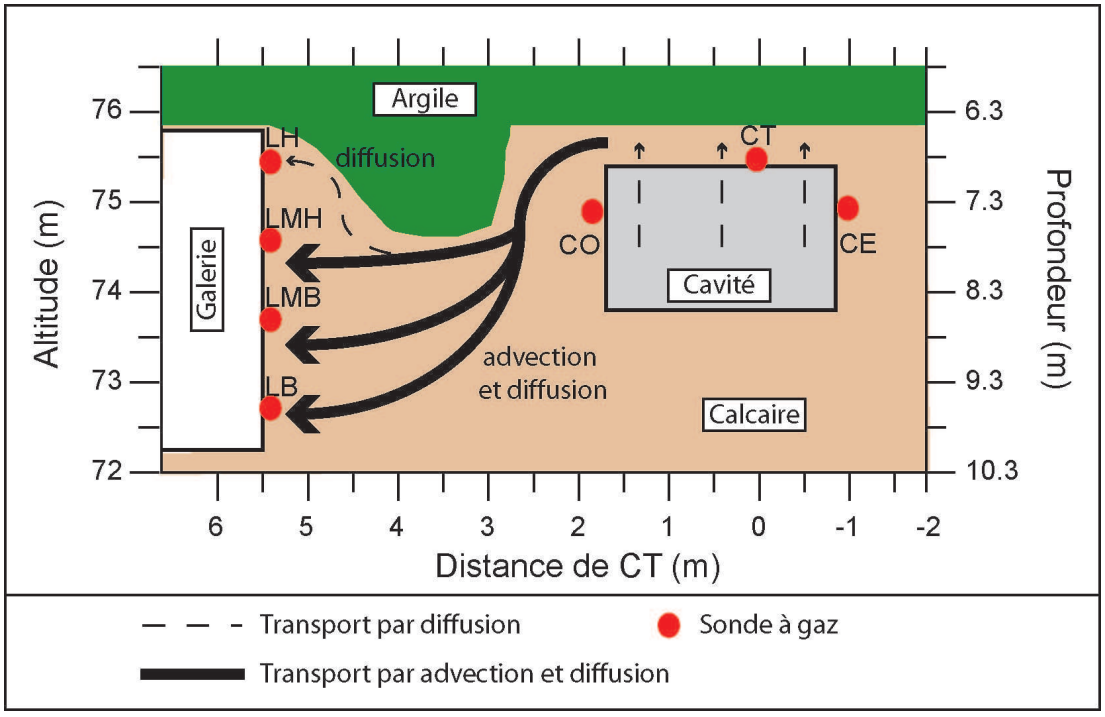

Figure 7.24 : Schéma du transport du CO_2 entre le toit de la cavité expérimentale et le pilier ouest.

Chapitre 8

Conclusion générale

En abordant de nombreuses thématiques et domaines scientifiques, ce travail de thèse a investigué la caractérisation, la quantification et la modélisation du transport et des interactions du CO_2 au niveau d'une zone vadose carbonatée, dans le cadre d'une application à une fuite diffuse de CO_2 en contexte de séquestration géologique. Le site pilote de Saint-Émilion a permis d'étudier ces thématiques de façon expérimentale dans le cadre d'un milieu naturel.

- Caractérisation de l'hétérogénéité de la phase solide

Pour traiter cette problématique, les recherches se sont appuyées dans un premier temps sur la caractérisation de l'hétérogénéité du système réservoir carbonaté. Cette étape est d'une importance majeure afin de définir les différents paramètres du milieu poreux qui vont influer sur le transport des fluides dans la zone vadose carbonatée. La porosité, la taille des pores, leur géométrie et leur distribution, la perméabilité, la surface spécifique ainsi que la composition minéralogique du milieu poreux sont déterminants pour l'étude du transport réactif dans une zone vadose carbonatée. Cette étape de caractérisation doit être réalisée de façon minutieuse, d'autant plus que les hétérogénéités sont nombreuses en milieu naturel. Dans le cadre de cette étude, ces paramètres ont montré une grande variabilité (porosité : 18-42 % ; rayon de pore : 9-42 000 nm ; perméabilité : 4-8 D ; surface spécifique : 1-7 m^2 g^{-1} ; phases minéralogiques en présence : calcaire et argiles) sur des distances relativement faibles (quelques centimètres à quelques mètres).

C'est pourquoi la caractérisation de la phase solide doit être aussi complète que possible et utiliser tous les outils nécessaires. Des prélèvements ponctuels sont indispensables pour réaliser les analyses permettant d'obtenir les paramètres précédemment cités. Ces prélèvements doivent être complétés par une description plus globale du système afin d'identifier des zones imperméables qui pourraient empêcher localement le CO_2 de remonter jusqu'à la surface. Par exemple, si des capteurs sont situés au dessus d'une lentille d'argile, la fuite de gaz ne pourra être détectée puisqu'elle empruntera un autre chemin où les conditions de transport sont plus favorables, à savoir une porosité ou une perméabilité plus grandes ou

une saturation plus faible. Les outils géophysiques peuvent à ce titre apporter une description plus globale des hétérogénéités du système.

- Stratégie d'implantation des sondes et capteurs

La détermination de l'emplacement des sondes a une importance capitale dans le cadre d'une surveillance en proche surface. Ces emplacements doivent être choisis à l'aide de modèles numériques permettant de mettre en place la stratégie d'implantation des sondes en fonction des caractéristiques physiques de la ZNS. Ces simulations numériques doivent s'appuyer sur la connaissance du milieu poreux, du réservoir jusqu'en surface. Dans cette étude, ceci a été réalisé à l'aide du logiciel COORES^{TM} qui a permis de mettre en place un système de sondes qui a rendu possible l'observation de l'extension des panaches de gaz autour de la cavité expérimentale.

- Étude du fonctionnement naturel pour l'établissement d'une ligne de base

L'étude du fonctionnement naturel de la ZNS carbonatée a permis de mettre en avant les cyclicités des différents paramètres la caractérisant (Teneur en eau, température, flux de CO_2...). Cette étude s'est principalement axée sur le comportement du CO_2 dans la ZNS carbonatée, ainsi que sur l'étude des flux de CO_2 à la surface. La production naturelle de CO_2 a lieu dans le premier mètre du sol puis décroit rapidement avec la profondeur. Elle est intiment liées à l'activité biologique qui est très variable dans le temps, l'espace et dépendante des paramètres physico-chimiques du milieu (température, teneur en eau, présence de nutriments, ...). Les concentrations en CO_2 dans la ZNS carbonatée vont évoluer en fonction de cette production ainsi que des mécanismes de transport de ce gaz dans la ZNS. Le suivi de l'évolution naturelle des concentrations en CO_2 dans la ZNS carbonatée a permis d'établir une ligne de base pour distinguer les variations naturelles de celles induites par une fuite diffuse.

- Expériences de fuites diffuses sur site expérimental

Les expériences de fuites diffuses dans la ZNS carbonatée ont permis de caractériser l'extension des panaches de CO_2 et de gaz rares. Cette caractérisation s'est appuyée sur l'instrumentation du site expérimental dont l'emplacement des différents capteurs et sondes a été déterminé suite aux résultats fournis par une pré-modélisation. En effet, le modèle numérique COORES^{TM} a permis d'établir un dimensionnement de l'expérience sur le site pilote de Saint-Émilion ainsi que les emplacements des sondes à gaz dans le but de pouvoir observer des variations de concentration. Ces expériences de fuite ont mis en avant l'importance d'une bonne connaissance du milieu poreux afin de pouvoir prédire l'évolution spatio-temporelle des panaches de gaz en fonction de l'anisotropie du système.

Cependant, des différences ont été observées entre les résultats expérimentaux et ceux issus des simulations numériques à quelques mètres de la source.

Le principal résultat de ces expériences est d'avoir confirmé expérimentalement que les gaz rares peuvent servir de traceurs, précurseurs de l'arrivée de panache de CO_2 en cas de fuite. En effet, en raison de leur caractère chimique inerte, les gaz rares ne sont retardés que par leur capacité à se dissoudre dans l'eau et par la complexité physique du milieu poreux à travers lequel ils migrent. Ils peuvent ainsi donner des informations sur la distance de la source à l'origine de la fuite. Le CO_2 va être plus retardé à cause des interactions avec le système calco-carbonique. Un schéma conceptuel de l'ordre d'arrivée des panaches de gaz sur une sonde installée dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface est présentée sur la figure 8.1.

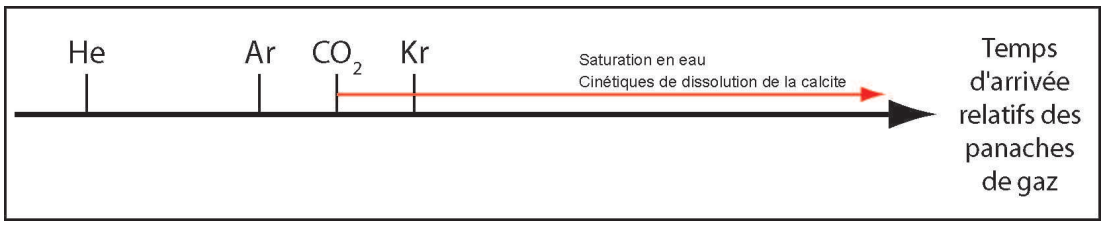

Figure 8.1 : Temps d'arrivée relatifs des gaz rares traceurs (He, Ar, Kr) et du CO_2 au niveau d'une sonde mise en place dans le cadre d'un plan de surveillance.

- Modélisation de la capacité chimique de rétention de la zone vadose carbonatée sur une fuite diffuse de CO_2

La caractérisation des interactions CO_2-H_2O-$CaCO_3$ a permis de mettre en évidence la capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée lors d'une fuite diffuse de CO_2. Cet effet "tampon" est principalement lié à la teneur en eau dans la zone vadose ainsi que son accessibilité pour le gaz, la composition de cette phase aqueuse et aux cinétiques de dissolution des matériaux carbonatés. Ces paramètres détermineront la capacité de l'eau d'une ZNS carbonatée à dissoudre du CO_2 et les matériaux carbonatés, et donc à diminuer l'amplitude et retarder l'arrivée du panache de CO_2 en surface.

Une fuite diffuse de CO_2 va donc induire des modifications physico-chimiques sur la zone vadose. Au niveau de la phase aqueuse, les paramètres impactés sont le pH, l'alcalinité et la composition chimique de l'eau de façon plus générale. La diminution de pH peut entrainer des modifications de la chimie des eaux et pourrait potentiellement entrainer la dissolution d'éléments indésirables comme les métaux lourds par exemple. Ces éléments indésirables seraient alors de nouveaux mobiles et subiraient un transport en phase aqueuse jusqu'à la nappe située plus

bas, entrainant la dégradation de la qualité de l'aquifère.

Le cas d'une zone vadose carbonatée est plus complexe puisque les interactions avec le matériaux carbonaté vont permettre de tamponner le pH en fonction des cinétiques de dissolution et de précipitation de la calcite, ainsi que des cinétiques de dissolution et de dégazage du CO_2. La phase solide de la formation carbonatée va donc être impactée. Ceci peut induire des modifications de la porosité, sa distribution, ainsi que des modifications de la perméabilité. Ces interactions avec la formation carbonatée vont permettre de retarder davantage l'arrivée du panache de CO_2 en surface. Ce retard va être fonction du pouvoir "tampon" de la zone vadose carbonatée. Cependant, les modifications engendrées par cet effet "tampon" pourrait le faire évoluer dans le temps. En effet, l'uniformisation du milieu poreux suite à la dissolution/précipitation des matériaux carbonatés pourrait par la suite accélérer le transport des gaz vers la surface en ouvrant la macroporosité, fermant la mésoporosité et diminuant ainsi la tortuosité géométrique du réservoir.

Les résultats de cette étude montrent que les interactions entre le CO_2 gazeux et les autres phases de la ZNS carbonatée doivent être prises en compte dans des modèles de transport réactif. Ceci permettra d'estimer plus précisément les temps d'arrivée du panache de CO_2 à la surface ainsi que les modifications engendrées par une fuite diffuse de CO_2 sur la chimie de la ZNS carbonatée.

- Fonctionnement conceptuel de la zone vadose carbonatée en cas de fuite

Transport du CO_2

Un schéma conceptuel récapitulatif des modes de transport du CO_2 dans la ZNS carbonatée en conditions naturelles et en cas de fuite diffuse est présenté sur la figure 8.2. Cette figure présente les modes de transport du CO_2 en fonction de la profondeur de la source de la fuite dans la zone vadose carbonatée. Les effets des variations de la température et de la saturation en eau en fonction de la profondeur sur le transport par diffusion du CO_2 sont également présentés sur cette figure, en suivant des codes couleurs. Ces codes couleurs indiquent l'effet relatif de ces paramètres sur le transport par diffusion du CO_2. La saturation en eau du milieu poreux va être déterminante dans le cadre d'un transport par diffusion. L'évolution de la teneur en eau dans la ZNS carbonatée va influencer le transport par diffusion du CO_2, ralentissant le CO_2 lorsque la teneur en eau augmente, et en augmentant le coefficient de diffusion effective du CO_2 lorsque la saturation en eau diminue. La progression du front d'humidité va se faire en fonction des cycles hydrologiques. Cette progression va faire évoluer dans le temps et l'espace les saturations en eau du milieu poreux, de valeurs supérieures à la saturation irréductible jusqu'à 100 %. La température va également influer sur le coefficient de diffusion effective puisqu'il a une influence sur la diffusion moléculaire. Cependant, les variations significatives de température auront majoritairement lieu dans les premiers mètres de la ZNS carbonatée (zone d'évapo-transpiration).

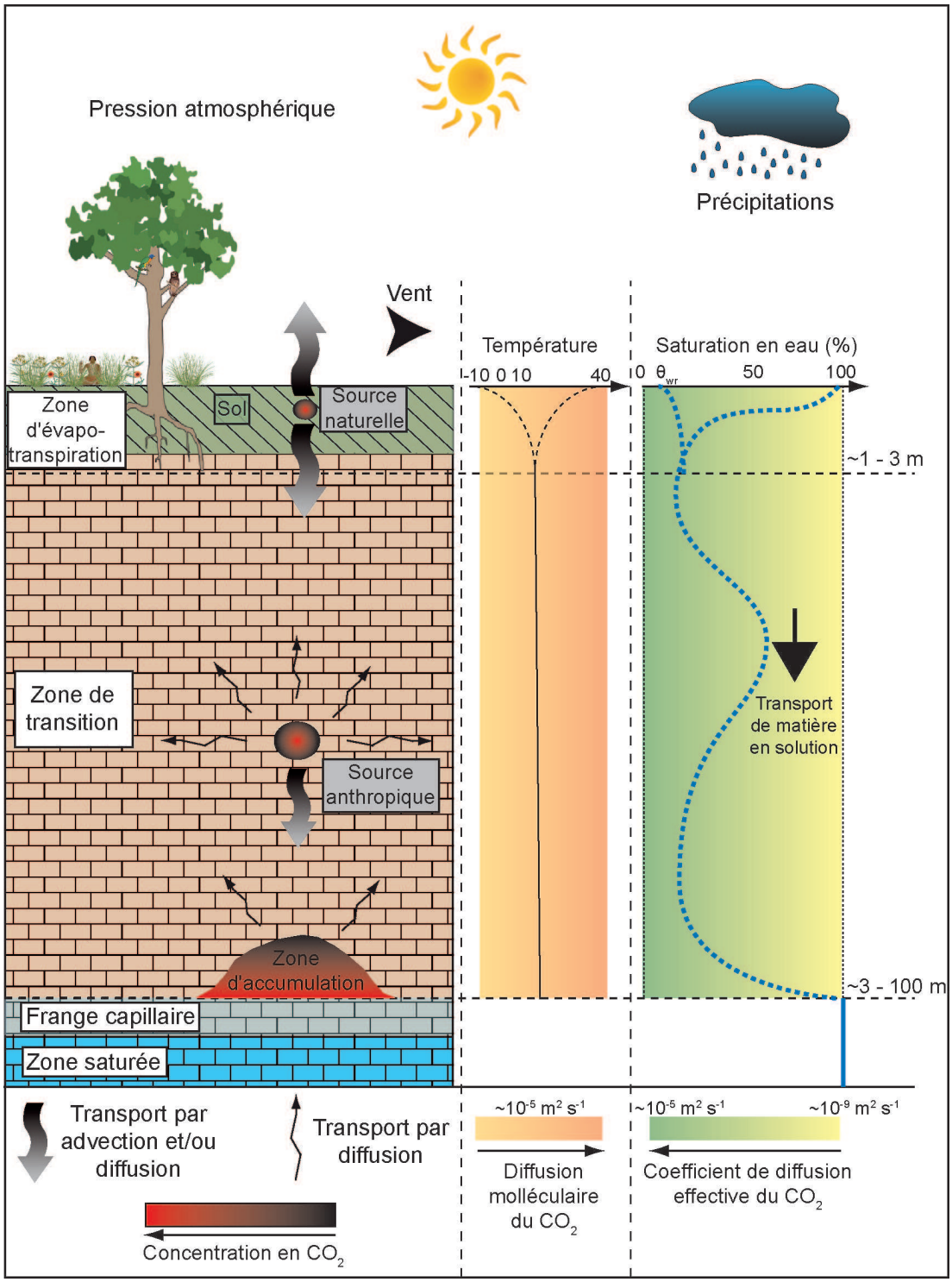

Figure 8.2 : Schéma conceptuel des mécanismes de transport par advection et diffusion du CO_2 dans une zone vadose carbonatée en fonction de l'origine de la source. L'influence des paramètres abiotiques (température et saturation en eau) sur le transport par diffusion du CO_2 sont indiqués suivant des codes couleurs sur les chémas de droite.

Différents scénarios peuvent être envisagés en fonction de la profondeur à laquelle se produit la fuite :

1. Si la source est localisée dans les premiers mètres de la ZNS carbonatée (cas d'une source naturelle), le transport du CO_2 se fait par advection et/ou diffusion vers l'atmosphère ainsi que vers le bas de la zone vadose carbonatée. Le transport par advection a lieu suite à des modifications locales de la pression. Ces modifications peuvent être engendrées par différents facteurs abiotiques comme les variations de pression atmosphérique, le vent, ou bien le transport de l'eau. L'effet de la masse volumique du CO_2 peut également induire un transport par advection lorsque la concentration de ce gaz dans l'atmosphère des pores dépasse quelques pourcents.

2. Dans le cas d'une source située au milieu de la ZNS carbonatée, le transport du CO_2 se fera majoritairement par diffusion dans la phase gazeuse des pores de la zone non saturée. Cependant, si la concentration en CO_2 dépasse quelques pourcents, le transport pourra se faire également par advection vers la profondeur de la zone vadose carbonatée à cause de la masse volumique du CO_2 plus élevée que celle de l'air. Ceci pourrait entrainer une accumulation du CO_2 au dessus de la frange capillaire puisque le transport en phase aqueuse du CO_2 est beaucoup plus lent. Dans ce cas, la fuite de CO_2 pourrait impacter l'aquifère situé plus bas, avant que la fuite ne soit identifiée en surface.

3. Si la source est située en dessous de la ZNS, le CO_2 remontera vers la surface par diffusion à travers le milieu poreux à une vitesse fonction des caractéristiques de la zone vadose carbonatée.

Capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée

Un schéma conceptuel récapitulatif de la capacité chimique de rétention d'une ZNS carbonatée sur une fuite diffuse de CO_2 est présenté sur la figure 8.3. Cette figure montre l'influence de la température et de la saturation en eau en fonction de la profondeur sur la capacité de rétention d'une zone vadose carbonatée dans le cadre d'une fuite diffuse de CO_2. La température va déterminer la capacité de l'eau à dissoudre du CO_2 et des matériaux carbonatés. De la même façon que pour le transport, la saturation en eau va être déterminante sur la capacité de rétention du CO_2 d'une zone vadose carbonatée. Celle-ci sera maximale pour des saturations en eau autour de 50 % et minimale pour de très fortes ou très faibles saturation en eau. Une capacité minimum de la zone vadose carbonatée à amortir une fuite diffuse de CO_2 pourrait être établie en fonction de la saturation irréductible.

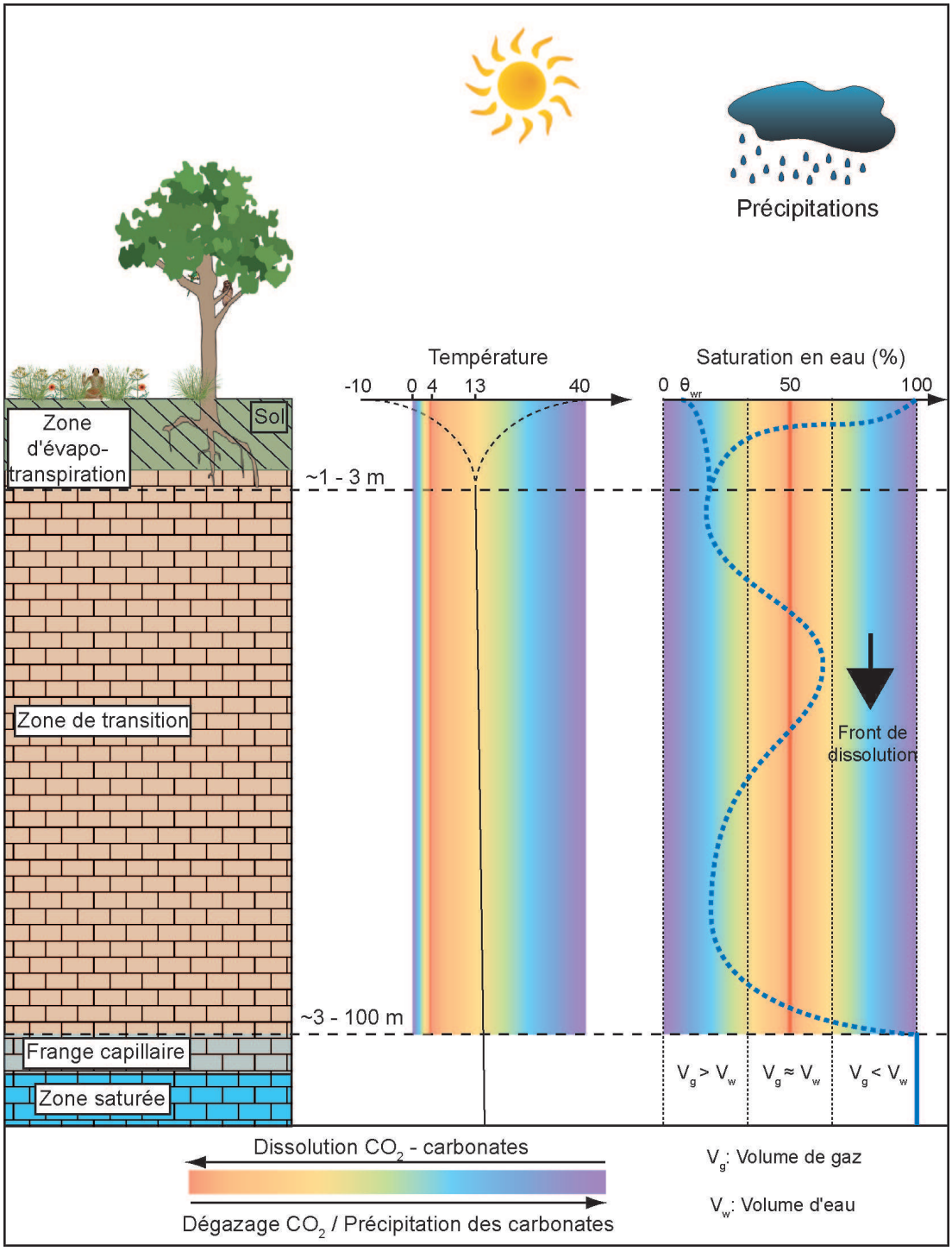

Figure 8.3 : Schéma conceptuel de la capacité chimique de rétention d'une zone vadose carbonatée face à une fuite diffuse de CO_2 en fonction de la profondeur. La saturation en eau va déterminer le pouvoir tampon d'une zone vadose carbonatée. Comme elle évolue dans le temps et dans l'espace, la capacité d'une ZNS carbonatée à amortir une fuite diffuse de CO_2 va également évoluer dans le temps et dans l'espace. La température va influencer la capacité de rétention d'une zone vadose carbonatée en augmentant ou diminuant la capacité de la phase aqueuse à dissoudre le CO_2 et les matériaux carbonatés.

- Surveillance en proche surface des risques liés aux sites de séquestrations

L'importance de l'emplacement des sondes a déjà été soulignée précédemment. Dans le cadre d'un plan de surveillance, ces emplacements doivent être multiples, de préférence en dessous de la zone de production biogénique afin de s'affranchir des variations liées à l'activité biologique. Une surveillance au niveau des aquifères situés en dessous de la zone vadose devra également être mise au point.

Dans le cadre de cette étude, l'établissement d'une ligne de base des concentrations en CO_2 a permis par la suite de discriminer les variations naturelles de CO_2 de celles induites par une fuite diffuse. La variabilité spatio-temporelle des concentrations en CO_2 dans la ZNS carbonatée montre que cette ligne de base doit être établie en plusieurs endroits et sur une longue période allant de plusieurs années à quelques dizaines d'années. Le cas idéal serait un suivi permanent permettant de mettre à jour le niveau de la ligne de base et d'observer les tendances à long terme.

Le perfectionnement des méthodes de prélèvement et d'analyse est d'un intérêt majeur dans la mesure où toute interprétation peut être faussée si les protocoles ne sont pas adaptés. Dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface, la mise en place de protocoles spécifiques, adaptés et normalisés pour l'échantillonnage de gaz est inévitable afin de pouvoir suivre les évolutions des concentrations en CO_2 et comparer les résultats entre les différents points de mesure. En effet, le volume de gaz à prélever, le temps d'échantillonnage ainsi que les moyens analytiques à utiliser nécessitent des investigations plus spécifiques. Le développement de matériel permettant de séparer et quantifier à la fois le CO_2 et les gaz rares, de façon précise et rapide, serait un net avantage dans le cadre d'une surveillance en proche surface.

La fréquence des mesures doit être aussi élevée que possible, en fonction des perturbations entrainées par l'échantillonnage ainsi que des coûts engendrés. La mise en place de protocoles permettant l'analyse de 6 échantillons de gaz par jour pour un point donné devrait permettre d'identifier toute anomalie. Ceci pourrait être adapté en fonction des gaz à analyser. Par exemple, un suivi général à faible fréquence (1 à 2 analyses par jour) des traceurs pourrait être mis en place dans un premier temps. Lors de la détection d'une concentration "anormale" d'un des traceurs, une augmentation de la fréquence d'échantillonnage ainsi que la diversification des gaz analysés permettrait de vérifier si cette anomalie est liée à une erreur de mesure ou si un pic de traceur a effectivement été enregistré. L'estimation de l'arrivée des panaches de CO_2 en proche surface sera d'autant plus précise que l'identification des temps d'arrivée des traceurs sera affinée. De plus, l'utilisation de modèles de transport réactif fiables devra être la règle afin de pouvoir prédire les arrivées des panaches de gaz ainsi que les modifications engendrées sur la phase aqueuse et la phase solide du milieu poreux.

Une fois les panaches de gaz identifiés au sein de la zone vadose, un suivi des flux en surface devra être initialisé afin de pouvoir suivre la dangerosité pour les populations locales. Cette surveillance devra être établie sur des mesures de flux accompagnées de l'enregistrement des paramètres influençant ces flux (paramètres météorologiques en surface, teneur en eau et température dans les premiers mètres de la zone vadose). Lorsque les mécanismes influençant les flux de CO_2 vers l'atmosphère seront mieux appréhendés, des prévisions pourront être envisagées.

Une fois en surface, un des risques est que le gaz puisse s'accumuler dans des zones moins bien ventilées (grottes, caves, galeries souterraines...) devenant des zones potentiellement dangereuses pour l'Homme et l'Environnement. Ce type de zones doit être identifié afin d'établir un plan de surveillance en conséquence.

Un des aspects sous-jacents à ce travail de thèse qui n'a pas été évoqué de façon explicite dans ce mémoire mais qui a été une problématique inhérente à cette étude, est la gestion des données. En effet, un plan de surveillance précis et complet entrainera l'acquisition de nombreuses données qu'il faudra classer, conserver et mettre en forme. L'utilisation de bases de données peut permettre une telle gestion. De plus, en rendant cette base de donnée accessible au public, par un accès en ligne par exemple, ceci pourrait aider à l'acceptation sociale qui est une condition *sine qua non* de la mise en place de cette technologie de réduction des émissions anthropiques des gaz à effet de serre.

Références

Abu-El-Sha'r W. et Abriola L. M. (1997) Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media : Parameter evaluation. *Water Resources Research* **33**, 505–516.

Acosta M., Pavelka M., Montagnani L., Kutsch W., Lindroth A., Juszczak R. et Janouš D. (2013) Soil surface CO_2 efflux measurements in Norway spruce forests : Comparison between four different sites across Europe - from boreal to alpine forest. *Geoderma* **192**, 295 – 303.

Al-Anezi K., Somerfield C., Mee D., Hankins N. et Hilal N. (2008) Effect of anti-scale agents on the solubility of CO_2 in seawater at temperatures of 60 to 90 °C and pressures of 1–2 bar. *Desalination* **227**, 46–56.

Amonette J., Barr J., Dobeck L., Gullickson K. et Walsh S. (2010) Spatiotemporal changes in CO_2 emissions during the second ZERT injection, august-september 2008. *Environmental Earth Sciences* **60**, 263–272.

Amundson R. G. et Davidson E. A. (1990) Carbon dioxide and nitrogenous gases in the soil atmosphere. *Journal of Geochemical Exploration* **38**, 13–41.

Appelo C. A. J. et Postma D. (2010) *Geochemistry, groundwater and pollution.* Taylor & Francis.

Arakaki T. et Mucci A. (1995) A continuous and mechanistic representation of calcite reaction-controlled kinetics in dilute solutions at 25°C and 1 atm total pressure. *Applied Geochemistry* **1**, 105–130.

Armenteros I. (2010) Diagenesis of carbonates in continental settings. *Developments in Sedimentology* **62**, 61–151.

Arvidson R. S., Ertan I. E., Amonette J. E. et Luttge A. (2003) Variation in calcite dissolution rates : a fundamental problem ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1623–1634.

Assouline S. et Tartakovsky D. M. (2001) Unsaturated hydraulic conductivity function based on a fragmentation process. *Water Resources Research* **37**, 1309–1312.

Astilleros J., Pina C., Fernández-Díaz L., Prieto M. et Putnis A. (2006) Nanoscale phenomena during the growth of solid solutions on calcite {101¯ 4} surfaces. *Chemical geology* **225**, 322–335.

Bachu S. (2008) CO_2 storage in geological media : Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science* **34**, 254–273.

Bachu S. et Bennion D. B. (2009) Chromatographic partitioning of impurities contained in a CO_2 stream injected into a deep saline aquifer : Part 1. effects of gas composition and in situ conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **3**, 458–467.

Bain W. G., Hutyra L., Patterson D. C., Bright A. V., Daube B. C., Munger J. W. et Wofsy S. C. (2005) Wind-induced error in the measurement of soil respiration using closed dynamic chambers. *Agricultural and Forest Meteorology* **131**, 225 – 232.

Baldini J. U., McDermott F., Hoffmann D. L., Richards D. A. et Clipson N. (2008) Very high-frequency and seasonal cave atmosphere P_{CO_2} variability : implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 118–129.

Battani A., Deville E., Faure J., Jeandel E., Noirez S., Tocqué E., Benoît Y., Schmitz J., Parlouar D., Sarda P., Gal F., Le Pierres K., Brach M., Braibant G., Beny C., Pokryszka Z., Charmoille A., Bentivegna G., Pironon J., de Donato P., Garnier C., Cailteau C., Barrès O., Radilla G. et Bauer A. (2010) Geochemical study of natural CO_2 emissions in the french massif central : How to predict origin, processes and evolution of CO_2 leakage. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* **65**, 615–633.

Bekele A., Kellman L. et Beltrami H. (2007) Soil profile CO_2 concentrations in forested and clear cut sites in Nova Scotia, Canada. *Forest ecology and management* **242**, 587–597.

Benavente J., Vadillo I., Carrasco F., Soler A., Liñán C. et Moral F. (2010) Air carbon dioxide contents in the vadose zone of a mediterranean karst. *Vadose Zone Journal* **9**, 126–136.

Bertolo R., Hirata R. et Sracek O. (2006) Geochemistry and geochemical modeling of unsaturated zone in a tropical region in Urânia, São Paulo state, Brazil. *Journal of Hydrology* **329**, 49–62.

Blume E., Bischoff M., Reichert J., Moorman T., Konopka A. et Turco R. (2002) Surface and subsurface microbial biomass, community structure and metabolic activity as a function of soil depth and season. *Applied Soil Ecology* **20**, 171 – 181.

Brigaud B., Durlet C., Deconinck J.-F., Vincent B., Thierry J. et Trouiller A. (2009) The origin and timing of multiphase cementation in carbonates : Impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic Limestones diagenesis (Paris Basin, France). *Sedimentary Geology* **222**, 161 – 180.

Brooks R. H. et Corey A. T. (1964) Hydraulic properties of porous media. *Hydrology Papers, Colorado State University* (March).

Brunauer S., Emmett P. H. et Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309–319.

Buchmann N. (2000) Biotic and abiotic factors controlling soil respiration rates in picea abies stands. *Soil Biology and Biochemistry* **32**, 1625 – 1635.

Buhmann D. et Dreybrodt W. (1985a) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas : 1. open system. *Chemical Geology* **48**, 189–211.

Buhmann D. et Dreybrodt W. (1985b) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas : 2. closed system. *Chemical Geology* **53**, 109–124.

Buhmann D. et Dreybrodt W. (1987) Calcite dissolution kinetics in the system H_2O—CO_2—$CaCO_3$ with participation of foreign ions. *Chemical Geology* **64**, 89–102.

Cailleau P. (1982) *Etude pétrologique expérimentale de la cimentation calcitique et aragonitique*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 3.

Camarda M., Gurrieri S. et Valenza M. (2009) Effects of soil gas permeability and recirculation flux on soil CO_2 flux measurements performed using a closed dynamic accumulation chamber. *Chemical Geology* **265**, 387 – 393.

Carslaw H. S. et Jaeger J. C. (1959) *Conduction of heat in solids*. Oxford : Clarendon Press.

Castany G. (1982) *Principes et méthodes de l'hydrogéologie*, Volume 238. Dunod Paris.

Cerepi A. (1997) *Milieu poreux matriciel, fractures et teneur en eau d'un calcaire en zone de diagenese météorique : calcaire à Astéries "Pierre de Bordeaux", Oligocène (France)*. Thèse de Doctorat, Université Michel de Montaigne - Bordeaux 3 - Institut EGID Bordeaux 3.

Cerepi A., Durand C. et Brosse E. (2002) Pore microgeometry analysis in low-resistivity sandstone reservoirs. *Journal of Petroleum Science & Engineering* **35**, 205–232.

Cerepi A., Franceschi M., Larroque F., Laveuf C., Loisy C., Le Roux O., Delaplace P., Garcia B., Magnier C. et Rouchon V. (2010). Projet CO_2-vadose : rapport ADEME intermédiaire. Technical report.

Cerepi A., Humbert L. et Burlot R. (2000) Effets de la texture petrographique sur les proprietes petrophysiques d'un calcaire en zone de diagenese meteorique (calcaire oligocene d'aquitaine, france). *Bulletin de la Societe Geologique de France* **171**, 419–430.

Cerepi A., Humbert L. et Burlot R. (2001) Petrophysical properties of porous medium from petrographic image analysis data. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **187–188**, 233–256.

Cerepi A., Loisy C. et Burlot R. (2009) Monitoring of water and heat transfer in the vadose zone of a carbonate formation : an example of an underground quarry in Gironde, France. *Comptes Rendus Geosciences* **341**, 473–485.

Charlton S. R. et Parkhurst D. L. (2011) Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences* **37**, 1653–1663.

Cojan I. et Renard M. (2006) *Sédimentologie : cours*. Dunod.

Cook F. J., Thomas S. M., Kelliher F. M. et Whitehead D. (1998) A model of one-dimensional steady-state carbon dioxide diffusion from soil. *Ecological Modelling* **109**, 155–164.

Cortis A., Oldenburg C. M. et Benson S. M. (2008) The role of optimality in characterizing CO_2 seepage from geologic carbon sequestration sites. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2**, 640–652.

Cosandey C. et Robinson M. (2000) *Hydrologie continentale*. Armand Colin.

Cossé R. (1993) *Basics of reservoir engineering*. Editions OPHRYS.

Crank J. (1979) *The mathematics of diffusion*. Oxford University press.

Cubillas P., Köhler S., Prieto M., Chaïrat C. et Oelkers E. H. (2005) Experimental determination of the dissolution rates of calcite, aragonite, and bivalves. *Chemical Geology* **216**, 59–77.

Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Benavente D., Serrano-Ortiz P., Kowalski A. et Sanchez-Moral S. (2011) Short-term CO_2(g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer : role of the surface soil layer. *Atmospheric Environment* **45**, 1418–1427.

Daly E., Palmroth S., Stoy P., Siqueira M., Christopher Oishi A., Juang J.-Y., Oren R., Porporato A. et Katul G. G. (2009) The effects of elevated atmospheric CO_2 and nitrogen amendments on subsurface CO_2 production and concentration dynamics in a maturing pine forest. *Biogeochemistry* **94**, 271–287.

Dantec V., Epron D. et Dufrêne E. (1999) Soil CO_2 efflux in a beech forest : comparison of two closed dynamic systems. *Plant and Soil* **214**, 125–132.

Davidson E., Savage K., Verchot L. et Navarro R. (2002) Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration. *Agricultural and Forest Meteorology* **113**, 21 – 37.

Davidson E. A. et Trumbore S. E. (1995) Gas diffusivity and production of CO_2 in deep soils of the eastern amazon. *Tellus B* **47**, 550–565.

Davidson E. A., Verchot L. V., Cattânio J. H., Ackerman I. L. et Carvalho J. (2000) Effects of soil water content on soil respiration in forests and cattle pastures of eastern amazonia. *Biogeochemistry* **48**, 53–69.

de Lary L., Loschetter A., Bouc O., Rohmer J. et Oldenburg C. (2012) Assessing health impacts of CO_2 leakage from a geological storage site into buildings : Role of attenuation in the unsaturated zone and building foundation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **9**, 322–333.

de Marsily G. (1981) *Hydrogéologie quantitative*. Masson.

de Marsily G. (2004) *Cours d'hydrogéologie*.

Descostes M., Beaucaire C., Mercier F., Savoye S., Sow J. et Zuddas P. (2002) Effect of carbonate ions on pyrite (FeS_2) dissolution. *Bulletin de la Société géologique de France* **173**, 265–270.

Descostes M., Vitorge P. et Beaucaire C. (2004) Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4559–4569.

Directive 2009/31/CE (2009) Directive 2009/31/CE du parlement européen et du conseil du 23 avril 2009 relative au stockage géologique du dioxyde de carbone et modifiant la directive 85/337/CEE du Conseil, les directives 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE et 2008/1/CE et le règlement (CE) no 1013/2006 du Parlement européen et du Conseil. *Journal officiel de l'Union européenne* **L 140**, 114–135.

Dong-mei X., Miao W., Yue-si W., Lan-zhu J. et Shi-jie H. (2004) Fluxes of soil carbon dioxide, nitrous oxide and firedamp in broadleaved/korean pine forest. *Journal of Forestry Research* **15**, 107–112.

Doran J., Mielke L. et Stamatiadis S. (1988). Microbial activity and n cycling as regulated by soil water-filled pore space. In *Proceedings of the 11th ISTRO Conference, Edinburgh, United Kingdom*, pp. 49–54.

Dragonne D., Duval F., Garreau J., Girou A., Humbert L., Jacquin C. et Roques H. (1975) *Genèse expérimentale et naturelle des carbonates de calcium - Etude bibliographique*. Thèse de Doctorat, INSA Toulouse - Institut Français du Pétrole.

Dreybrodt W. (1980) Kinetics of the dissolution of calcite and its applications to karstification. *Chemical Geology* **31**, 245–269.

Dreybrodt W. (1998) Reply to the comment by Y. Zhang and C. A. Grattoni on : "precipitation kinetics of calcite in the system $CaCO_3$-H_2O-CO_2 : the conversion to CO_2 by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step" by W. Dreybrodt, L. Eisenlohr, B. Madry, and S. Ringer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3791–3792.

Dreybrodt W. et Buhmann D. (1991) A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chemical Geology* **90**, 107 – 122.

Dreybrodt W., Buhmann D., Michaelis J. et Usdowski E. (1992) Geochemically controlled calcite precipitation by CO_2 outgassing : field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chemical Geology* **97**, 285–294.

Dreybrodt W., Eisenlohr L., Madry B. et Ringer S. (1997) Precipitation kinetics of calcite in the system $CaCO_3$—H_2O—$C0_2$: The conversion to CO_2 by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3897–3904.

Duan Z. et Li D. (2008) Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H_2O–CO_2–NaCl–$CaCO_3$ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5128–5145.

Duan Z. et Sun R. (2003) An improved model calculating CO_2 solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology* **193**, 257–271.

Duan Z., Sun R., Zhu C., Chou I. *et al.* (2006) An improved model for the calculation of CO_2 solubility in aqueous solutions containing Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, and SO_4^{2-}. *Marine Chemistry* **98**, 131–139.

Elberling B. (2003) Seasonal trends of soil CO_2 dynamics in a soil subject to freezing. *Journal of Hydrology* **276**, 159–175.

Elberling B., Larsen F., Christensen S. et Postma D. (1998) Gas transport in a confined unsaturated zone during atmospheric pressure cycles. *Water Resources Research* **34**, 2855–2862.

Esposito A. et Benson S. M. (2011) Remediation of possible leakage from geologic CO_2 storage reservoirs into groundwater aquifers. *Energy Procedia* **4**, 3216–3223.

Esposito A. et Benson S. M. (2012) Evaluation and development of options for remediation of CO_2 leakage into groundwater aquifers from geologic carbon storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **7**, 62–73.

Fabriol H., Becquey M., Huguet F., Lescanne M., Mouronval G., Pironon J., Pokryzska Z. et Vu-Hoang D. (2010) The géocarbone-monitoring project : Main results and recommendations for monitoring deep geological CO_2 storage in the paris basin. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* **65**, 581–587.

Favvas E., Sapalidis A., Stefanopoulos K., Romanos G., Kanellopoulos N., Kargiotis E. et Mitropoulos A. C. (2009) Characterization of carbonate rocks by combination of scattering, porosimetry and permeability techniques. *Microporous and Mesoporous Materials* **120**, 109–114.

Fernandez-Cortes A., Calaforra J. et Sanchez-Martos F. (2006) Spatiotemporal analysis of air conditions as a tool for the environmental management of a show cave (cueva del agua, spain). *Atmospheric Environment* **40**, 7378–7394.

Ferreira T. et Rasband W. S. (2010 - 2012.). *ImageJ User Guide — IJ 1.46*.

Fierer N., Schimel J. P. et Holden P. A. (2003) Variations in microbial community composition through two soil depth profiles. *Soil Biology and Biochemistry* **35**, 167 – 176.

Finneran D. W. et Morse J. W. (2009) Calcite dissolution kinetics in saline waters. *Chemical Geology* **268**, 137–146.

Flügel E. (2004) *Microfacies of carbonate rocks : analysis, interpretation and applications*. Springer.

Foucault A. et Raoult J.-F. (2001) *Dictionnaire de Géologie-5^e édition*. DUNOD.

Fredlund D. G. et Xing A. (1994) Equations for the soil-water characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal* **31**, 521–532.

Gal F., Le Pierres K., Brach M., Braibant G., Beny C., Battani A., Tocqué E., Benoît Y., Jeandel E., Pokryszka Z., Charmoille A., Bentivegna G., Pironon J., de Donato P., Garnier C., Cailteau C., Barrès O., Radilla G. et Bauer A. (2010) Surface gas geochemistry above the natural CO_2 reservoir of Montmiral (Drôme, France), source tracking and gas exchange between the soil, biosphere and atmosphere. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP* **65**, 635–652.

Galaup S., Liu Y. et Cerepi A. (2012) New integrated 2D–3D physical method to evaluate the porosity and microstructure of carbonate and dolomite porous system. *Microporous and Mesoporous Materials* **154**, 175–186.

Garcia B., Delaplace P., Rouchon V., Magnier C., Loisy C., Cohen G., Laveuf C., Le Roux O. et Cerepi A. (2013) The CO_2-vadose project : Numerical modeling to perform a geochemical monitoring methodology and baseline performance

assessment for various geochemical variables (gas flux, gas composition, stable isotopes and noble gases) in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **14**, 247–258.

Gauden P. A., Terzyk A. P., Furmaniak S., Harris P. J. et Kowalczyk P. (2010) BET surface area of carbonaceous adsorbents—verification using geometric considerations and GCMC simulations on virtual porous carbon models. *Applied Surface Science* **256**, 5204–5209.

Gaus I. (2010) Role and impact of CO_2-rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **4**, 73–89.

Genty D. (1988) *Traitement numérique d'images appliqué à l'étude du réseau poreux du réservoir paléocène de la structure des Landes de Siougos (40)*. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 3.

Gilfillan S. M., Ballentine C. J., Holland G., Blagburn D., Lollar B. S., Stevens S., Schoell M. et Cassidy M. (2008) The noble gas geochemistry of natural CO_2 gas reservoirs from the colorado plateau and rocky mountain provinces, usa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1174–1198.

Gilfillan S. M., Wilkinson M., Haszeldine R. S., Shipton Z. K., Nelson S. T. et Poreda R. J. (2011) He and ne as tracers of natural CO_2 migration up a fault from a deep reservoir. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, 1507–1516.

Glassley W. E., Nitao J. J., Grant C. W., Johnson J. W., Steefel C. I. et Kercher J. R. (2003) The impact of climate change on vadose zone pore waters and its implication for long-term monitoring. *Computers & Geosciences* **29**, 399–411.

Guibas L. et Stolfi J. (1985) Primitives for the manipulation of general subdivisions and the computation of voronoi. *ACM Transactions on Graphics (TOG)* **4**, 74–123.

Hamrouni B. et Dhahbi M. (2003) Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination* **152**, 167–174.

Hangx S. (2005) Behaviour of the co2-h2o system and preliminary mineralisation model and experiments. *CATO Workpackage WP* **4**, 1–43.

Harvey O. R., Qafoku N. P., Cantrell K. J., Lee G., Amonette J. E. et Brown C. F. (2012) Geochemical implications of gas leakage associated with geologic CO_2 storage—a qualitative review. *Environmental Science & Technology* **47**, 23–36.

Hendry M. J., Mendoza C. A., Kirkland R. A. et Lawrence J. R. (1999) Quantification of transient CO_2 production in a sandy unsaturated zone. *Water Resources Research* **35**, 2189–2198.

Ho C. K. et Webb S. W. (2006) *Gas transport in porous media*, Volume 20. Springer.

Hoekstra P. et Delaney A. (1974) Dielectric properties of soils at uhf and microwave frequencies. *Journal of Geophysical Research* **79**, 1699–1708.

Hofmann D. J., Butler J. H. et Tans P. P. (2009) A new look at atmospheric carbon dioxide. *Atmospheric Environment* **43**, 2084–2086.

Holden P. A. et Fierer N. (2005) Microbial processes in the vadose zone. *Vadose Zone Journal* **4**, 1–21.

Holloway S., Pearce J., Hards V., Ohsumi T. et Gale J. (2007) Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy* **32**, 1194–1201.

Incropera F. P. et DeWitt D. P. (2002) *Fundamentals of heat and mass transfer* (5th ed.). John Wiley & Sons.

INRS (2005). Fiche toxicologique ft 238 : Dioxide de carbone.

IPCC (1997). Stabilisation de gaz atmosphériques à effet de serre : conséquences physiques, biologiques et socio-économiques.

IPCC (2005) *Special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.* Cambridge University Press.

IPCC (2007) Climate change 2007 : the physical science basis. *Agenda* **6**.

Jacobson R. L. et Langmuir D. (1974) Dissociation constants of calcite and $CaHC0_3^+$ from 0 to 50 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**, 301–318.

Jassal R., Black A., Novak M., Morgenstern K., Nesic Z. et Gaumont-Guay D. (2005) Relationship between soil CO_2 concentrations and forest-floor CO_2 effluxes. *Agricultural and Forest Meteorology* **130**, 176–192.

Jeandel E., Battani A. et Sarda P. (2010) Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbon dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **4**, 890–909.

Jordan G. et Rammensee W. (1998) Dissolution rates of calcite (104) obtained by scanning force microscopy : Microtopography-based dissolution kinetics on surfaces with anisotropic step velocities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 941–947.

Kabwe L. K., Hendry M. J., Wilson G. W. et Lawrence J. R. (2002) Quantifying CO_2 fluxes from soil surfaces to the atmosphere. *Journal of Hydrology* **260**, 1–14.

Kapiluto Y., Yakir D., Tans P. et Berkowitz B. (2007) Experimental and numerical studies of the ^{18}O exchange between CO_2 and water in the atmosphere-soil invasion flux. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 2657–2671.

Kartha S. A. et Srivastava R. (2008) Effect of immobile water content on contaminant transport in unsaturated zone. *Journal of Hydro-environment Research* **1**, 206 – 215.

Kaufmann G. et Dreybrodt W. (2007) Calcite dissolution kinetics in the system $CaCO_3$-H_2O-CO_2 at high undersaturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 1398–1410.

Kharaka Y., Thordsen J., Kakouros E., Ambats G., Herkelrath W., Beers S., Birkholzer J., Apps J., Spycher N., Zheng L., Trautz R., Rauch H. et Gullickson K. (2010) Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO_2 at the zert field site, bozeman, montana. *Environmental Earth Sciences* **60**, 273–284.

Klug H. P. et Alexander L. E. (1974) X-ray diffraction procedures : for polycrystalline and amorphous materials. *X-Ray Diffraction Procedures : For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, by Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, pp. 992. ISBN 0-471-49369-4. Wiley-VCH, May 1974.* **1**.

Kowalski A. S., Serrano-Ortiz P., Janssens I. A., Sánchez-Moral S., Cuezva S., Domingo F., Were A. et Alados-Arboledas L. (2008) Can flux tower research neglect geochemical CO_2 exchange ? *Agricultural and Forest Meteorology* **148**, 1045–1054.

Kraus J. D. (1984) *Electromagnetics*.

Krinsley D. H., Pye K., Boggs S. J. et Tovey N. K. (2005) *Backscattered scanning electron microscopy and image analysis of sediments and sedimentary rocks*. Cambridge University Press.

Kristensen A. H., Thorbjørn A., Jensen M. P., Pedersen M. et Moldrup P. (2010) Gas-phase diffusivity and tortuosity of structured soils. *Journal of contaminant hydrology* **115**, 26–33.

Langmuir D. (1968) Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **32**, 835–851.

Lassin A., Azaroual M. et Mercury L. (2005) Geochemistry of unsaturated soil systems : Aqueous speciation and solubility of minerals and gases in capillary solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 5187–5201.

Le Gallo Y., Bildstein O. et Brosse E. (1998) Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *Journal of Hydrology* **209**, 366 – 388.

Le Gallo Y., Trenty L., Michel A., Vidal-Gilbert S., Parra T. et Jeannin L. (2006). Longterm flow simulation of CO_2 storage in saline aquifer. In *Proceedings of the 8th Conference on Greenhouse Gas Technologies, IEA, Trondheim, Norway, June 19–23*.

Le Guénan T. et Rohmer J. (2011) Corrective measures based on pressure control strategies for CO_2 geological storage in deep aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **5**, 571–578.

Le Guénan T. L., Manceau J.-C., Bouc O., Rohmer J. et Ledoux A. (2011) Gerico : A database for CO_2 geological storage risk management. *Energy Procedia* **4**, 4124–4131.

Le Roux O., Cohen G., Loisy C., Laveuf C., Delaplace P., Magnier C., Rouchon V., Cerepi A. et Garcia B. (2013) The CO_2-vadose project : Time-lapse geoelectrical monitoring during CO_2 diffusion in the carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **16**, 156–166.

Lee D.-T. et Schachter B. J. (1980) Two algorithms for constructing a delaunay triangulation. *International Journal of Computer & Information Sciences* **9**, 219–242.

Lee R. W. (1997) Effects of carbon dioxide variations in the unsaturated zone on water chemistry in a glacial-outwash aquifer. *Applied Geochemistry* **12**, 347–366.

Legout C., Molenat J., Lefebvre S., Marmonier P. et Aquilina L. (2005) Investigation of biogeochemical activities in the soil and unsaturated zone of weathered granite. *Biogeochemistry* **75**, 329–350.

Legrand L. et Poirier G. (1976) *Chimie des eaux naturelles*. Editions Eyrolles.

León y León C. A. (1998) New perspectives in mercury porosimetry. *Advances in colloid and interface science* **76**, 341–372.

Lewicki J., Oldenburg C., Dobeck L. et Spangler L. (2008) Surface CO_2 leakage during the first shallow subsurface CO_2 release experiment. Lawrence Berkeley National Laboratory. retrieved from : http ://escholarship.org/uc/item/44g635nc.

Lewicki J. L., Hilley G. E., Dobeck L. et Spangler L. (2010) Dynamics of CO_2 fluxes and concentrations during a shallow subsurface CO_2 release. *Environmental Earth Sciences* **60**, 285–297.

Liang Y., Baer D. R., McCoy J. M., Amonette J. E. et Lafemina J. P. (1996) Dissolution kinetics at the calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4883–4887.

Lide D. R. (2003) *Handbook of Chemistry and Physics*, Volume 84. CRC Press.

Linn D. et Doran J. (1984) Effect of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils. *Soil Science Society of America Journal* **48**, 1267–1272.

Lion M., Skoczylas F. et Ledésert B. (2004) Determination of the main hydraulic and poro-elastic properties of a limestone from Bourgogne, France. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* **41**, 915 – 925.

Liu Z. et Dreybrod W. (1997) Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H_2O-CO_2 solutions in turbulent flow : The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $H_2O + CO_2 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 2879 – 2889.

Locke II R. A., Krapac I. G., Lewicki J. L. et Curtis-Robinson E. (2011) Characterizing near-surface CO_2 conditions before injection–perspectives from a ccs project in the illinois basin, usa. *Energy Procedia* **4**, 3306–3313.

Loisy C. et Cerepi A. (2012) Radon-222 as a tracer of water-air dynamics in the unsaturated zone of a geological carbonate formation : Example of an underground quarry (oligocene aquitain limestone, france). *Chemical Geology* **296-297**, 39 – 49.

Loisy C., Cohen G., Laveuf C., Le Roux O., Delaplace P., Magnier C., Rouchon V., Cerepi A. et Garcia B. (2013) The CO_2-vadose project : Dynamics of the natural CO_2 in a carbonate vadose zone. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **14**, 97–112.

Longman M. W. (1980) *Carbonate diagenetic textures from nearsurnear diagenetic Environment.*

Lorenz P. B. (1961) Tortuosity in porous media.

Lucia F. J. (2007) *Carbonate reservoir characterization.* Springer.

Lundegardh H. (1927) Carbon dioxide evolution of soil and crop growth. *Soil Science* **23**, –.

Manuel d'utilisation de Surfer (2000). Golden Software, Inc.

Manuel d'utilisation LI-8100 (2007). LICOR Inc.

Mason E. A. et Malinauskas A. (1983) *Gas transport in porous media : the dusty-gas model*, Volume 17. Elsevier Amsterdam.

Matyka M. et Koza Z. (2012) How to calculate tortuosity easily ? *arXiv preprint arXiv :1203.5646*.

Mercury L., Pinti D. L. et Zeyen H. (2004) The effect of the negative pressure of capillary water on atmospheric noble gas solubility in ground water and palaeotemperature reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 147–161.

Millington R. J. et Quirk J. P. (1961) Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1200–1207.

Moldrup P., Olesen T., Yoshikawa S., Komatsu T. et Rolston D. E. (2004) Three-porosity model for predicting the gas diffusion coefficient in undisturbed soil. *Soil Science Society of America Journal* **68**, 750–759.

Morris A. J. et Hesterberg D. (2010). Mechanisms of phosphate dissolution from soil organic matter. In *19th World Congress of Soil Science. Soil solutions for a changing world*, pp. 1–6.

Morse J. W. (1983) The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **11**, 227–264.

Morse J. W. (1986) The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters : An overview. *Marine Chemistry* **20**, 91–112.

Morse J. W. et Arvidson R. S. (2002) The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews* **58**, 51–84.

Morse J. W. et Mackenzie F. T. (1993) Geochemical constraints on $CaCO_3$ transport in subsurface sedimentary environments. *Chemical Geology* **105**, 181–196.

Müller M., Parkhurst D. L. et Charlton S. R. (2011) Programming phreeqc calculations with c++ and python a comparative study. *Exchange* **1**, 40.

Musy A. et Soutter M. (1991) *Physique du sol*, Volume 6. PPUR presses polytechniques.

Nielsen D., Biggar J. *et al.* (1986) Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resources Research* **22**, 89S–108S.

Noborio K. (2001) Measurement of soil water content and electrical conductivity by time domain reflectometry : a review. *Computers and electronics in agriculture* **31**, 213–237.

Oldenburg C. et Lewicki J. (2006) On leakage and seepage of CO_2 from geologic storage sites into surface water. *Environmental Geology* **50**, 691–705.

Oldenburg C. M. et Unger A. J. (2003a) Coupled subsurface-surface gas transport and dispersion for geologic carbon sequestration seepage simulation. *Proceedings of TOUGH Symposium 2003, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, May 12-14, 2003.*.

Oldenburg C. M. et Unger A. J. A. (2003b) On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites : Unsaturated zone attenuation. *Vadose Zone Journal* **2**, 287–296.

Oldenburg C. M. et Unger A. J. A. (2004) Coupled vadose zone and atmospheric surface-layer transport of carbon dioxide from geologic carbon sequestration sites. *Vadose Zone Journal* **3**, 848–857.

Oltra C., Sala R., Solà R., Di Masso M. et Rowe G. (2010) Lay perceptions of carbon capture and storage technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **4**, 698–706.

Pachauri R. K. et Reisinger A. (2008) *Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse*. GIEC.

Parkhurst D. et Appelo C. A. J. (2003). User's guide to phreeqc. Technical report.

Parkhurst D. et Appelo C. A. J. (2013) *Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*, Volume book 6.

Parra T., Kohler E., Michel A. et Moutte J. (2007). Clayey cap-rock behavior in H_2O-CO_2 media at low pressure and temperature conditions : a numerical approach. In *CMS 2007 (poster)*.

Pasteris G., Werner D., Kaufmann K. et Höhener P. (2002) Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone : A large scale lysimeter experiment. *Environmental science & technology* **36**, 30–39.

Perrier F. et Richon P. (2010) Spatiotemporal variation of radon and carbon dioxide concentrations in an underground quarry : coupled processes of natural ventilation, barometric pumping and internal mixing. *Journal of Environmental Radioactivity* **101**, 279–296.

Plummer L. et Busenberg E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1011–1040.

Plummer L. N. et Mackenzie F. T. (1974) Predicting mineral solubility from rate data : application to the dissolution of magnesian calcites.

Plummer L. N., Parkhurst D. L. et Wigley T. M. L. (1979) Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. *Chemical Modeling in Aqueous Systems : American Chemical Society, Washington* **93**, 537–573.

Plummer L. N., Wigley T. M. L. et Parkhurst D. L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5 degrees to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2. *American Journal of Science* **278**, 179–216.

Pokrovsky O. S., Golubev S. V. et Schott J. (2005) Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm p_{CO_2}. *Chemical Geology* **217**, 239–255.

Pokrovsky O. S., Golubev S. V., Schott J. et Castillo A. (2009) Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm p_{CO_2} : new constraints on CO_2 sequestration in sedimentary bassins. *Chemical Geology* **265**, 20–32.

Polson D., Curtis A. et Vivalda C. (2012) The evolving perception of risk during reservoir evaluation projects for geological storage of CO_2. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **9**, 10–23.

Raich J. W. et Schlesinger W. H. (1992) The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus B* **44**, 81–99.

Reddy M. M. et Wang K. K. (1980) Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions : I. inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25 °C. *Journal of Crystal Growth* **50**, 470–480.

Richard J., Sizun J. et Machhour L. (2007) Development and compartmentalization of chalky carbonate reservoirs : The Urgonian Jura-Bas Dauphiné platform model (Génissiat, southeastern France). *Sedimentary Geology* **198**, 195 – 207.

Rickard D. et Sjöberg E. L. (1983) Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *American Journal of Science* **283**, 815–830.

Ridgwell A. et Zeebe R. E. (2005) The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the earth system. *Earth and Planetary Science Letters* **234**, 299–315.

Romanak K., Smyth R., Yang C., Hovorka S., Rearick M. et Lu J. (2012) Sensitivity of groundwater systems to CO_2 : Application of a site-specific analysis of carbonate monitoring parameters at the sacroc CO_2-enhanced oil field. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **6**, 142–152.

Russell E. et Wild A. (1988) *Russell's soil conditions and plant growth.* Longman Scientific & Technical.

Scanlon B. R., Nicot J. P. et Massmann J. W. (2000) Soil gas movement in unsaturated systems. *Handbook of soil science*, A277–A319.

Schaefer C., Arands R., van der Sloot H. et Kosson D. (1997) Modeling of the gaseous diffusion coefficient through unsaturated soil systems. *Journal of Contaminant Hydrology* **29**, 1 – 21.

Schelde K., Thomsen A., Heidmann T., Schjønning P. et Jansson P.-E. (1998) Diurnal fluctuations of water and heat flows in a bare soil. *Water Resources Research* **34**, 2919–2929.

Schilling F., Borm G., Würdemann H., Möller F. et Kühn M. (2009) Status report on the first european on-shore CO_2 storage site at ketzin (germany). *Energy Procedia* **1**, 2029–2035.

Serrano-Ortiz P., Roland M., Sanchez-Moral S., Janssens I. A., Domingo F., Goddéris Y. et Kowalski A. S. (2010) Hidden, abiotic CO_2 flows and gaseous reservoirs in the terrestrial carbon cycle : review and perspectives. *Agricultural and Forest Meteorology* **150**, 321–329.

Sheng D. (2011) Review of fundamental principles in modelling unsaturated soil behaviour. *Computers and Geotechnics* **38**, 757 – 776.

Sigg L., Behra P. et Stumm W. (2000) *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* (3ème édition ed.). DUNOD.

Sjöberg E. (1976) A fundamental equation for calcite dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 441–447.

Sjöberg E. (1978) *Kinetics and Mechanism of Calcite Dissolution in Aqueous Solutions at Low Temperature*. Thèse de Doctorat, Stockholm.

Sjöberg E. et Rickard D. (1983) The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 2281–2285.

Sjöberg E. et Rickard D. T. (1984a) Calcite dissolution kinetics : surface speciation and the origin of the variable pH dependence. *Chemical Geology* **42**, 119–136.

Sjöberg E. et Rickard D. T. (1984b) Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 485–493.

Sjöberg E. et Rickard D. T. (1985) The effect of added dissolved calcium on calcite dissolution kinetics in aqueous solutions at 25 °C. *Chemical Geology* **49**, 405–413.

Skopp J., Jawson M. et Doran J. (1990) Steady-state aerobic microbial activity as a function of soil water content. *Soil Science Society of America Journal* **54**, 1619–1625.

Smith K., Ball T., Conen F., Dobbie K., Massheder J. et Rey A. (2003) Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere : interactions of soil physical factors and biological processes. *European Journal of Soil Science* **54**, 779–791.

Soli A. L. et Byrne R. H. (2002) Co2 system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO_2/H_2CO_3 ratio in aqueous nacl solution. *Marine Chemistry* **78**, 65–73.

Spangler L. H., Dobeck L. M., Repasky K., Nehrir A., Humphries S., Barr J., Keith C., Shaw J., Rouse J., Cunningham A., Benson S., Oldenburg C. M., Lewicki J. L., Wells A., Diehl R., Strazisar B., Fessenden J., Rahn T., Amonette J., Barr J., Pickles W., Jacobson J., Silver E., Male E., Rauch H., Gullickson K., Trautz R., Kharaka Y., Birkholzer J. et Wielopolski L. (2009) A controlled field pilot for testing near surface CO_2 detection techniques and transport models. *Energy Procedia* **1**, 2143–2150.

Stephens D. B. (1996) *Vadose zone hydrology*. CRC press.

Stumm W. et Morgan J. J. (1981) Aquatic chemistry : an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.

Sung K., Yavuz C. M. et Drew M. C. (2002) Heat and mass transfer in the vadose zone with plant roots. *Journal of Contaminant Hydrology* **57**, 99–127.

Svensson U. et Dreybrodt W. (1992) Dissolution kinetics of natural calcite minerals in CO_2-water systems approaching calcite equilibrium. *Chemical Geology* **100**, 129–145.

Takahashi T. (2001) Carbon dioxide (CO_2) cycle. *Encyclopedia of Ocean Sciences*, 400–407.

Tans P. (2010). Trends in atmospheric carbon dioxide.

Teng H. et Yamasaki A. (1998) Mass transfer of CO_2 through liquid CO_2–water interface. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **41**, 4315–4325.

Terjesen S., Erga O., Thorsen G. et Ve A. (1961) I1. Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids : the inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide. *Chemical Engineering Science* **14**, 277–288.

Tillier E., Michel A. et Trenty L. (2007). Coupling a multiphase flow model and a reactive transport model for CO_2 storage modelling. In *International Conference on Computational Methods for coupled problems in science and engineering, Santa Eulalia, Ibiza, Spain.*

Tindall J. et Kunkel J. (1999) Unsaturated zone hydrology for scientists and engineers - prentice-hall. *Inc, Upper Saddle River, New Jersey*.

Tiruta-Barna L. (2008) Using phreeqc for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. *Journal of Hazardous Materials* **157**, 525–533.

Topp G., Davis J. et Annan A. P. (1980) Electromagnetic determination of soil water content : Measurements in coaxial transmission lines. *Water Resources Research* **16**, 574–582.

Tremblay A. (2005) *Greenhouse gas Emissions-Fluxes and Processes : hydroelectric reservoirs and natural environments*. Springer.

Trenty L., Michel A., Tillier E. et Le Gallo Y. (2006). A sequential splitting strategy for CO_2 storage modelling. In *Proceedings of 10th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery, EAGE, Amsterdam, the Netherlands, September*.

Tucker M. E. (1991) *Sedimentary petrology : an introduction to the origin of sedimentary rocks*. Blackwell Science, Oxford.

Tucker M. E. et Wright V. P. (1990) *Carbonate sedimentology*. Blackwell Scientific Publications.

Ulmer-Scholle D. S. (2003) *A color guide to the petrography of carbonate rocks : grains, textures, porosity, diagenesis*, Volume 77. AAPG Online Bookstore.

Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W. et Wersin P. (1993) A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3505–3518.

Van Genuchten M. T. (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal* **44**, 892–898.

Volery C., Davaud E., Durlet C., Clavel B., Charollais J. et Caline B. (2010) Microporous and tight limestones in the Urgonian Formation (late Hauterivian to early Aptian) of the French Jura Mountains : Focus on the factors controlling the formation of microporous facies. *Sedimentary Geology* **230**, 21 – 34.

Wang S. et Jaffe P. R. (2004) Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO_2 releases from deep formations ; effect of dissolution kinetics. *Energy Conversion and Management* **45**, 2833 – 2848.

Warren B. E. (1969) *X-ray Diffraction*. Courier Dover Publications.

Washburn E. W. (1921) The dynamics of capillary flow. *Physical review* **17**, 273–283.

Webb S. W. et Pruess K. (2003) The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media. *Transport in Porous Media* **51**, 327–341.

Welles J., Demetriades-Shah T. et McDermitt D. (2001) Considerations for measuring ground CO_2 effluxes with chambers. *Chemical Geology* **177**, 3–13.

Weyl P. K. (1958) The solution kinetics of calcite. *The Journal of Geology*, 163–176.

White A. F. et Peterson M. L. (1990) Role of reactive-surface-area characterization in geochemical kinetic models. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II (eds DC Melchoir and RL Bassett) Chap* **35**, 461–475.

Wissmeier L. et Barry D. (2008) Reactive transport in unsaturated soil : comprehensive modelling of the dynamic spatial and temporal mass balance of water and chemical components. *Advances in Water Resources* **31**, 858 – 875.

Würdemann H., Möller F., Kühn M., Heidug W., Christensen N. P., Borm G. et Schilling F. R. (2010) CO2SINK—from site characterisation and risk assessment to monitoring and verification : One year of operational experience with the field laboratory for CO_2 storage at ketzin, germany. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **4**, 938–951.

Xu J., Fan C. et Teng H. H. (2012) Calcite dissolution kinetics in view of gibbs free energy, dislocation density, and P_{CO_2}. *Chemical Geology* **322–323**, 11 – 18.

Yamamoto S., Murayama S., Saigusa N. et Kondo H. (1999) Seasonal and interannual variation of CO_2 flux between a temperate forest and the atmosphere in japan. *Tellus B* **51**, 402–413.

Zhang Y. et Grattoni C. A. (1998) Comment on "precipitation kinetics of calcite in the system $CaCO_3$-H_2O-CO_2 : the conversion to CO_2 by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step" by w. Dreybrodt, L. Eisenlohr, B. Madry, and S. Ringer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3789–3790.

Annexes

L'annexe A contient les différents tableaux et figures non présentés dans le chapitre 5. Les annexes B à E présentent les différents articles qui ont été publiés ou en cours de révision lors de la période de thèse :

- Annexe B : The CO_2-Vadose Project : Dynamics of the natural CO_2 in a carbonate vadose zone, 2013. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **14**, 97-112.
- Annexe C : The CO_2-Vadose Project : Numerical modeling to perform a geochemical monitoring methodology and baseline performance assessment for various geochemical variables (gas flux, gas composition, stable isotopes and noble gases) in the carbonate vadose zone, 2013. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **14**, 247-258.
- Annexe D : The CO_2-Vadose Project : Experimental study and modelling of CO_2 induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone, 2013. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **14**, 128-140.
- Annexe E : Impact of an experimental CO_2 diffusive gas leakage on the carbonate reservoir system in vadose zone. Soumis à *Geochimica & Cosmochimica Acta* le 18 juillet 2013.

Annexe A

Tableau A.1 : Analyse statistique descriptive des données météorologiques

Mesure	Nombre d'observation	Unité	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
Pression	27 303	mbar	976.86	1 038.65	1 013.96	70.49	8.40
Ensoleillement	27 303	W m^{-2}	0.00	1 058.7	150.8	56 034	236.7
Pluviométrie	27 303	mm	0.000	53.73	1.50	17.42	4.17
Vitesse du vent	24 201	m s^{-1}	0.00	7.34	1.35	1.04	1.02
Hygrométrie	27 303	%	26.80	100.00	86.61	260.49	16.14
Température (air)	27 303	°C	-11.64	36.94	13.20	46.24	6.80

Tableau A.2 : Évolution des moyennes mensuelles de la pression atmosphérique (mbar)

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	783	995.02	1 015.51	1 008.22	24.64	4.96
	Mai	1 488	996.19	1 026.93	1 013.86	38.73	6.22
	Juin	1 074	999.41	1 025.76	1 012.90	26.08	5.11
	Juillet	1 018	998.24	1 019.03	1 010.90	15.19	3.90
	Août	1 487	1 000.00	1 025.47	1 011.69	22.55	4.75
	Septembre	1 036	1 002.34	1 023.42	1 013.49	26.15	5.11
	Octobre	1 488	990.62	1 025.76	1 016.27	58.88	7.67
	Novembre	1 438	990.04	1 031.62	1 013.17	83.56	9.14
	Décembre	1 488	991.21	1 035.72	1 019.61	67.21	8.20
2012	Janvier	639	1 012.29	1 032.21	1 024.27	24.60	4.96
	Février	1 392	1 013.76	1 033.96	1 025.33	20.26	4.50
	Mars	1 487	1 004.97	1 035.13	1 022.10	29.11	5.39
	Avril	521	993.26	1 012.88	1 005.34	21.26	4.61
	Mai	1 488	1 000.29	1 025.18	1 011.96	35.25	5.94
	Juin	1 170	997.36	1 023.71	1 012.00	27.19	5.21
	Septembre	912	996.19	1 019.91	1 010.88	39.23	6.26
	Octobre	1 488	992.09	1 019.03	1 009.29	40.37	6.35
	Novembre	1 180	987.99	1 029.86	1 010.99	74.47	8.63
	Décembre	1 488	994.14	1 028.11	1 014.90	45.80	6.77
2013	Janvier	1 136	976.86	1 038.65	1 013.72	201.41	14.19
	Mars	389	995.60	1 007.61	1 001.19	7.31	2.70
	Avril	1 440	992.67	1 026.64	1 011.71	58.57	7.65
	Mai	1 273	994.14	1 022.84	1 012.09	47.77	6.91

Tableau A.3 : Évolution des moyennes mensuelles de la température atmosphérique (°C)

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	783	6.15	25.06	16.39	19.94	4.47
	Mai	1 488	8.09	29.78	18.56	22.74	4.77
	Juin	1 074	7.86	27.90	17.81	16.36	4.04
	Juillet	1 018	10.65	32.47	18.67	16.40	4.05
	Août	1 487	11.00	36.94	21.08	22.06	4.70
	Septembre	1 036	10.96	30.18	20.19	18.16	4.26
	Octobre	1 488	2.79	29.36	14.98	21.39	4.63
	Novembre	1 438	3.74	20.91	12.33	12.13	3.48
	Décembre	1 488	−0.69	16.22	8.80	9.76	3.12
2012	Janvier	639	−2.30	14.09	7.48	13.07	3.61
	Février	1 392	−11.64	19.14	1.45	41.63	6.45
	Mars	1 487	−2.30	25.09	11.50	32.34	5.69
	Avril	521	5.05	20.51	10.53	7.26	2.69
	Mai	1 488	4.36	29.81	16.73	25.96	5.10
	Juin	1 170	10.34	32.13	18.45	17.55	4.19
	Septembre	912	7.70	29.09	16.82	17.68	4.20
	Octobre	1 488	0.97	27.24	14.25	23.52	4.85
	Novembre	1 180	−2.29	19.26	8.99	15.32	3.91
	Décembre	1 488	−4.07	16.03	7.54	15.65	3.96
2013	Janvier	1 136	−3.20	12.08	4.75	7.36	2.71
	Mars	389	1.91	18.02	9.70	11.47	3.39
	Avril	1 440	0.81	28.43	11.67	27.28	5.22
	Mai	1 273	4.78	23.99	12.67	12.95	3.60

Tableau A.4 : Évolution des moyennes mensuelles de l'ensoleillement (W m^{-2})

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	783	0	970	258	98 291	314
	Mai	1 488	0	1 059	281	107 760	328
	Juin	1 074	0	1 049	228	75 881	275
	Juillet	1 018	0	978	210	70 731	266
	Août	1 487	0	950	221	79 122	281
	Septembre	1 036	0	857	168	55 993	237
	Octobre	1 488	0	689	124	35 872	189
	Novembre	1 438	0	511	63	13 368	116
	Décembre	1 488	0	398	41	6 335	80
2012	Janvier	639	0	388	45	7 856	89
	Février	1 392	0	624	108	29 599	172
	Mars	1 487	0	840	173	59 039	243
	Avril	521	0	825	129	39 287	198
	Mai	1 488	0	1 005	248	98 787	314
	Juin	1 170	0	1 009	255	93 633	306
	Septembre	912	0	766	152	48 585	220
	Octobre	1 488	0	637	87	20 766	144
	Novembre	1 180	0	487	63	12 505	112
	Décembre	1 488	0	439	45	7 178	85
2013	Janvier	1 136	0	389	37	5 272	73
	Mars	389	0	795	160	52 414	229
	Avril	1 440	0	956	186	63 671	252
	Mai	1 273	0	1 054	195	63 750	252

Tableau A.5 : Évolution des moyennes mensuelles de l'hygrométrie (%)

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	783	32.4	100	65.7	339.2	18.4
	Mai	1 488	28.9	100	72.9	355.3	18.8
	Juin	1 074	35.8	100	81.3	220.6	14.9
	Juillet	1 018	41	100	85.3	276.2	16.6
	Août	1 487	26.8	100	84.1	269.2	16.4
	Septembre	1 036	32.8	100	84.7	290.0	17.0
	Octobre	1 488	32.4	100	85.5	255.9	16.0
	Novembre	1 438	64.9	100	94.2	65.7	8.1
	Décembre	1 488	69.2	100	96.9	33.9	5.8
2012	Janvier	639	74	100	95.9	40.2	6.3
	Février	1 392	40.5	100	84.3	190.9	13.8
	Mars	1 487	29.9	100	76.8	393.4	19.8
	Avril	521	46.6	100	92.2	130.6	11.4
	Mai	1 488	38.1	100	81.8	274.9	16.6
	Juin	1 170	49.8	100	84.5	213.3	14.6
	Septembre	912	31.8	100	84.1	304.9	17.5
	Octobre	1 488	49.2	100	93.9	100.3	10.0
	Novembre	1 180	68.5	100	96.0	45.0	6.7
	Décembre	1 488	62.1	100	97.3	27.5	5.2
2013	Janvier	1 136	68.5	100	97.7	29.3	5.4
	Mars	389	57.3	100	87.3	157.0	12.5
	Avril	1 440	38.6	100	82.8	262.5	16.2
	Mai	1 273	35.8	100	87.2	222.0	14.9

Tableau A.6 : Évolution des moyennes mensuelles de la vitesse du vent (m s^{-1})

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	783	0	4.276	1.483	0.780	0.883
	Mai	1 488	0	4.863	1.401	1.017	1.008
	Juin	1 074	0	4.528	1.305	0.872	0.934
	Juillet	1 018	0	5.241	1.499	0.843	0.918
	Août	1 487	0	5.115	0.966	0.606	0.778
	Septembre	1 036	0	4.318	0.924	0.432	0.657
	Octobre	1 488	0	3.983	0.952	0.614	0.783
	Novembre	1 438	0	4.947	1.346	0.817	0.904
	Décembre	1 488	0	7.337	1.457	1.152	1.073
2012	Janvier	639	0	5.870	1.345	1.275	1.129
	Février	1 392	0	5.073	1.610	1.352	1.163
	Mars	1 487	0	6.918	1.407	1.031	1.015
	Avril	521	0.041	6.163	1.778	1.490	1.221
	Mai	1 488	0	5.283	1.590	1.005	1.003
	Juin	1 170	0	4.947	1.312	0.878	0.937
	Novembre	478	0	4.612	0.936	1.378	1.174
	Décembre	1 488	0	5.828	1.156	0.852	0.923
2013	Janvier	1 136	0	6.457	1.298	1.371	1.171
	Mars	389	0.041	5.408	1.680	0.942	0.971
	Avril	1 440	0	6.876	1.772	1.387	1.178
	Mai	1 273	0	4.905	1.370	1.060	1.030

Tableau A.7 : Évolution des précipitations cumulées mensuelles (mm)

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Cumul	Variance	Écart-type
2011	Avril	783	0	0.79	0.79	8.0×10^{-4}	2.8×10^{-2}
	Mai	1 488	0	0	0	0	0
	Juin	1 074	0	0	0	0	0
	Juillet	1 018	0	0.79	0.98	6.5×10^{-4}	2.5×10^{-2}
	Août	1 487	0	0.59	0.59	2.3×10^{-4}	1.5×10^{-2}
	Septembre	1 036	0	0.39	0.96	2.5×10^{-4}	1.6×10^{-2}
	Octobre	1 488	0	2.98	29.93	2.5×10^{-2}	1.6×10^{-1}
	Novembre	1 438	0	3.78	48.86	4.0×10^{-2}	2.0×10^{-1}
	Décembre	1 488	0	5.17	159.02	1.5×10^{-1}	3.9×10^{-1}
2012	Janvier	639	0	2.58	44.68	5.8×10^{-2}	2.4×10^{-1}
	Février	1 392	0	0.79	8.13	2.3×10^{-3}	4.8×10^{-2}
	Mars	1 487	0	2.58	54.77	3.9×10^{-2}	2.0×10^{-1}
	Avril	521	0	6.96	132.6	4.0×10^{-1}	6.3×10^{-1}
	Mai	1 488	0	4.37	20.2	2.3×10^{-2}	1.5×10^{-1}
	Juin	1 170	0	4.17	51.99	5.4×10^{-2}	2.3×10^{-1}
	Septembre	912	0	0	0	0	0
	Octobre	1 488	0	0	0	0	0
	Novembre	1 180	0	0.99	7.98	3.4×10^{-3}	5.9×10^{-2}
	Décembre	1 488	0	2.38	121.1	5.9×10^{-2}	2.4×10^{-1}
2013	Janvier	1 136	0	2.78	97.09	6.8×10^{-2}	2.6×10^{-1}
	Mars	389	0	3.78	26.18	9.9×10^{-2}	3.1×10^{-1}
	Avril	1 440	0	1.79	26.72	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-1}
	Mai	1 273	0	3.58	32.91	2.8×10^{-2}	1.7×10^{-1}

Tableau A.8 : Analyse par heure des pressions barométriques

Plage horaire	Nombre d'observation	Moyenne (mbar)	Variance $(\text{mbar})^2$	Écart-type (mbar)
0-1	1 140	1 014.66	69.46	8.33
1-2	1 141	1 014.65	69.92	8.36
2-3	1 141	1 014.55	70.19	8.38
3-4	1 142	1 014.34	70.40	8.39
4-5	1 142	1 014.20	70.71	8.41
5-6	1 142	1 014.06	70.66	8.41
6-7	1 141	1 014.02	70.99	8.43
7-8	1 141	1 014.16	70.31	8.39
8-9	1 140	1 014.26	70.88	8.42
9-10	1 140	1 014.29	71.50	8.46
10-11	1 137	1 014.20	72.12	8.49
11-12	1 136	1 014.07	72.90	8.54
12-13	1 134	1 013.93	73.07	8.55
13-14	1 133	1 013.66	72.37	8.51
14-15	1 133	1 013.29	71.19	8.44
15-16	1 131	1 013.07	70.04	8.37
16-17	1 131	1 013.05	68.85	8.30
17-18	1 131	1 013.18	68.05	8.25
18-19	1 134	1 013.24	68.22	8.26
19-20	1 136	1 013.38	68.33	8.27
20-21	1 137	1 013.68	68.70	8.29
21-22	1 140	1 014.04	69.00	8.31
22-23	1 140	1 014.38	68.84	8.30
23-24	1 140	1 014.63	68.88	8.30

Tableau A.9 : Analyse par heure des températures atmosphériques

Plage horaire	Nombre d'observation	Moyenne (°C)	Variance $(°C)^2$	Écart-type (°C)
0-1	1 140	12.22	34.11	5.84
1-2	1 141	11.72	32.41	5.69
2-3	1 141	11.27	31.62	5.62
3-4	1 142	10.89	30.82	5.55
4-5	1 142	10.57	29.80	5.46
5-6	1 142	10.30	29.50	5.43
6-7	1 141	10.06	29.03	5.39
7-8	1 141	9.91	29.34	5.42
8-9	1 140	10.06	31.43	5.61
9-10	1 140	10.59	35.52	5.96
10-11	1 137	11.55	40.18	6.34
11-12	1 136	12.77	42.60	6.53
12-13	1 134	14.05	43.55	6.60
13-14	1 133	15.20	45.00	6.71
14-15	1 133	16.06	46.26	6.80
15-16	1 131	16.73	48.07	6.93
16-17	1 131	17.09	49.30	7.02
17-18	1 131	17.15	51.11	7.15
18-19	1 134	16.84	52.83	7.27
19-20	1 136	16.15	53.75	7.33
20-21	1 137	15.24	50.85	7.13
21-22	1 140	14.27	45.02	6.71
22-23	1 140	13.42	39.86	6.31
23-24	1 140	12.77	37.01	6.08

Tableau A.10 : Analyse par heure de l'ensoleillement

Plage horaire	Nombre d'observation	Moyenne (W m^{-2})	Variance (W m^{-2})^2	Écart-type (W m^{-2})
0-1	1 140	0.2	0.0	0.1
1-2	1 141	0.2	0.0	0.1
2-3	1 141	0.2	0.0	0.1
3-4	1 142	0.2	0.0	0.1
4-5	1 142	0.2	0.0	0.1
5-6	1 142	0.2	0.0	0.1
6-7	1 141	0.3	0.7	0.9
7-8	1 141	8.4	308.2	17.6
8-9	1 140	41.1	3 745.0	61.2
9-10	1 140	110.1	14 787.1	121.6
10-11	1 137	205.2	33 029.3	181.7
11-12	1 136	312.8	51 177.0	226.2
12-13	1 134	404.3	64 628.5	254.2
13-14	1 133	462.5	74 371.0	272.7
14-15	1 133	483.3	77 105.3	277.7
15-16	1 131	468.0	74 399.1	272.8
16-17	1 131	406.1	65 947.0	256.8
17-18	1 131	324.8	56 426.4	237.5
18-19	1 134	219.4	37 864.5	194.6
19-20	1 136	120.9	18 250.0	135.1
20-21	1 137	52.5	5 688.0	75.4
21-22	1 140	10.9	560.5	23.7
22-23	1 140	0.4	1.4	1.2
23-24	1 140	0.2	0.0	0.1

Tableau A.11 : Analyse par heure de l'hygrométrie

Plage horaire	Nombre d'observation	Moyenne (%)	Variance $(\%)^2$	Écart-type (%)
0-1	1 140	90.3	153.0	12.4
1-2	1 141	91.9	129.5	11.4
2-3	1 141	93.2	109.3	10.5
3-4	1 142	94.2	94.6	9.7
4-5	1 142	95.1	78.3	8.9
5-6	1 142	95.7	69.0	8.3
6-7	1 141	96.2	58.1	7.6
7-8	1 141	96.6	50.1	7.1
8-9	1 140	96.3	51.3	7.2
9-10	1 140	95.1	67.0	8.2
10-11	1 137	92.6	103.7	10.2
11-12	1 136	89.1	150.5	12.3
12-13	1 134	85.0	198.1	14.1
13-14	1 133	81.0	248.5	15.8
14-15	1 133	77.8	289.3	17.0
15-16	1 131	75.1	318.3	17.8
16-17	1 131	73.1	346.8	18.6
17-18	1 131	72.9	367.1	19.2
18-19	1 134	74.0	384.0	19.6
19-20	1 136	76.4	372.6	19.3
20-21	1 137	79.5	324.2	18.0
21-22	1 140	82.9	260.5	16.1
22-23	1 140	85.8	213.7	14.6
23-24	1 140	88.2	179.6	13.4

Tableau A.12 : Analyse par heure de la vitesse du vent

Plage horaire	Nombre d'observation	Moyenne ($m\ s^{-1}$)	Variance $(m\ s^{-1})^2$	Écart-type ($m\ s^{-1}$)
0-1	1 010	1.13	0.78	0.88
1-2	1 011	1.03	0.79	0.89
2-3	1 011	0.94	0.75	0.87
3-4	1 012	0.94	0.75	0.87
4-5	1 012	0.92	0.72	0.85
5-6	1 012	0.95	0.76	0.87
6-7	1 011	0.94	0.80	0.89
7-8	1 011	0.93	0.75	0.87
8-9	1 010	1.00	0.80	0.89
9-10	1 010	1.15	0.78	0.89
10-11	1 007	1.29	0.74	0.86
11-12	1 006	1.46	0.80	0.89
12-13	1 004	1.61	0.89	0.95
13-14	1 003	1.74	1.03	1.01
14-15	1 003	1.81	0.97	0.98
15-16	1 002	1.90	1.07	1.03
16-17	1 003	1.96	1.15	1.07
17-18	1 004	1.92	1.19	1.09
18-19	1 006	1.80	1.22	1.11
19-20	1 008	1.69	1.28	1.13
20-21	1 009	1.54	1.18	1.09
21-22	1 012	1.38	1.02	1.01
22-23	1 012	1.24	0.83	0.91
23-24	1 012	1.19	0.80	0.89

Tableau A.13 : Évolution mensuelle des teneurs en eau volumiques (%) à 10 cm de profondeur

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	787	14.47	23.27	17.86	5.89	2.43
	Mai	1 488	11.06	26.56	18.45	25.84	5.08
	Juin	411	10.93	30.84	16.22	57.72	7.60
	Juillet	436	10.69	11.06	10.90	0.00	0.07
	Août	309	19.85	28.15	24.27	5.57	2.36
	Septembre	1 440	11.42	27.18	17.66	26.61	5.16
	Octobre	509	10.69	11.55	11.03	0.04	0.20
	Novembre	253	10.80	11.05	10.93	0.00	0.04
	Décembre	1 487	10.92	31.20	22.68	21.69	4.66
2012	Janvier	1 488	22.88	28.75	24.92	1.55	1.25
	Février	1 392	8.95	26.18	20.13	23.32	4.83
	Mars	1 488	16.42	19.96	17.77	0.90	0.95
	Avril	1 440	15.93	32.79	21.35	16.89	4.11
	Mai	1 488	13.49	28.51	20.15	17.09	4.13
	Juin	1 440	10.45	31.45	17.43	24.33	4.93
	Juillet	1 488	9.72	18.99	11.58	4.83	2.20
	Août	1 488	8.98	11.06	9.71	0.30	0.55
	Septembre	1 440	8.73	26.93	11.22	23.94	4.89
	Octobre	1 488	11.53	29.98	17.18	31.62	5.62
	Novembre	1 440	18.74	29.86	23.29	3.23	1.80
	Décembre	1 488	21.42	31.32	26.67	2.74	1.66
2013	Janvier	1 488	25.45	32.54	27.53	1.82	1.35
	Février	1 344	23.13	30.71	26.51	4.38	2.09
	Mars	1 485	21.68	31.33	24.95	5.07	2.25
	Avril	1 440	17.03	28.64	23.60	11.00	3.32
	Mai	1 269	16.18	22.78	19.44	2.20	1.48

Tableau A.14 : Évolution mensuelle des teneurs en eau volumiques (%) à 35 cm de profondeur

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	787	10.74	12.82	11.66	0.40	0.63
	Mai	1 488	8.78	10.87	9.86	0.34	0.58
	Juin	411	8.66	11.35	9.40	1.19	1.09
	Juillet	436	8.30	8.55	8.40	0.00	0.06
	Août	309	11.23	13.31	12.04	0.27	0.52
	Septembre	1 440	9.28	12.82	10.72	1.02	1.01
	Octobre	509	8.67	9.28	8.96	0.03	0.16
	Novembre	253	8.66	8.79	8.67	0.00	0.03
	Décembre	1 487	8.65	17.94	12.90	11.24	3.35
2012	Janvier	1 488	14.40	17.33	15.36	0.49	0.70
	Février	1 392	13.78	16.48	14.44	0.27	0.52
	Mars	1 488	12.93	13.92	13.32	0.07	0.27
	Avril	1 440	12.56	19.41	13.41	2.18	1.48
	Mai	1 488	11.36	16.85	13.05	2.03	1.42
	Juin	1 440	9.64	11.36	10.49	0.16	0.40
	Juillet	1 488	8.67	9.64	9.15	0.05	0.23
	Août	1 488	8.30	8.79	8.59	0.01	0.11
	Septembre	1 440	8.05	8.31	8.23	0.00	0.06
	Octobre	1 488	8.17	12.58	9.64	3.47	1.86
	Novembre	1 440	11.95	14.04	12.99	0.44	0.66
	Décembre	1 488	12.81	18.07	15.43	1.20	1.10
2013	Janvier	1 488	14.89	19.16	16.16	0.68	0.83
	Février	1 344	15.75	18.92	16.83	0.47	0.68
	Mars	1 485	15.50	19.17	16.48	0.95	0.97
	Avril	1 440	14.78	18.44	16.68	0.71	0.84
	Mai	1 269	12.33	14.90	13.45	0.50	0.71

Tableau A.15 : Évolution mensuelle des teneurs en eau volumiques (%) autour de la cavité expérimentale, sous la couche d'argile (point A)

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	787	14.00	14.02	14.01	0.000	0.002
	Mai	1 487	14.00	14.02	14.01	0.000	0.002
	Juin	411	14.00	14.02	14.01	0.000	0.002
	Juillet	436	13.98	14.01	14.01	0.000	0.002
	Août	309	14.00	14.02	14.01	0.000	0.003
	Septembre	1 440	14.01	14.02	14.01	0.000	0.002
	Octobre	509	14.01	14.02	14.01	0.000	0.001
	Novembre	253	14.00	14.01	14.01	0.000	0.003
	Décembre	1 484	14.00	14.01	14.01	0.000	0.002
2012	Janvier	1 486	13.99	14.01	14.01	0.000	0.002
	Février	1 392	14.00	14.01	14.00	0.000	0.002
	Mars	1 488	14.00	14.01	14.00	0.000	0.001
	Avril	1 440	14.00	14.01	14.00	0.000	0.002
	Mai	1 488	14.00	14.01	14.01	0.000	0.001
	Juin	1 439	14.00	14.01	14.01	0.000	0.002
	Juillet	1 474	14.00	14.01	14.00	0.000	0.002
	Août	1 480	14.00	14.01	14.00	0.000	0.002
	Septembre	1 428	14.00	14.01	14.01	0.000	0.002
	Octobre	1 450	13.99	14.01	14.00	0.000	0.002
	Novembre	1 438	14.00	14.01	14.00	0.000	0.001
	Décembre	1 488	14.00	14.01	14.01	0.000	0.002
2013	Janvier	1 488	13.99	14.01	14.00	0.000	0.003
	Février	1 344	14.00	14.01	14.00	0.000	0.001
	Mars	1 485	14.00	14.01	14.01	0.000	0.002
	Avril	1 440	14.00	14.01	14.01	0.000	0.002
	Mai	1 269	14.00	14.01	14.00	0.000	0.002

Tableau A.16 : Évolution mensuelle des températures (°C) à 10 cm de profondeur

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	787	10.80	15.95	13.34	1.08	1.04
	Mai	1 488	12.01	17.55	14.77	1.53	1.24
	Juin	411	12.42	16.45	14.47	1.32	1.15
	Juillet	436	14.30	18.75	16.59	1.00	1.00
	Août	309	14.84	19.43	16.59	1.38	1.17
	Septembre	1 440	14.05	20.38	17.40	2.14	1.46
	Octobre	509	13.92	20.38	17.10	3.28	1.81
	Novembre	253	7.46	12.04	9.08	0.90	0.95
	Décembre	1 487	3.29	12.31	8.09	3.92	1.98
2012	Janvier	1 488	0.71	10.69	6.18	5.81	2.41
	Février	1 392	−2.39	10.83	2.04	11.79	3.43
	Mars	1 488	3.81	16.59	10.02	8.91	2.98
	Avril	1 440	6.49	15.65	9.63	2.25	1.50
	Mai	1 488	8.53	18.10	13.72	4.83	2.20
	Juin	1 440	12.85	20.90	16.24	2.82	1.68
	Juillet	1 488	13.77	21.19	16.40	2.10	1.45
	Août	1 488	15.42	22.68	18.53	2.39	1.55
	Septembre	1 440	12.72	19.87	16.14	2.95	1.72
	Octobre	1 488	7.99	18.48	14.00	5.30	2.30
	Novembre	1 440	3.68	12.98	9.72	2.59	1.61
	Décembre	1 488	1.39	10.83	6.69	4.10	2.02
2013	Janvier	1 488	1.39	9.88	5.11	3.51	1.87
	Février	1 344	0.73	10.57	5.23	5.21	2.28
	Mars	1 485	1.78	12.88	7.73	6.20	2.49
	Avril	1 440	5.21	17.19	10.55	6.03	2.46
	Mai	1 269	8.17	14.63	10.75	1.74	1.32

Tableau A.17 : Évolution mensuelle des températures (°C) à 35 cm de profondeur

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	787	11.46	14.31	12.94	0.37	0.61
	Mai	1 488	12.80	15.92	14.36	0.68	0.83
	Juin	411	13.20	15.52	14.29	0.46	0.68
	Juillet	436	14.83	17.25	16.07	0.31	0.56
	Août	309	15.63	18.46	16.66	0.64	0.80
	Septembre	1 440	15.10	18.77	17.07	0.91	0.96
	Octobre	509	14.98	18.89	17.13	1.65	1.29
	Novembre	253	9.04	10.81	9.72	0.12	0.35
	Décembre	1 487	5.41	10.81	8.56	2.55	1.60
2012	Janvier	1 488	2.70	9.60	6.71	3.13	1.77
	Février	1 392	−0.54	8.24	2.66	6.23	2.50
	Mars	1 488	5.80	13.49	9.49	4.11	2.03
	Avril	1 440	8.08	13.47	9.78	1.17	1.08
	Mai	1 488	9.32	16.34	13.10	2.88	1.70
	Juin	1 440	13.24	18.61	15.67	1.38	1.18
	Juillet	1 488	14.42	18.89	15.97	0.98	0.99
	Août	1 488	15.91	20.52	17.95	1.14	1.07
	Septembre	1 440	13.65	18.52	16.08	1.37	1.17
	Octobre	1 488	10.26	16.86	14.23	2.66	1.63
	Novembre	1 440	6.07	11.75	10.18	1.09	1.05
	Décembre	1 488	3.52	9.34	7.03	2.20	1.48
2013	Janvier	1 488	2.96	8.13	5.58	2.22	1.49
	Février	1 344	2.59	8.51	5.66	2.36	1.54
	Mars	1 485	3.63	10.30	7.58	3.28	1.81
	Avril	1 440	6.79	14.09	10.29	3.17	1.78
	Mai	1 269	9.35	13.27	10.77	0.76	0.87

Tableau A.18 : Évolution mensuelle des températures (°C) autour de la cavité expérimentale, sous la couche d'argile (point A)

	Période	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
2011	Avril	787	10.78	11.21	10.99	0.00	0.07
	Mai	1 488	10.91	11.21	11.03	0.00	0.07
	Juin	411	10.91	11.21	11.04	0.00	0.06
	Juillet	436	11.03	11.32	11.19	0.00	0.03
	Août	309	11.46	11.64	11.61	0.00	0.04
	Septembre	1 440	11.49	11.91	11.69	0.01	0.08
	Octobre	509	11.63	12.04	11.81	0.01	0.08
	Novembre	253	11.97	12.02	12.00	0.00	0.01
	Décembre	1 487	11.73	12.05	11.96	0.01	0.08
2012	Janvier	1 488	11.45	12.01	11.68	0.01	0.11
	Février	1 392	10.79	11.62	11.14	0.04	0.21
	Mars	1 488	10.90	11.21	11.06	0.01	0.07
	Avril	1 440	10.80	11.24	11.09	0.01	0.09
	Mai	1 488	10.93	11.23	11.13	0.01	0.08
	Juin	1 440	11.07	11.36	11.22	0.00	0.04
	Juillet	1 488	11.17	11.47	11.32	0.01	0.09
	Août	1 488	11.33	11.75	11.53	0.01	0.08
	Septembre	1 440	11.60	11.91	11.70	0.01	0.08
	Octobre	1 488	11.58	12.02	11.85	0.01	0.10
	Novembre	1 440	11.71	12.02	11.91	0.00	0.07
	Décembre	1 488	11.58	12.01	11.74	0.01	0.09
2013	Janvier	1 488	11.45	11.90	11.67	0.01	0.10
	Février	1 344	11.20	11.73	11.48	0.01	0.11
	Mars	1 485	11.08	11.49	11.24	0.00	0.05
	Avril	1 440	10.95	11.38	11.22	0.00	0.05
	Mai	1 269	11.07	11.25	11.19	0.00	0.06

Tableau A.19 : Analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 (ppmv) des sondes du groupe 1.

Profil	Couche (Profondeur)	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
C	S (10 cm)	1 087	858	9 328	2 737	2 909 596	1 706
	C (40 cm)	1 056	5 912	19 897	11 886	16 519 083	4 064
	K (90 cm)	1 032	8 723	19 897	15 495	13 229 449	3 637
	K2 (120 cm)	1 028	10 429	19 905	15 942	8 219 281	2 867
D1	S (10 cm)	1 028	1 071	7 179	2 539	1 143 660	1 069
	C (40 cm)	1 065	936	13 646	4 383	6 366 527	2 523
	K (90 cm)	1 043	3 477	12 842	7 587	5 195 349	2 279
D2	S (10 cm)	315	1 921	19 814	7 246	23 268 051	4 824
	C (40 cm)	416	5 200	19 864	11 692	23 113 987	4 808
	K (90 cm)	415	7 728	19 865	15 193	17 891 263	4 230
N2	S (10 cm)	1 112	696	4 079	1 535	301 761	549
	C (40 cm)	1 060	1 135	9 828	5 662	2 928 369	1 711
	K (90 cm)	1 053	7 253	19 650	12 023	6 483 017	2 546
O1	S (10 cm)	1 041	1 424	8 366	3 517	2 052 067	1 433
	C (40 cm)	1 047	3 328	10 706	6 651	3 549 268	1 884
	K (90 cm)	1 036	2 899	17 621	9 924	10 470 571	3 236
O2	S (10 cm)	1 120	693	11 199	2 560	2 925 692	1 710
	C (40 cm)	1 061	4 094	19 822	10 218	7 612 583	2 759
	K (90 cm)	1 030	8 476	19 969	15 639	9 379 253	3 063

Tableau A.20 : Analyse statistique descriptive des concentrations en CO_2 (ppmv) des sondes du groupe 2.

Profil	Couche (Profondeur)	Nombre d'observation	Minimum	Maximum	Moyenne	Variance	Écart-type
E1	S (10 cm)	1 035	1 065	19 898	6 380	29 817 571	5 461
	C (40 cm)	1 063	4 457	19 897	10 499	18 768 460	4 332
	K (90 cm)	1 053	2 014	12 219	5 310	3 357 862	1 832
N1	S (10 cm)	1 051	8 543	19 897	14 143	11 282 298	3 359
	C (40 cm)	1 063	5630	19 897	11 755	15 112 573	3 887
	K (90 cm)	1 048	5 639	19 594	10 771	11 677 397	3 417
S1	S (10 cm)	997	1 342	12 898	4 014	4 814 001	2 194
	C (40 cm)	1 055	1 323	5 142	2 694	560 852	749
	K (90 cm)	1 051	3 586	13 457	7 719	4 418 297	2 102
S2	S (10 cm)	1 013	974	13 230	3 689	5 186 320	2 277
	C (40 cm)	1 063	2 939	12 454	6 174	3 754 390	1 938
	K (90 cm)	1 077	605	11 888	3 831	7 686 090	2 772

Tableau A.21 : Récapitulatif des concentrations en CO_2 par groupe et par couche.

		Concentration minimum en CO_2 (ppmv)		Concentration maximum en CO_2 (ppmv)		Concentration moyenne en CO_2 (ppmv)			Variance $(ppmv)^2$		Écart type (ppmv)	
		Min	Max	Min	Max	Min	Moyenne	Max	Min	Max	Min	Max
Groupe 1	Couche S (10 cm)	693	1 921	4 079	19 814	1 535	3 356	7 246	301 761	23 268 051	549	4 824
	Couche C (40 cm)	936	5 912	9 828	19 897	4 383	8 415	11 886	2 928 369	23 113 987	1 711	4 808
	Couche K (90 cm)	2 899	8 723	12 842	19 969	7 587	12 644	15 639	5 195 349	17 891 263	2 279	4 230
Groupe 2	Couche S (10 cm)	974	8 543	12 898	19 898	3 689	7 057	14 143	4 814 001	29 817 571	2 194	5 461
	Couche C (40 cm)	1 323	5 630	5 142	19 897	2 694	7 781	11 755	560 852	18 768 460	749	4 332
	Couche K (90 cm)	605	5 639	11 888	19 594	3 831	6 908	10 771	3 357 862	11 677 397	1 832	3 417

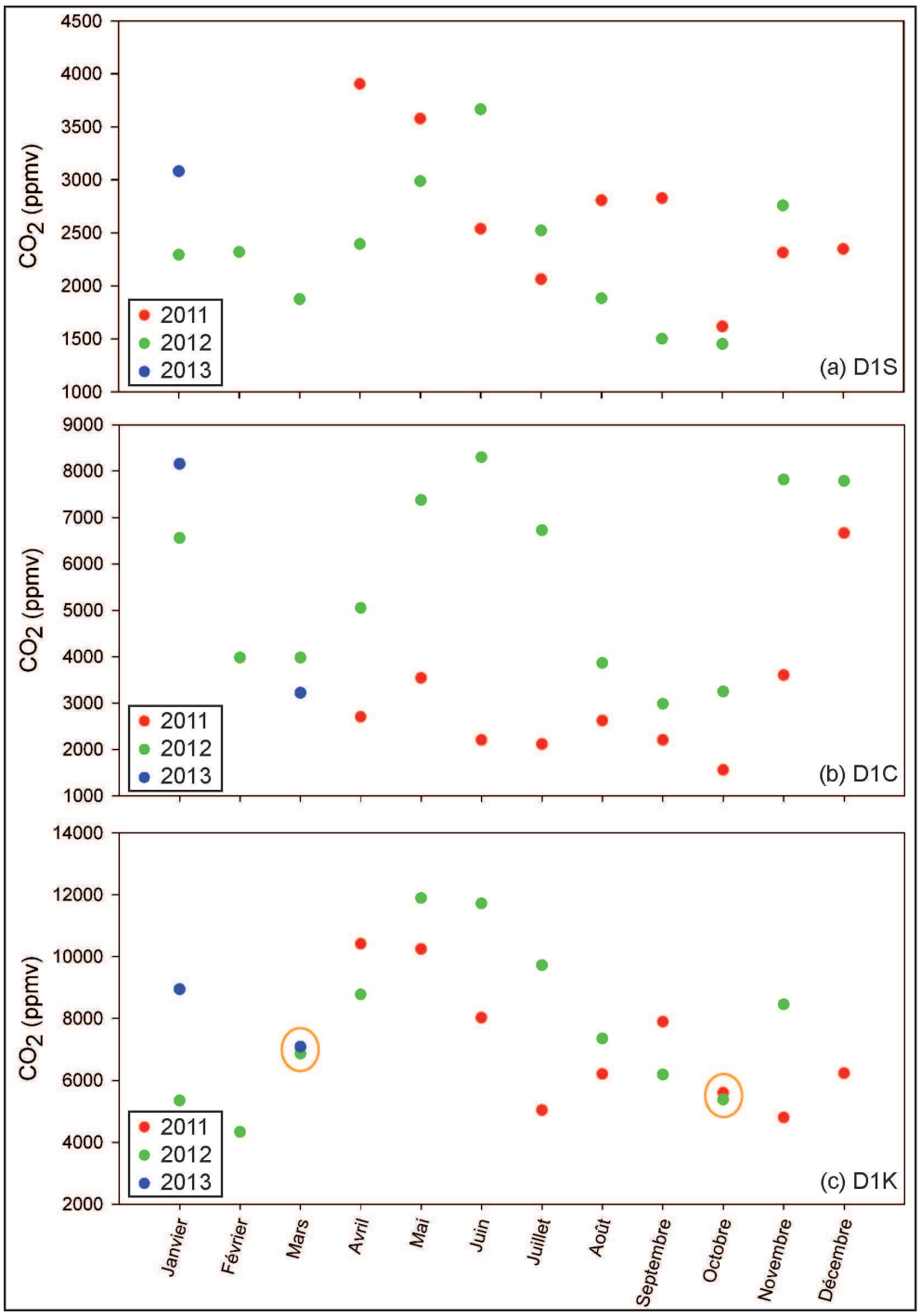

Figure A.1 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil D1. Les sondes D1S, D1C et D1K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

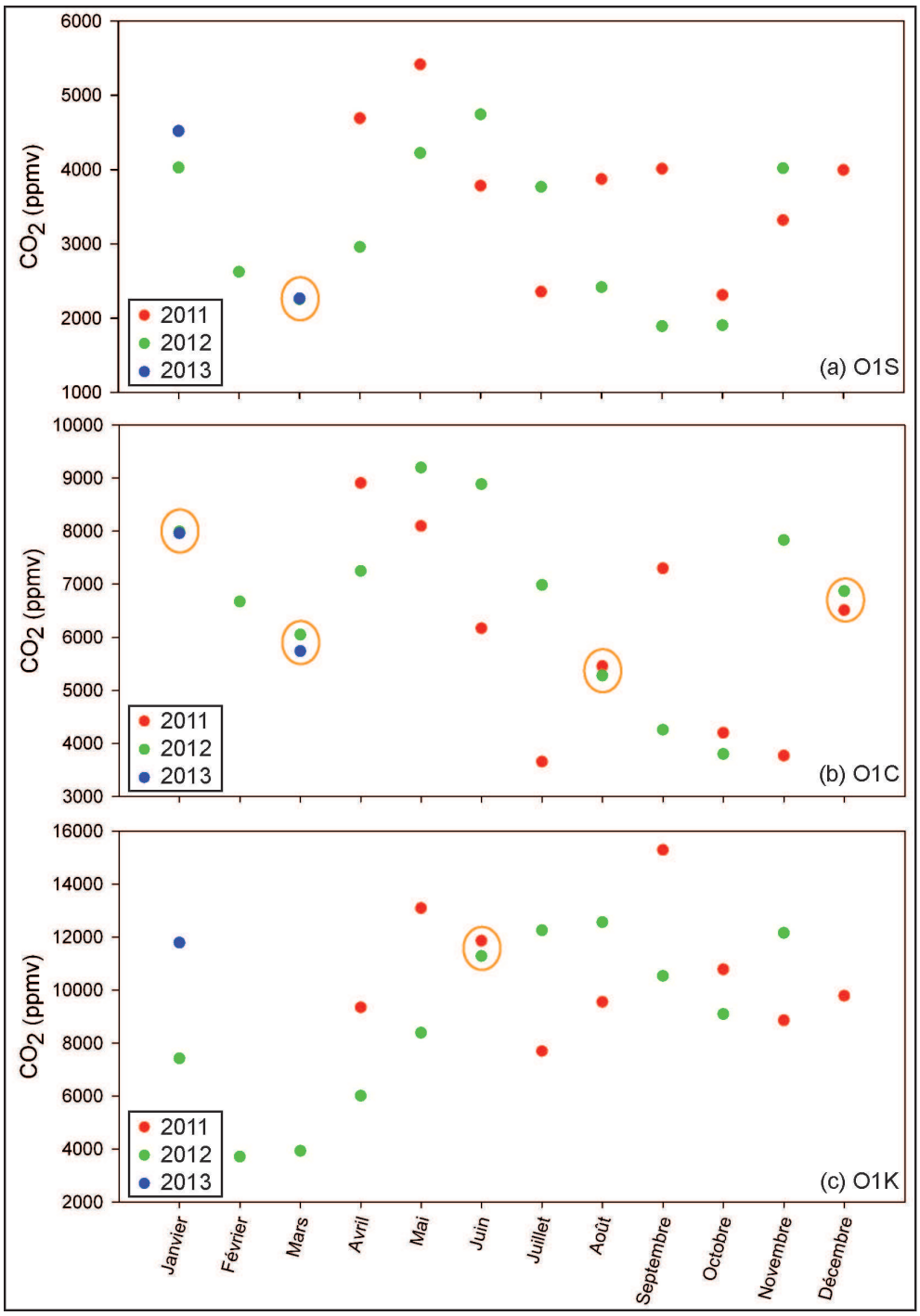

Figure A.2 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil O1. Les sondes O1S, O1C et O1K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

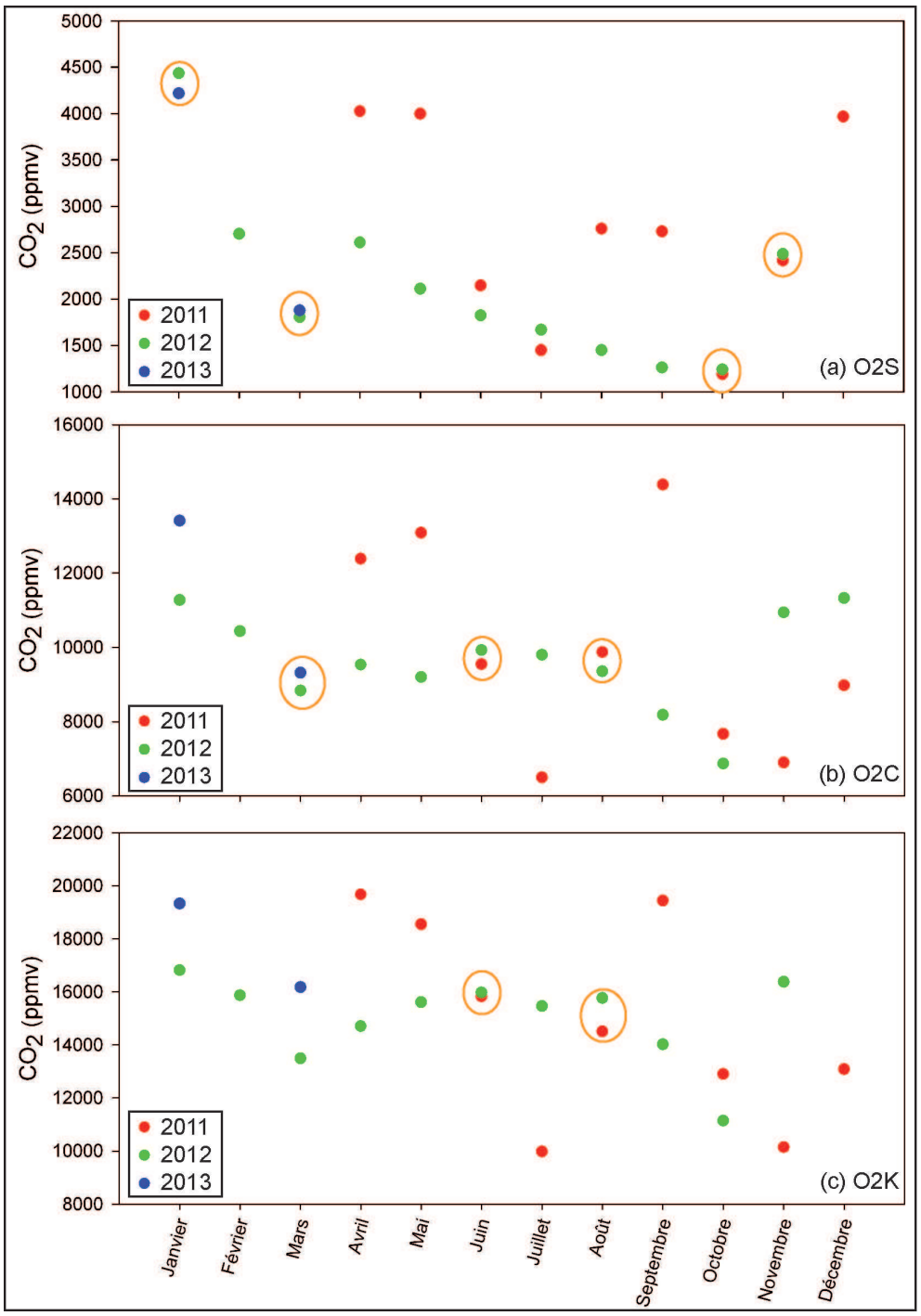

Figure A.3 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil O2. Les sondes O2S, O2C et O2K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

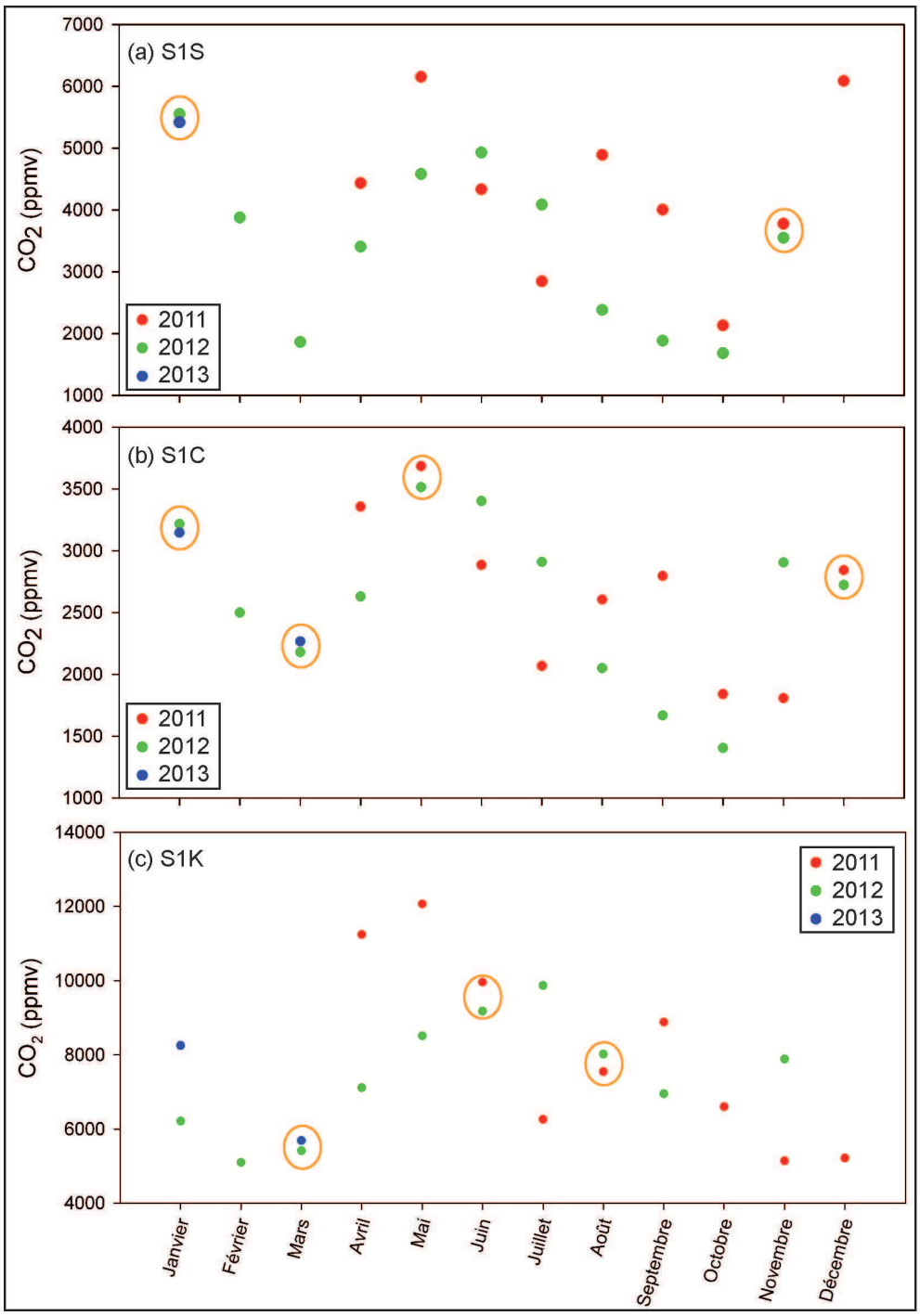

Figure A.4 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil S1. Les sondes S1S, S1C et S1K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

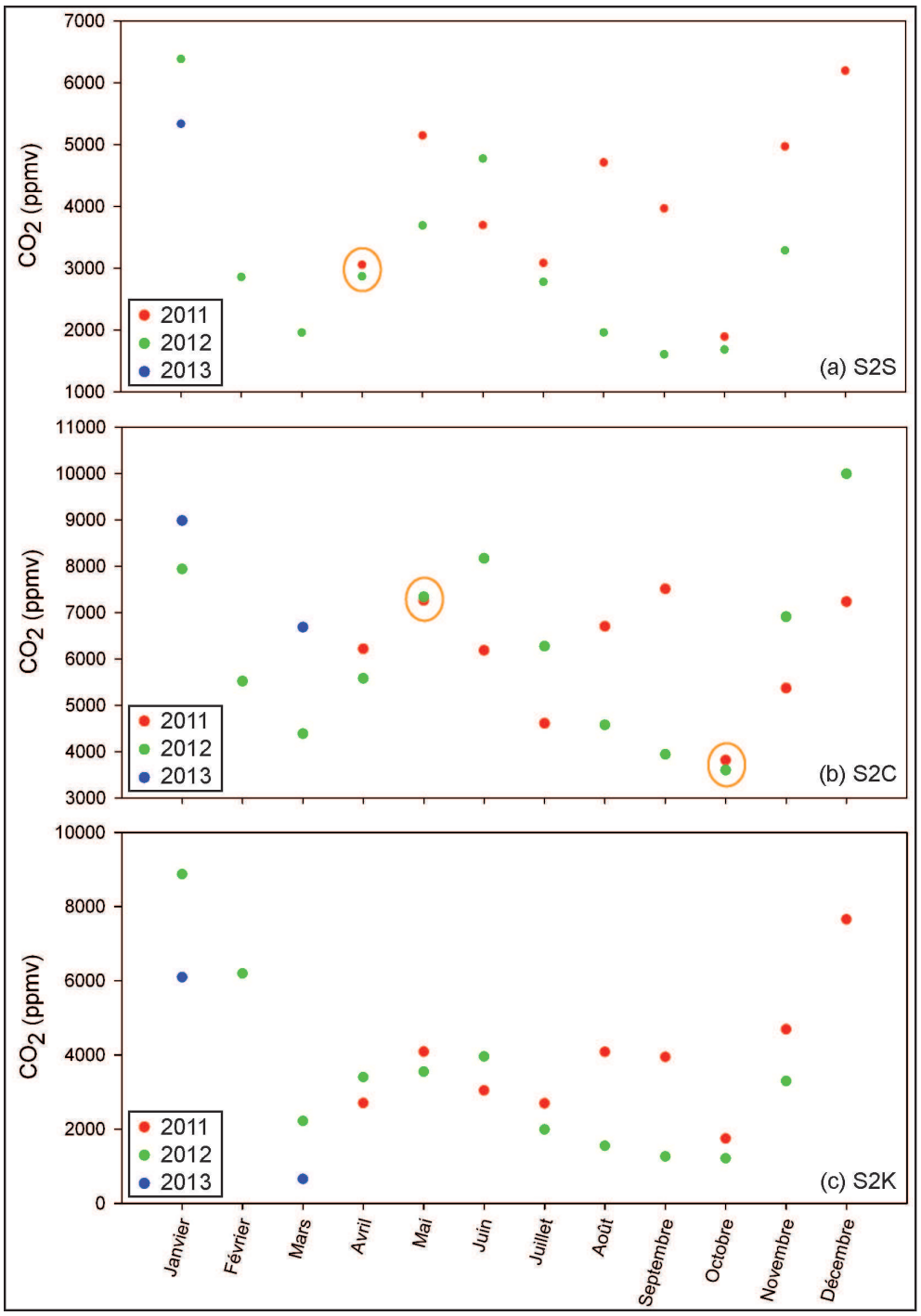

Figure A.5 : Évolution inter-annuelle des moyennes mensuelles des concentrations en CO_2 au niveau du profil S2. Les sondes S2S, S2C et S2K sont présentées sur les graphiques (a), (b) et (c), respectivement. Les mesures réalisées en 2011, 2012 et 2013 sont représentées en rouge, vert et bleu, respectivement. Les mois présentant des écart inter-annuels inférieures à 10 % sont encerclés en orange.

Tableau A.22 : Analyse par heure des flux de CO_2

Plage horaire	Nombre d'observation	Moyenne (μmol m^{-2} s^{-1})	Variance (μmol m^{-2} s^{-1})^2	Écart-type (μmol m^{-2} s^{-1})
0-1	842	0.81	5.76	2.40
1-2	844	0.78	8.14	2.85
2-3	843	0.73	5.00	2.24
3-4	843	0.49	12.94	3.60
4-5	842	0.54	7.77	2.79
5-6	841	0.58	5.88	2.42
6-7	840	0.38	11.78	3.43
7-8	840	0.48	10.88	3.30
8-9	835	0.35	9.19	3.03
9-10	850	0.42	7.97	2.82
10-11	854	0.36	10.14	3.18
11-12	863	0.51	7.57	2.75
12-13	871	0.49	17.55	4.19
13-14	874	0.64	22.26	4.72
14-15	875	1.09	7.11	2.67
15-16	860	1.01	14.38	3.79
16-17	857	1.25	8.50	2.92
17-18	858	1.29	6.32	2.51
18-19	858	1.41	3.84	1.96
19-20	855	1.24	6.78	2.60
20-21	847	1.29	3.45	1.86
21-22	847	1.14	5.03	2.24
22-23	846	1.08	4.92	2.22
23-24	843	0.97	4.69	2.17

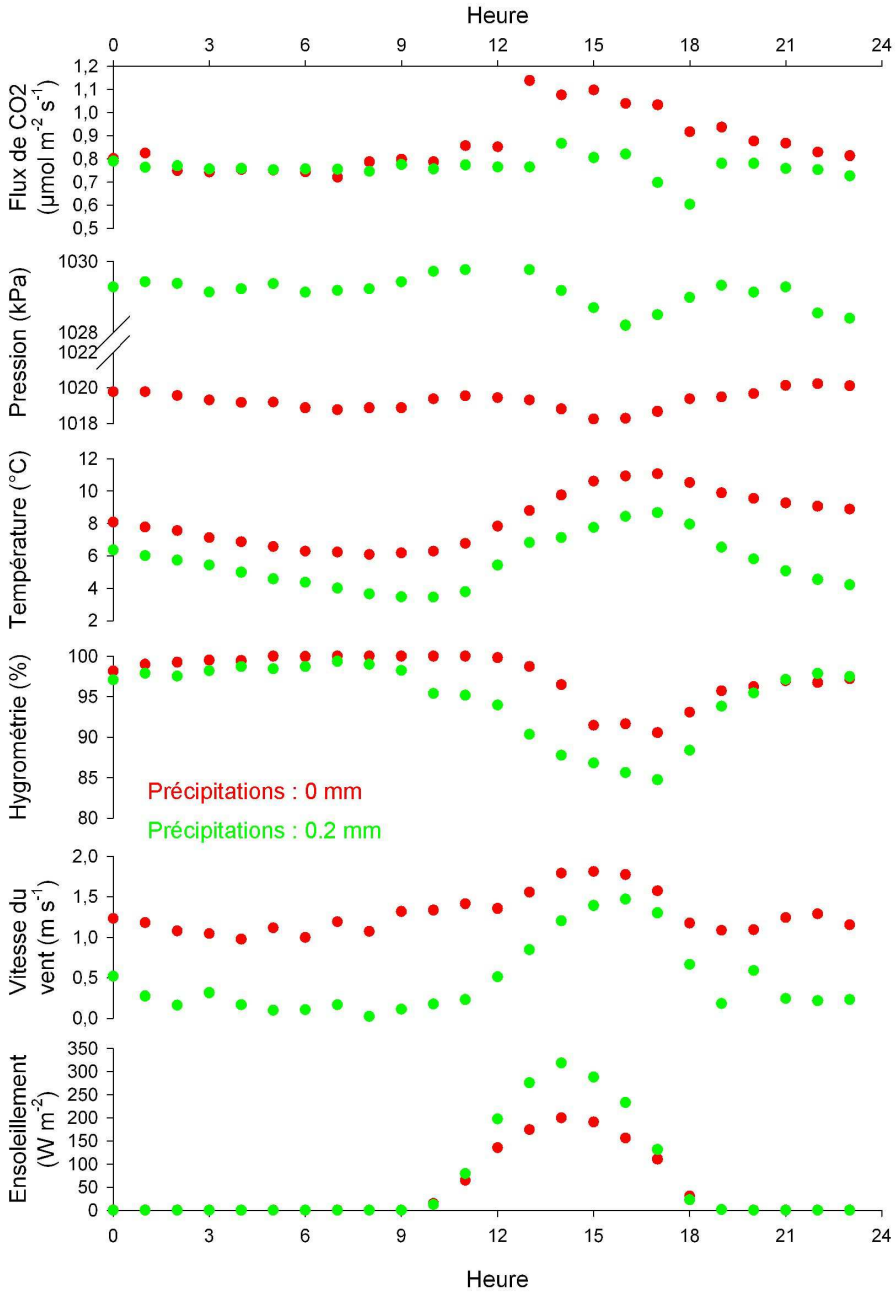

Figure A.6 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 2 (2010 et 2011).

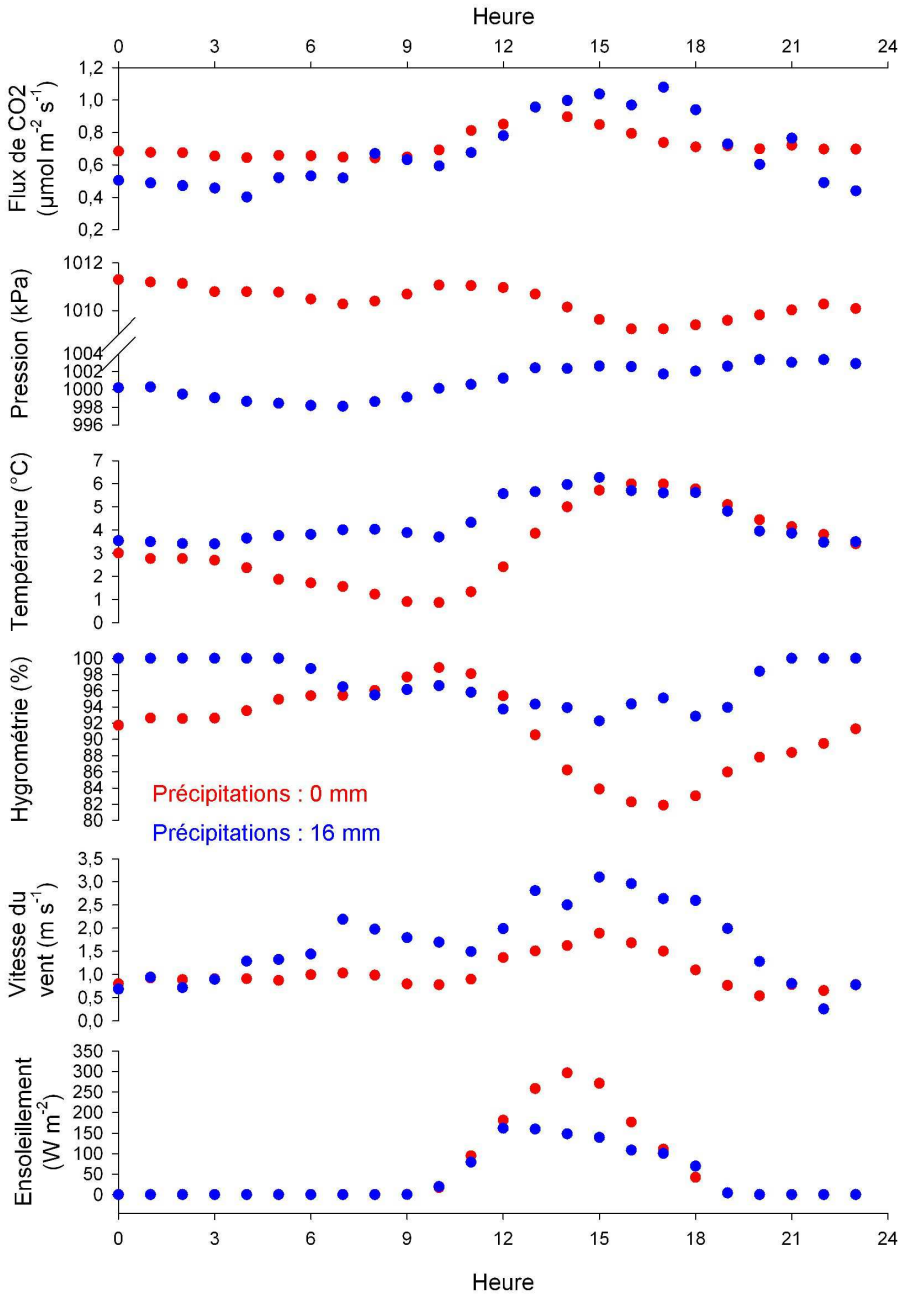

Figure A.7 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 4 (2011 et 2013).

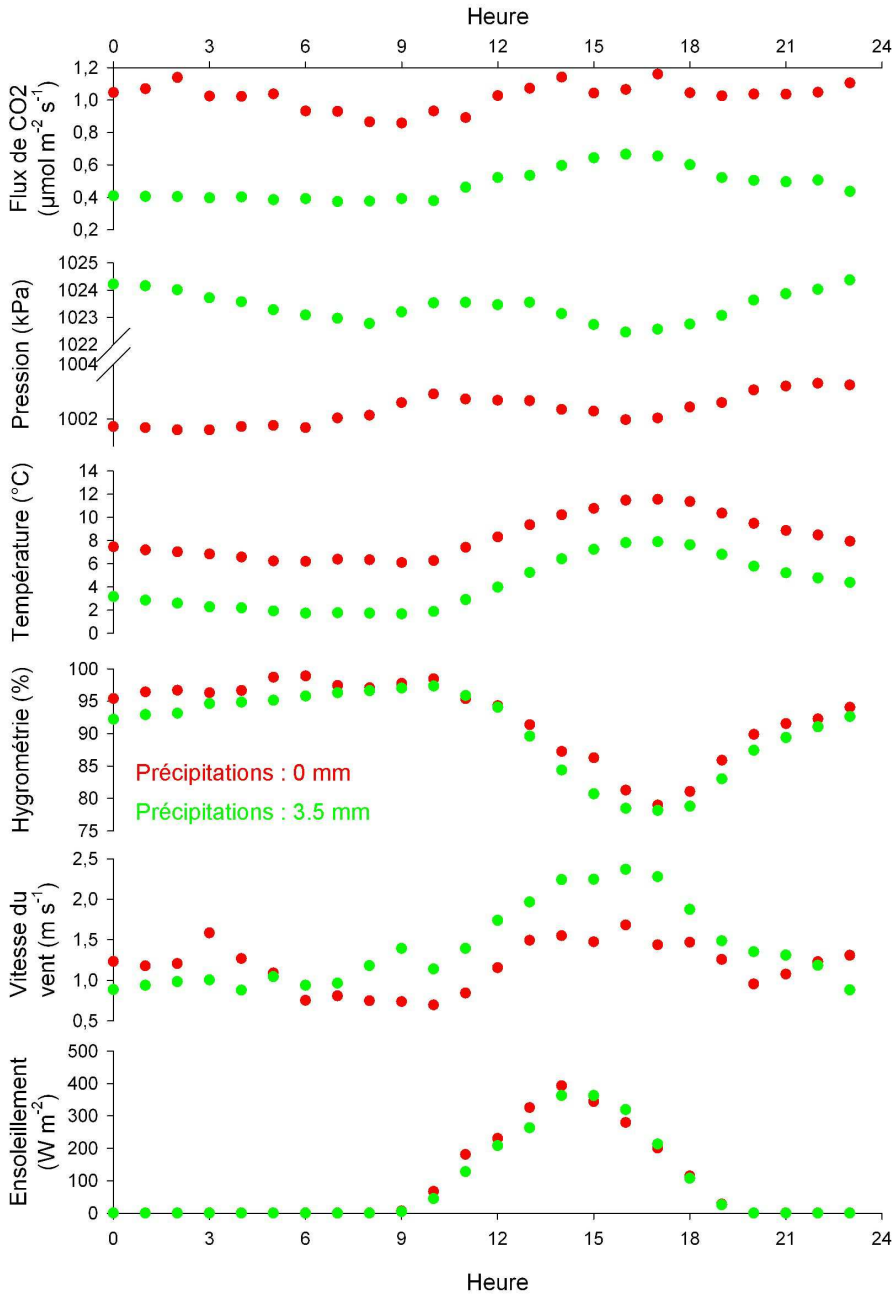

Figure A.8 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 7 (2011 et 2012).

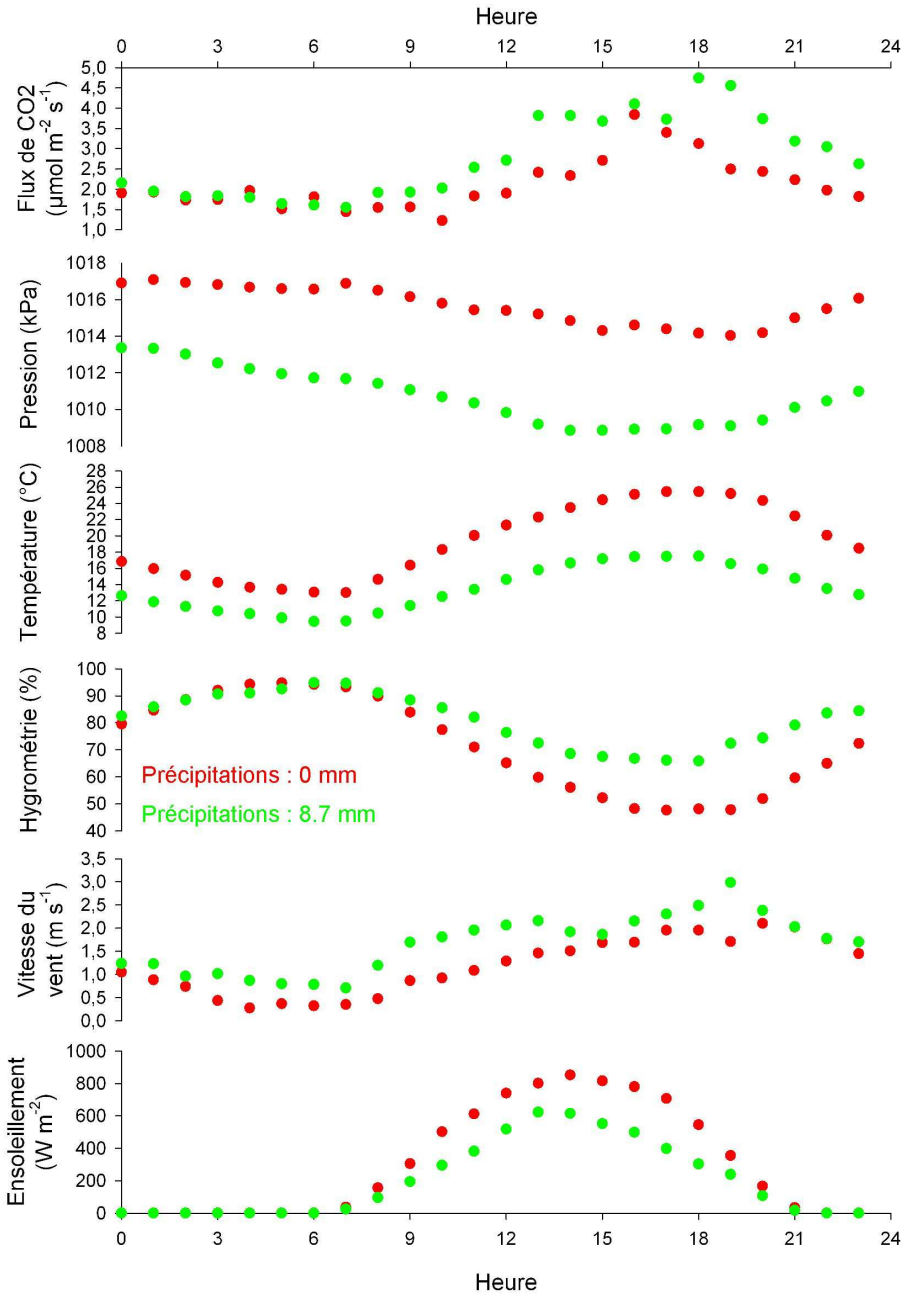

Figure A.9 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 20 (2011 et 2012).

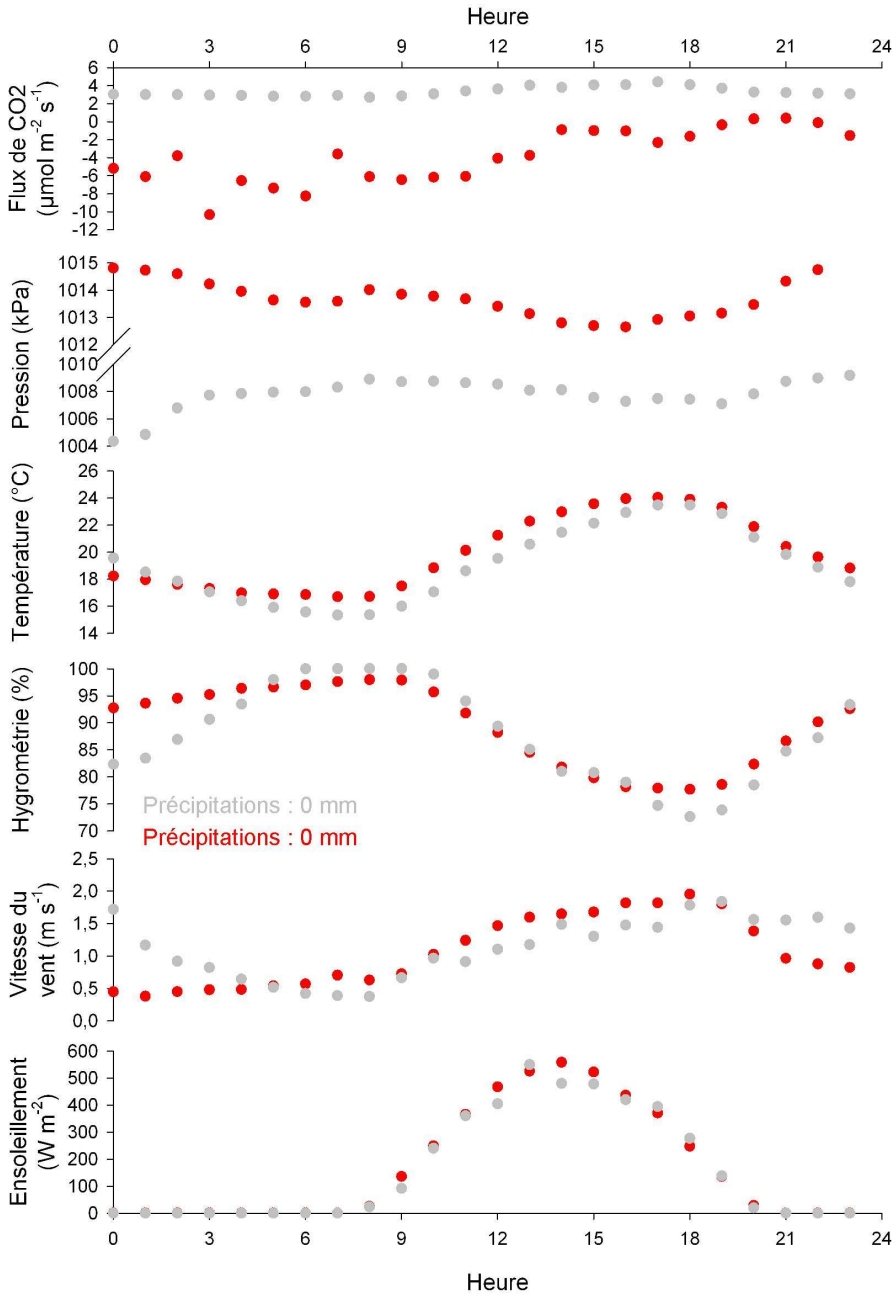

Figure A.10 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 36 (2010 et 2011).

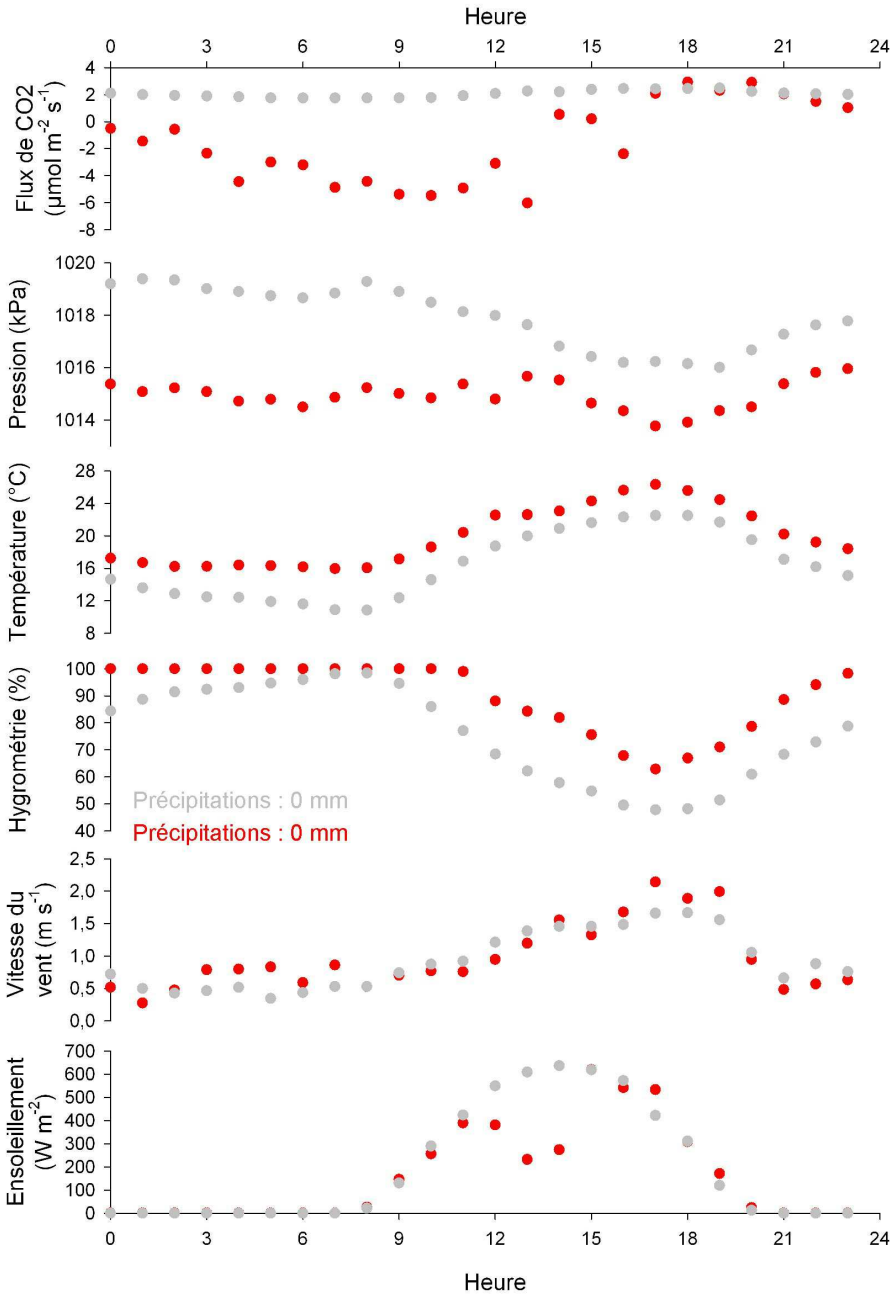

Figure A.11 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 37 (2010 et 2011).

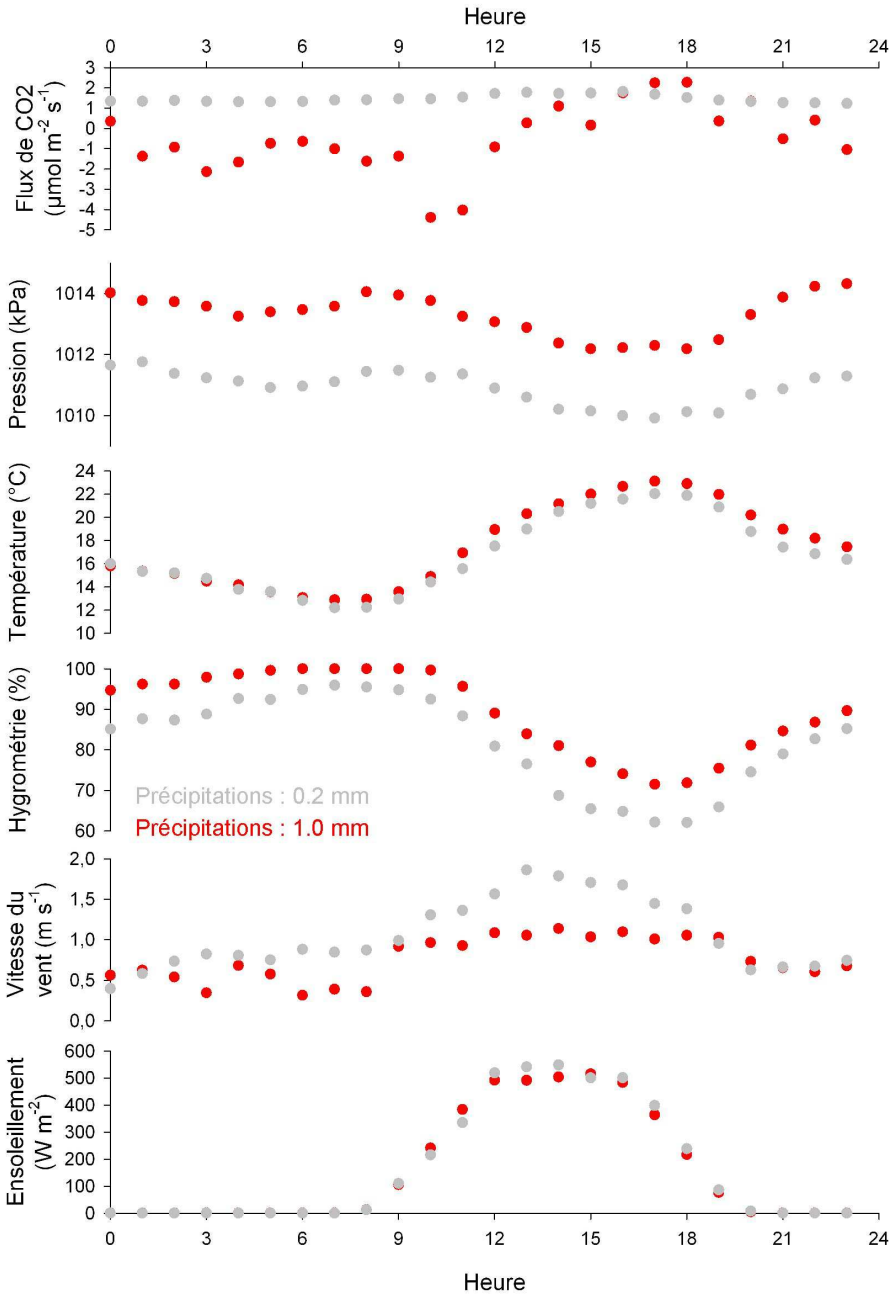

Figure A.12 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 38 (2010 et 2011).

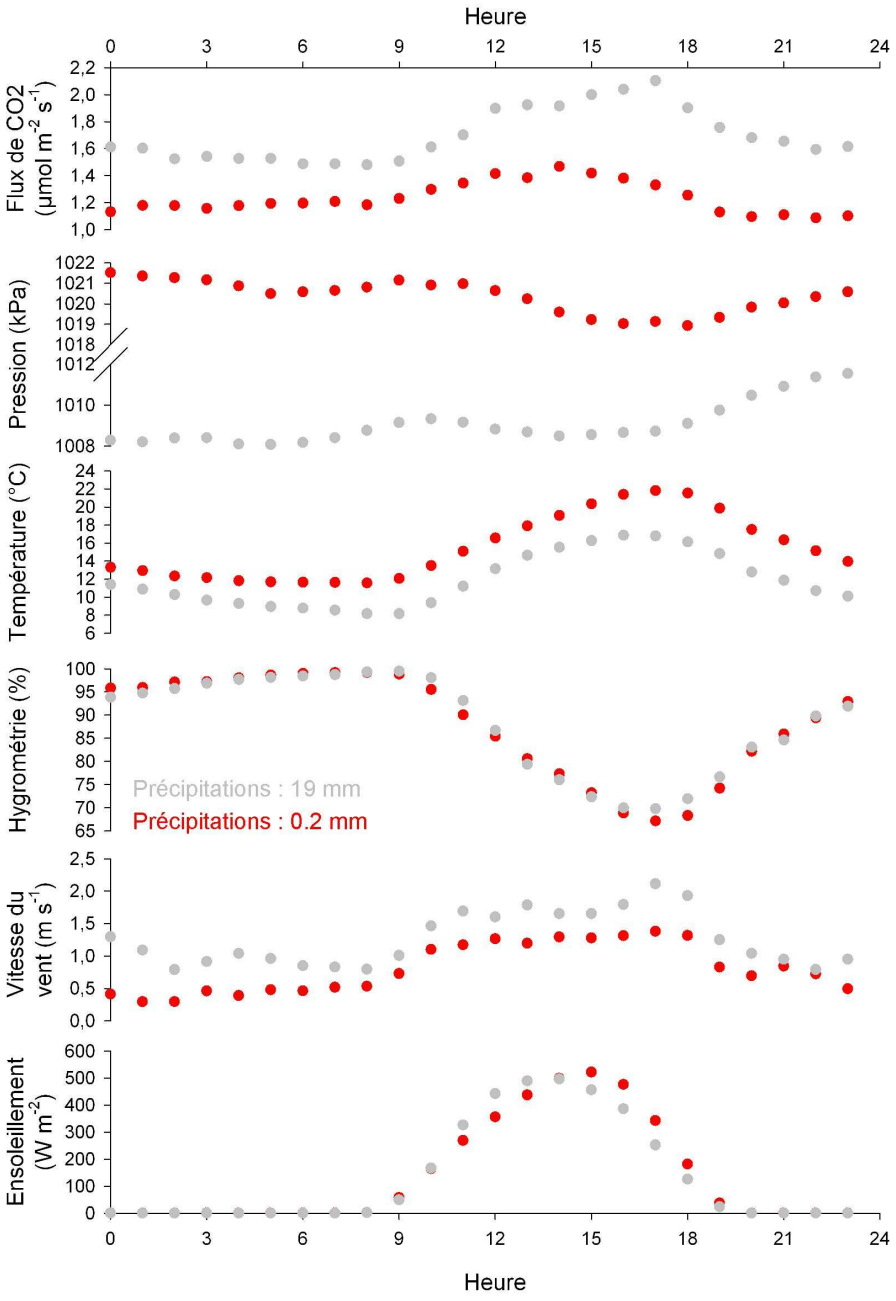

Figure A.13 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 41 (2010 et 2011).

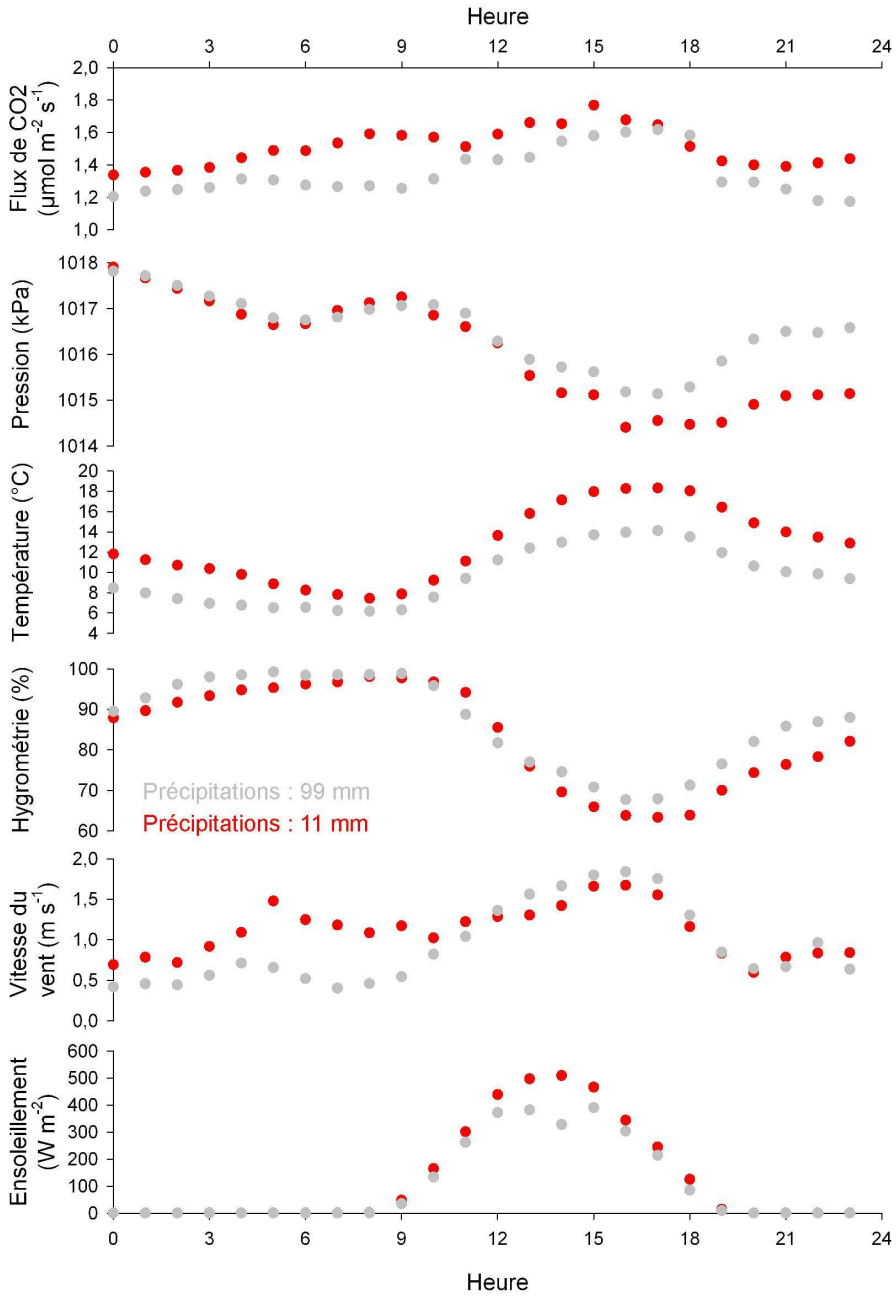

Figure A.14 : Évolution journalière des flux de CO_2 et des paramètres météorologiques pour la semaine 42 (2010 et 2011).

Tableau A.23 : Analyse statistique descriptive des flux de CO_2 en fonction des mois et des années (1)

	Période	Nombre d'observation	Minimum (μmol m^{-2} s^{-1})	Maximum (μmol m^{-2} s^{-1})	Moyenne (μmol m^{-2} s^{-1})	Variance (μmol m^{-2} s^{-1})^2	Écart-type (μmol m^{-2} s^{-1})
2010	Mars	21	1.55	2.84	2.02	0.10	0.32
	Avril	49	2.51	4.22	3.18	0.17	0.42
	Mai	75	1.68	4.78	3.12	0.92	0.96
	Septembre	708	1.01	7.00	2.37	0.90	0.95
	Octobre	1 207	0.44	6.58	1.40	0.17	0.42
	Novembre	650	0.46	3.66	1.39	0.17	0.41
2011	Janvier	1 031	0.44	3.28	0.86	0.09	0.30
	Février	1 343	0.41	6.12	1.05	0.36	0.60
	Mars	351	0.51	2.37	1.06	0.11	0.33
	Avril	1 440	−0.01	4.26	1.66	0.22	0.47
	Mai	1 487	−3.26	17.01	1.51	1.70	1.30
	Juin	1 439	−68.78	8.07	0.61	11.57	3.40
	Juillet	1 487	−81.33	7.57	−0.97	24.99	5.00
	Août	1 038	−69.70	7.48	−2.02	21.45	4.63
	Septembre	1 192	−78.15	12.65	−2.23	45.33	6.73
	Octobre	629	0.30	2.79	1.37	0.20	0.45
	Novembre	26	0.17	1.49	1.15	0.09	0.30
	Décembre	16	−2.95	0.90	0.43	0.96	0.98

Tableau A.24 : Analyse statistique descriptive des flux de CO_2 en fonction des mois et des années (2)

	Période	Nombre d'observation	Minimum (μmol m^{-2} s^{-1})	Maximum (μmol m^{-2} s^{-1})	Moyenne (μmol m^{-2} s^{-1})	Variance (μmol m^{-2} s^{-1})^2	Écart-type (μmol m^{-2} s^{-1})
2012	Janvier	1 010	−5.50	2.03	0.76	0.08	0.29
	Février	1 392	0.01	1.44	0.60	0.04	0.21
	Mars	615	0.27	3.42	0.97	0.18	0.42
	Mai	600	−5.18	21.79	3.02	8.83	2.97
	Juin	23	1.18	1.82	1.42	0.02	0.15
	Juillet	936	−14.29	7.69	2.24	1.52	1.23
	Août	112	0.72	4.33	1.77	0.35	0.59
	Septembre	14	2.91	5.51	4.30	0.53	0.73
	Octobre	578	−4.56	8.74	2.67	2.07	1.44
	Novembre	3	1.71	4.46	2.66	1.62	1.27
	Décembre	294	−0.04	2.95	0.94	0.16	0.39
2013	Janvier	372	−0.05	4.25	0.67	0.20	0.45
	Février	94	−0.26	4.34	1.12	0.53	0.72
	Mars	40	−0.01	3.51	1.32	0.31	0.56
	Mai	156	0.80	5.36	1.62	0.69	0.83

Tableau A.25 : Évolution des flux de CO_2 en fonction des mois, années confondues

Mois	Nombre d'observation	Minimum (μmol m^{-2} s^{-1})	Maximum (μmol m^{-2} s^{-1})	Moyenne (μmol m^{-2} s^{-1})	Variance (μmol m^{-2} s^{-1})^2	Écart-type (μmol m^{-2} s^{-1})
Janvier	2 413	−5.50	4.25	0.79	0.11	0.33
Février	2 829	−0.26	6.12	0.83	0.26	0.51
Mars	1 027	−0.01	3.51	1.04	0.18	0.43
Avril	1 489	−0.01	4.26	1.71	0.29	0.54
Mai	2 318	−5.18	21.79	1.96	3.92	1.98
Juin	1 462	−68.78	8.07	0.62	11.40	3.38
Juillet	2 423	−81.33	7.69	0.27	18.37	4.29
Août	1 150	−69.70	7.48	−1.65	20.66	4.54
Septembre	1 914	−78.15	12.65	−0.48	33.64	5.80
Octobre	2 414	−4.56	8.74	1.70	0.93	0.97
Novembre	679	0.17	4.46	1.38	0.18	0.43
Décembre	310	−2.95	2.95	0.91	0.21	0.46

Tableau A.26 : Composition chimique moyenne (2006-2008) des eaux de la zone vadose en fonction de la profondeur

Profondeur	pH	TAC	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	SO_4^{2-}	NO_3^{-}	Cl^{-}	F^{-}	PO_4^{3-}
m	-	meq L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}
Pluie	7.4	0.2	3.9	0.6	5.5	2.8	2.0	1.4	5.6	0.3	0.1
0.2	8.4	5.7	129.2	3.8	8.7	4.7	33.15	8.7	12.7	0.1	0.8
0.5	8.5	6.7	156.8	6.0	12.2	8.0	28.1	36.1	22.8	0.1	1.9
1.0	8.6	5.9	124.9	9.0	25.9	12.0	84.5	8.9	30.2	7.3	0.7
1.9	8.5	2.4	67.9	6.1	14.7	17.3	34.6	73.0	13.5	1.6	0.3
2.8	8.6	1.7	143.0	14.7	80.0	82.6	236.5	105.4	208.4	< LD	0.4
4.4	8.6	1.6	153.0	24.9	31.8	159.7	581.2	78.3	50.0	0.1	0.3
5.9	8.4	1.7	330.1	48.9	41.1	115.7	1 257.1	121.1	12.2	0.1	0.4
7.3	8.5	1.7	74.6	8.65	61.0	42.1	143.2	74.4	99.0	0.1	< LD
8.8	8.3	1.8	41.3	7.8	12.3	13.0	42.2	19.4	3.7	0.4	< LD
10.4	8.6	1.8	41.8	7.2	15.7	15.9	49.2	31.8	4.4	0.5	0.1
11.6	8.6	1.8	49.2	8.4	23.3	26.5	104.1	28.7	10.2	0.2	< LD
13.3	8.4	1.8	40.2	8.2	21.6	21.7	71.3	30.8	7.8	0.3	2.4
16.0	8.6	1.7	35.4	7.6	25.7	20.9	69.9	23.0	8.8	0.2	0.1
17.5	8.5	1.8	66.4	9.0	21.0	21.7	125.0	44.8	10.9	0.3	0.2
19	7.0	6.0	111.7	4.2	10.3	6.2	52.1	20.8	15.5	< LD	< LD
Min	7.0	0.2	3.9	0.6	5.5	2.8	2.0	1.4	3.7	< LD	< LD
Max	8.6	6.7	330.1	48.9	80.0	159.7	1 257.1	121.1	208.4	7.3	2.4

Annexe B

The CO_2-Vadose Project: Dynamics of the natural CO_2 in a carbonate vadose zone

Corinne Loisy[a,*], Grégory Cohen[a], Cédric Laveuf[a], Olivier Le Roux[a], Philippe Delaplace[b], Caroline Magnier[b], Virgile Rouchon[b], Adrian Cerepi[a], Bruno Garcia[b]

[a] *EA 4592 G&E, ENSEGID, University of Bordeaux, 1, allée F. Daguin, 33 607 Pessac Cedex, France*
[b] *IFP Energies Nouvelles 1&4, Avenue de Bois Préau, 92 500 Rueil-Malmaison, France*

Abstract

The CO_2-Vadose Project aims at developing a facility around a cavity in a former underground quarry to perform experimental releases of a CO_2 leakage under controlled conditions in order to study its migration along the carbonate vadose zone and to test geochemical and geophysical detection techniques. The paper aims to understand the natural CO_2 dynamics in the vadose zone and to establish a natural baseline which differentiates it from an induced CO_2 leakage. The location of the sensors is made on the basis of preliminary numerical modelling. The biological production of CO_2 is variable in time and space.There are a lot of environmental parameters responsible for changes in CO_2 concentrations to measure for understanding the natural CO_2 dynamics. The CO_2 moves from the soil to the atmosphere primarily by diffusion through air-filled pores. The air-water filled porosity of the soil can have a significant effect on the CO_2 movement in the soil. The CO_2 moves from the soil to the depth by diffusion through air-filled pores and piston effect.This study shows that it should be possible to detect a leakage with a greater sensitivity by installing the CO_2 probes at a depth greater than 2 m, where the biogenic CO_2 production is reduced.

Keywords: carbon dioxide, CO_2 leakage, natural CO_2 dynamics, carbonate vadose zone, experimental site, gas monitoring

1. Introduction

Carbon capture and Storage (CCS) is being considered as a way of reducing the rate of increase of atmospheric CO_2 concentrations due to combustion of fossil fuels for energy production and other industrial processes (Reichle et al., 1999). Once injected into deep geologic formations such as depleted oil and gas reservoirs, deep coal seams, or brine formations saturated with groundwater, CO_2 will tend to rise upward by buoyant flow even under supercritical conditions unless trapped by low-permeability structures, by dissolution into groundwater, or by mineralogical reactions (Bachu et al., 1994).

One of the most important features in selection of a CO_2 storage site is the optimization of the confinement of the CO_2 (no natural open cracks, seal, wells in good conditions...) (e.g. Oldenburg et al., 2003). It has been proposed that a maximum of 0.01 % per year of CO_2 leakage would be considered as the maximum amount tolerated for a CO_2 sequestration site (White et al., 2003). Therefore there is a need to develop geochemical and geophysical methods to monitor the geological sequestration of CO_2 in order to detect leakages, to quantity their localization and the fluxes, and to propose solution to remedy to these problems.

Despite numerous secondary trapping processes, there is a risk that CO_2 will leak from the target storage formation and migrate upwards to where it can seep out of the ground (Oldenburg and Unger, 2003). During leakage and seepage, a fraction of the leaking CO_2 may dissolve in groundwater aquifers or in surface waters, thus impacting these natural resources. From the point of view of human, plants, soil microorganisms and environmental risks associated with exposure to CO_2 from leaking geologic carbon sequestration sites, advection and dispersion above the ground surface in the biosphere are the most significant ones, since this is where the key receptors are located. Yet the advection and dispersion processes occurring in the atmospheric surface layer (also referred to simply as the surface layer, and defined approximately as the bottom one-tenth of the atmospheric boundary layer), will be coupled to subsurface processes since (i) the subsurface is the source of the seeping CO_2, (ii) ambient air can flow into and out of the subsurface in response to atmospheric pressure changes, and (iii) CO_2 is a dense gas that will tend to migrate downwards and hug the ground relative to ambient air.

The work presented by Lewicki et al. (2007) showed the first results on an experimental investigation of the monitoring of a leakage of CO_2 below the water table and its monitoring up to the near surface. These works have been done in the framework of the project ZERT (Zero Emission Research and Technology) in USA in 2007 by the Berkeley National Laboratory. The injection of CO_2 has been performed in a horizontal well of 100 m in length and between

*Corresponding author

0.5 to 1 m below the water table with an amount of CO_2 at two injection rates respectively 0.1 and 0.3 t d-1 for the two experimentations. The CO_2 concentration peak at the surface was obtained after 1.5 to 2 days and the system reached equilibrium after 6 days. The signals of CO_2 detected at the ground surface indicate a fast upwelling of the CO_2 after the injection in the well, and then a slow decrease to go back to the reference state. This experimental work has been completed by a numerical study using the software TOUGH2/EOS7CA. This modelling is based on the following set of petrophysical properties: porosity, permeability, capillary pressure curve, the relative permeability function, and the molecular diffusivity of CO_2 in the environmental conditions of the subsurface. The results agree with the work made by Oldenburg and Unger (2003, 2004), Oldenburg and Lewicki (2006), Oldenburg (2006). The modelling is valid for a broad band of in situ saturations, without flow, and no meteoric water infiltration from the ground surface. This project has also demonstrated the difficulty in predicting the flux of CO_2 coming to the ground surface after the injection and how the injected CO_2 can be discriminated from the natural CO_2. So, the establishment of a baseline from the geochemical and geophysical monitoring of CO_2 natural dynamics is very important. One of the main challenges to address consists in the differentiation of low leakage rates from the natural temporal and spatial variations of background CO_2. Other works deal more with the buffering effect of the CO_2 in the vadose zone after an accidental leakage and its impact in the near-surface. This corresponds to the works reported by Oldenburg and Unger (2003, 2004), Oldenburg and Lewicki (2006), Oldenburg (2006), and Hepple and Benson (2005).

This paper gives the first part of work made on our CO_2-Vadose Project. The purpose of the CO_2-Vadose Project is to inject, under controlled conditions, a mixture of CO_2 and tracer compounds into a small underground cavity in a limestone quarry and to monitor its diffuse migration within the system. The study covers its migration in the vadose zone, tests near-surface detection techniques and finally determines the buffering capacity of the vadose zone.

This article describes the experimental site, the methods and tools used, the monitoring strategies designed from the preliminary numerical modelling and the characterization of the natural CO_2 dynamics in the vadose zone. This is the first in the series of articles that will describe in detail the different technical and scientific aspects during the course of the CO_2-Vadose Project.

2. Site description

The experimental site is located in a disused underground quarry in the Upper 1b Oligocene (Stampien) limestone at Gironde (France). The limestone formation is made of about 30 m of grainstone to wackestone facies (Table 1 and Figure 1) exploited on two levels (to 8 m and 16 m deep on average). The Upper 1b Oligocene limestone has been undergoing meteoric diagenesis since 32 Ma. The soils are calcaric Cambisols (IUSS Working Group WRB, 2007) with an average depth of 0.7 m lying on a slightly undulating altered surface of the Oligocene limestone. The water in the pores of the vadose zone comes only from the effective precipitation. Because of the flat topography, downward flows are vertical and are controlled by gravity. Other flows, such as streamflow, can be neglected. The downward percolation from the surface to the ground water level is mainly through the porous pillars in the workings. The porosity is only represented by a matrix pore network because fractures are plugged with impermeable red clays (Cerepi et al., 1998). The water table is about 21 m deep (Figure 1). The underground quarry is not in the zone of the phreatic fluctuation. Therefore the groundwater does not affect the near surface water content of the limestone. The unsaturated zone (Figure 1) comprises the agricultural soil and a part of the Oligocene limestone (about 21 meters). The Oligocene limestone (26 meters thick) lies on the green Sannoisian marls.

The selected cavity for the future CO_2 injection is established in an area of the quarry where no fractures or karstic conduits are apparent (Figure 2), so that only diffusive transport of CO_2 in the vadose zone can be assessed. The injection site has dimensions of roughly 2.0 × 2.4 × 1.9 m^3 (length X × width Y × height Z) (volume about 9 m^3). The cavity is overlain from the surface downwards by a 0.7 m thick soil, a 3.2 m thick limestone, a 2.5 m thick local lens of clay and then a 0.6 m thick limestone (Figure 1). Around the injection room, the cross-thickness of the walls varies from 1.3 to 9 m (Figure 3). Calcimetry measurements revealed that the limestone strata around the injection room have a $CaCO_3$ content of 98 ± 2 % (Table 1). Vertically above the injection room, the soil surface is nearly flat with a gentle down-slope toward the North, with vegetation composed of grass and lime trees.

3. Material and methods

3.1. Monitoring facilities

The vadose zone is characterized by its liquid phase, its gas phase, the petrophysical parameters of its solid phase and meteorological parameters that are vary in time and space. A sensor network was established to characterize the experimental site around a reference well and around the cavity for future injection of CO_2. The implementation strategy is based on the type of measured parameters and their spatial variability.These tools were used for the establishment of baselines, to understand CO_2 migration in the vadose zone during the future gas injection (Cohen et al., 2012) and for the monitoring of the helium test injection (Garcia et al., 2012).

3.1.1. Water monitoring

- Meteorological monitoring

Table 1: Petrographical and petrophysical characteristics of the Oligocene limestone : 7 samples around the injection room and 12 samples in the reference well. Legend of facies corresponds to G: grainstone; P: packstone; W: wackestone.

Location	Injection CO_2 cavity							Reference well
Sample	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	SESE
Depth (m NGF)	75.05	76.05	78.05	77.45	76.80	76.40	76.80	65.40
Facies	G	G	Gp	Gp	G	Gp	G	P
Total porosity Φ_{Hg} (%)	36.3	40.3	32.5	39.1	28.6	28.5	41.5	43.5
Macroporosity A, Φ_{MA} ($R_c > 7.5$ µm)	22.9	25.1	21.6	25.3	17.1	10.1	26.6	23.2
Macroporosity B, Φ_{MB} ($0.05 < R_c < 7.5$ µm)	10.0	12.0	7.2	10.0	8.5	14.5	10.7	18.4
Mesoporosity, Φ_{meso} ($0.002 < R_c < 0.05$ µm) 3.3	3.3	3.6	3.8	2.9	3.9	4.2	1.9	
Mean pore diameter (nm)	165	210	15	177	155	116	155	331
Specific surface area, A_{por} (m^2 g^{-1})	4.9	4.5	6.4	5.1	6.4	4.9	6.6	3.8
Absolute permeability, k (D)	7.3	4.3	7.4	7.3	6.9	7.9	6.2	11.8
Apparent density (g cm^{-3})	2.81	2.85	2.08	2.85	1.63	2.77	2.80	2.50
$CaCO_3$ (%)	98	100	100	96	97	99	96	
Brooks and Corey, λ								0.781
Brooks and Corey, Pd								0.080
Van Genuchten, n								1.458
Van Genuchten, α								0.458
Van Genuchten, m								0.314

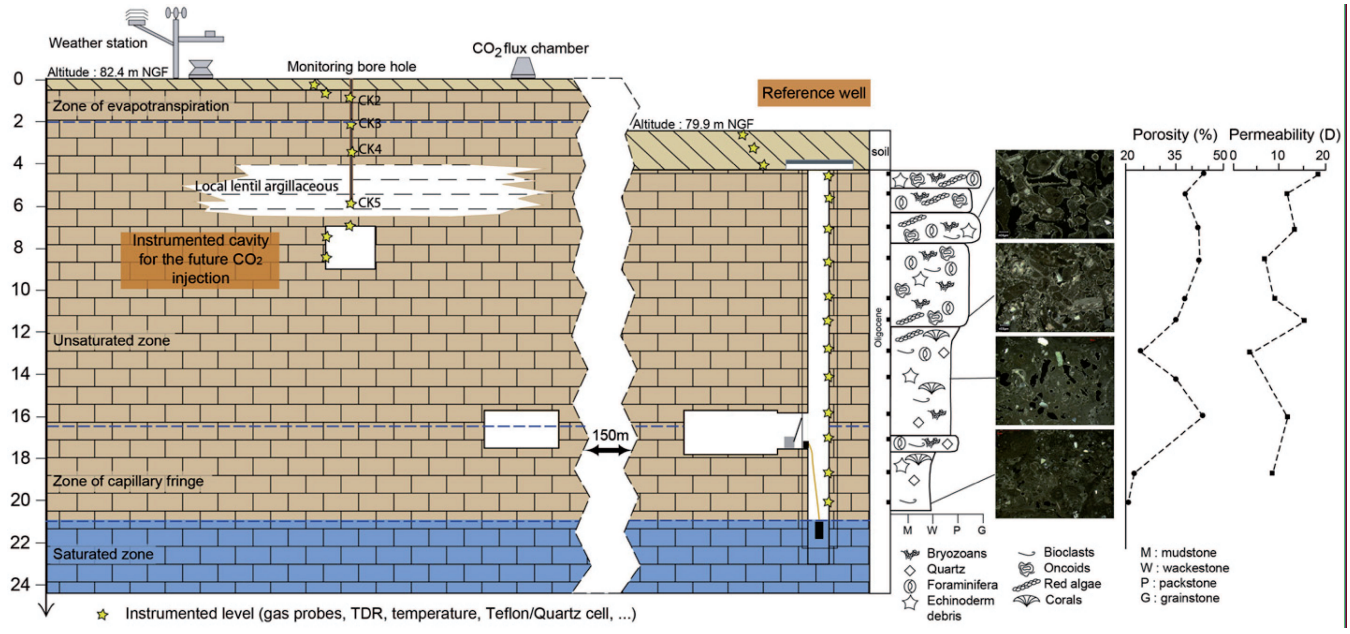

Figure 1: The underground quarry site: geometric context, geological features (petrographical and petrophysical characteristics) and hydrogeological conditions. The underground quarry has two levels of gallery, one at 8 m deep where is the instrumented cavity and the other one at 17 m in communication with the well. The porosity and permeability profiles are located on the reference well section.

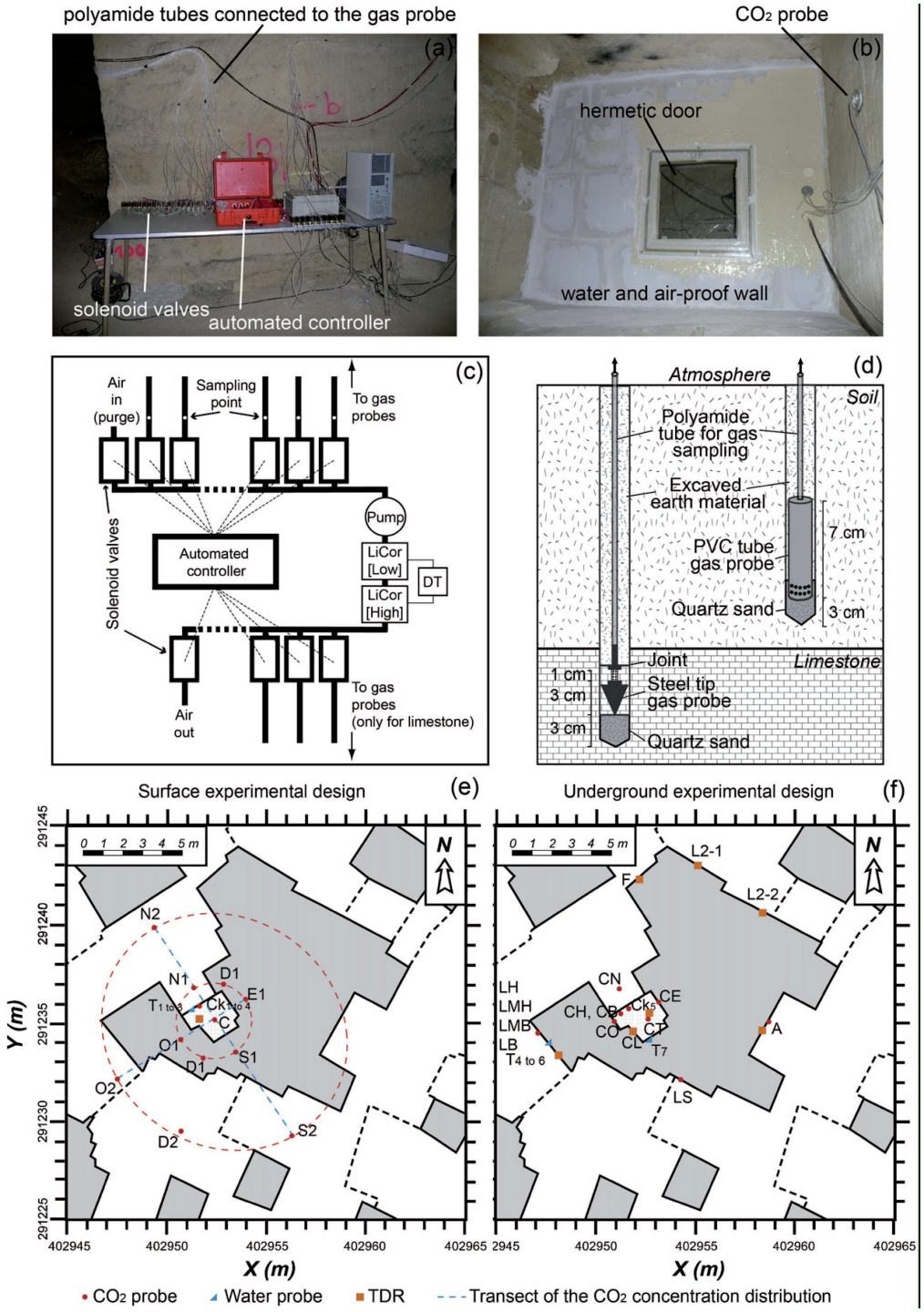

Figure 3: The monitoring devices: (a) Photography of the device for gas analysis. The automate manages the CO_2 measurements via solenoid valves; (b) Photography of the water and air-proof wall which closes the injection cavity; (c) Diagram of the gas analyzes; (d) Diagrams of the two types of gas probes installed at the site surface: steel tip gas probe for gas limestone samplings and PVC tube gas probe for the gas soil samplings; (e) Map of the injection zone (underground quarry view) and location of the surface monitoring facilities. Designations refer to surface location (s) global cardinal direction from the centre (C) of the injection room and sampling depths from the soil surface. On the surface position, each sensor position is 3 probes respectively about 0.10 m, 0.45 m and 1.2 m deep, excepted for Ck : 0.90 m, Ck2 : 1.2 m, Ck3 : 1.8 m, Ck4 : 3.55 m and Ck5 : 5.40 m (considered as an underground probe); (f) Map of the injection zone (underground quarry view) and location of the underground monitoring facilities. Designations refer to underground location (u) global cardinal direction from the centre (C) of the injection room and sampling depths from the soil surface.

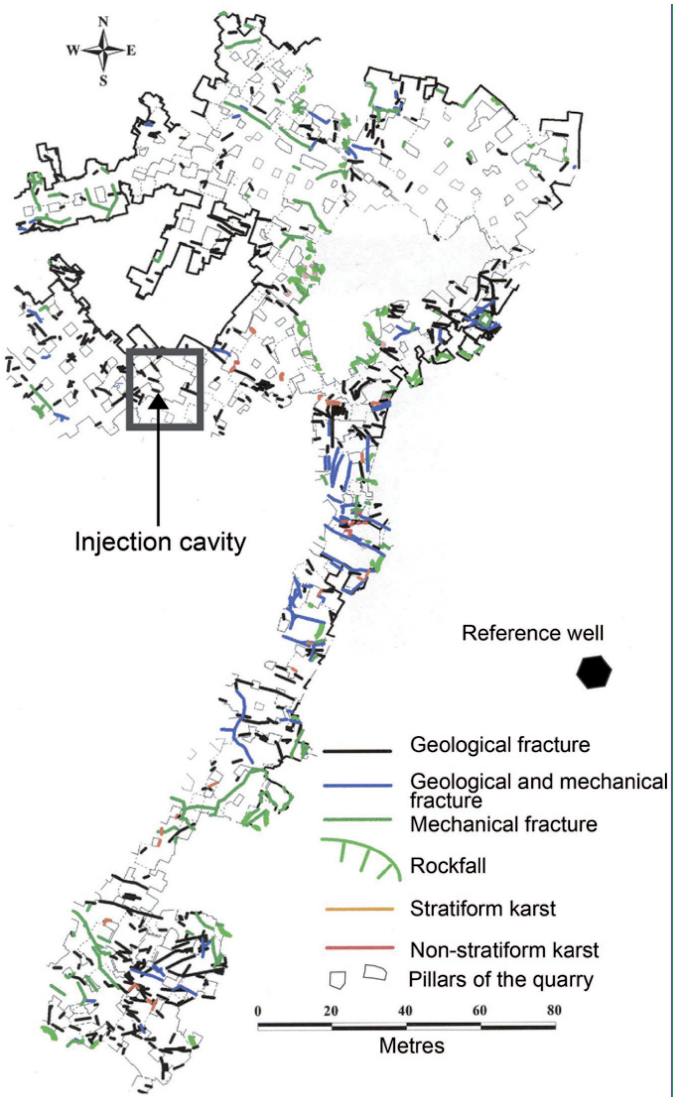

Figure 2: Map of the fractures and of the karsts observed in the underground quarry located on the right of the Dordogne River (Gironde, 33, France).

At the surface of the studied site, a weather station (MiniMet, Skye Instruments, UK) has been collecting meteorological data every 30 minutes since 2006, including precipitation (in mm), barometric pressure (in mbar), temperature (in °C), relative humidity (in %), wind speed (in m s^{-1}) and sunshine levels (in W m^{-2}). These data are useful first to quantify the micro-climatic parameters responsible for the variations of the CO_2 fluxes at the surface of the studied site, as pointed out by previous studies (e.g. Buckingham, 1904; Daly et al., 2008; Elberling, 2003; Elberling et al., 1998; Granieri et al., 2003; Hendry et al., 1999; Hinkle, 1994) and secondly to quantify changes in precipitation responsible for the variations in the degree of saturation of the limestone.

In the underground quarry, the temperature is monitored in the atmosphere in different places around the injection room and in the walls by the inclusion of temperature sensors in the TDRs.

- Pore water

To monitor the water content through time in the vadose zone, an array of Time-Domain Reflectometers (TDRs; TRIME®-PICO 64, IMKO, Germany) is installed. At the site surface, directly above the injection room, 2 TDRs continuously monitor water contents at 0.10 m depth and at 0.35 m depth just above the the limestone bedrock (Figure 3). Around the injection site in the quarry, 10 TDRs are deployed to monitor water contents of all its external faces, as well as on the top and on one of its internal faces (Figure 3). This array of TDRs gives an overall spatial distribution of the water content around the injection room every 30 minutes that may be responsible for gas transport perturbations within the investigated system (e.g. Amonette et al., 2010; Fang and Moncrieff, 1999; Lee, 1997; Oldenburg and Unger, 2004). The progression of the precipitation front can thus be monitored within the vadose zone.

Besides water contents, the chemistry of the vadose zone water is analyzed on a monthly basis, thanks to by sampling using a porous PTFE/silica suction lysimeter (PRENART SUPER QUARTZ, PRENART Equipment ApS, Denmark) (Figure 3). This solution collector combines the inert characteristics of PTFE, which prevents any external chemical contamination of the soil solution with the good hydrological conductivity of classic porous ceramics. This permits low detection levels in collected water samples, which are subsequently analysed for major cations and anions by ionic chromatography (DIONEX IC-25, DIONEX SA, France).

3.1.2. Gas monitoring

The placement of the sensors and the sampling schedule for our experimental site gas monitoring was based on preliminary dynamic numerical modelling of CO_2 in the vadose zone. The petrophysical properties of the limestone were measured on samples representative of the vertical

and lateral variability of the site in order to obtain the relevant parameters required for the preliminary numerical modelling. As pointed out by several studies (e.g. Fabriol et al., 2009; Holloway et al., 2007; Jones et al., 2009; Simone et al., 2009; White et al., 2003), the baseline gas concentrations and fluxes should be defined to assess their temporal and spatial variations prior to any CO_2 injection. This assessment brings elements allowing us (i) to understand the parameters responsible for their variability, (ii) to establish an appropriate composition for the mixture of CO_2 and associated inert tracer compounds to inject, and (iii) to subsequently differentiate small CO_2 fluxes of anthropogenic and natural origin.

The composition of the gas in the shallow subsurface (0 to 3 m) is determined by in-situ biological production and consumption of gas and by downward (air) and upward gas fluxes (e.g. Amundson et al, 1998; Evans et al., 2001). Accordingly, the gas composition is temporally, laterally and vertically highly heterogeneous in the shallow subsurface. The natural shallow subsurface gas composition and its variability are determined by the baseline measurements. The vertical gradient in the composition of the ascending gas within the shallow subsurface is proportional to the ascending gas flux, as predicted by Fick's law and Fickian diffusion (e.g. Evans et al., 2001). Therefore, the composition of the gas phase at three depths below the surface (around 0.10, 0.40 and 0.95 m depth) was chosen for each point, in order to calculate gas fluxes. Given the low yields of CO_2 expected at 0.50 m depth by the preliminary numerical modelling (0.6 % of ascending CO_2 at most), high sensitivity and accuracy instruments were chosen to measure CO_2 concentrations. Furthermore, noble gases would be incorporated in the injected CO_2 in order to have compounds easily distinguishable from the baseline in the migrating gas. Noble gases are analysed by mass spectrometry with a very high sensitivity and will therefore support and complement the fluxes determined by CO_2 measurements.

At the site surface, a 3-dimensional network of 33 gas probes was installed (Figure 3), centered above the injection cavity (noted as first letter C for centre) and optimised according to the modelling results. At each location, probes are buried at three depths, i.e. at the soil surface (noted as a second letter of the probe name s, about 0.10 m depth), at the contact with the limestone (noted c, about 0.40 m depth) and in the limestone (k, about 0.95 m depth). At the C location, another probe is buried deeper at 1.20 m depth. For the s and c depths, the gas probes consist of a PVC tube of 2.5 cm outer diameter and 7 cm length perforated 1 cm from the base (Figure 3). For the k depths, the gas probes consist of a steel tip (AMS gas vapour probe, AMS, Inc., USA), more appropriate for the penetration of the hard limestone, with perforations 1 cm above the tip (Figure 3). The gas probes connected to their sampling polyamide tubes (1.5 mm internal diameter) are placed in a hole dug either with a manual auger (for s and c depths) or with an electric drill (for k depths) filled at its bottom with about 3 cm of quartz sand for water drainage, then filled in again by the excavated earth material (Figure 3). All sampling tubes are connected to a controller that manages the CO_2 gas analyser measurements in the underground quarry.

Around the underground injection cavity site, 13 gas probes are installed in its internal or external walls (Figure 3). A hole of 4.8 cm in diameter and 45 cm depth was drilled in the wall. A rubber stopper was perforated allowing the insertion of two sampling polyamide tubes (1.5 mm internal diameter), which are connected to a U-shaped semi-permeable membrane (Accurel® PP V8/2 HF, Membrana GmbH). The semi-permeable membrane permits the rapid diffusion of gas but not of water. One tube is used for the gas sampling to the analyser and the other one for the re-injection of the analysed gas sample to avoid pressure disturbances around the sampling area.

The 33 surface points and the 13 underground quarry gas probes were connected to a set of solenoid valves, which allows for sequential analysis of the sampled gas as well as that of the underground atmosphere. The analysis of the underground air is carried out to detect its relationship to the evolution of the gas composition in the underground walls. The gas composition of these 46 samples was analyzed for CO_2 by an infrared gas analyzer (LI-820 CO_2 gas analyzer, LI-COR® Biosciences, USA) 3 times a day and for CO_2, CH_4, O_2 and N_2 by gas chromatography (Micro-GC CP-4900, Varian, Inc., USA) on a monthly basis.

In addition to gas probes, a non-steady-state flux chamber (LI-8100-103 Survey Chamber, LI-COR® Biosciences, USA) is also deployed at the site surface, close to the vertical of the injection cavity (Figure 1). The chamber is mounted on 20 cm collars that extended 7.5 cm into the soil. The infrared gas analyzer of the LI-8100 measures changes in CO_2 and H_2O concentrations in the soil chamber, at the same time as soil and atmosphere temperatures.

CO_2 measurements (with the LI-820 CO_2 gas analyser) were carried out every 30 minutes, synchronized with the TDRs, notably the one at the CS location, and with the weather station (see hereafter), the aim being to identify the parameters responsible for the fluctuations of CO_2 fluxes at the soil surface and to compare them with the CO_2 fluxes derived from CO_2 analyses through site surface gas probes.

3.2. Physical characterisation of porous media

Different porous media properties used in the three-dimensional (3D) model were first determined. Seven samples from different limestone facies around the injection room (close to the location of the monitoring facilities, Table 1) and twelve samples from limestone along a reference well (Figure 1) were subjected to petrophysical characterizations. They were assumed to be representative of the vertical and lateral limestone reservoir heterogeneity. We detail hereafter the different methods used to obtain the petrophysical parameters.

3.2.1. Absolute permeability (k)

The absolute or specific permeability k of a porous medium is the ability of a fully saturated rock to allow a fluid to flow through its pores. The permeability is traditionally defined by Darcys law. Usually, measurements of absolute permeability following Darcys law are one-dimensional. In this study, we measured the absolute permeability using the variable head air permeameter (model IFP 49).

3.2.2. Water permeability (k_w)

The water permeability k_w is obtained from the pressure drop ΔP versus Darcy velocity V_f curves for different samples. The volume flow rate Q_f is set by the syringe pump, and the Darcy velocity V_f is found from the ratio Q_f / A where A is the cross-sectional area. The pressure drop is measured and divided by the sample length l. The permeability is given by the ratio η / m, where m is the slope of the line fitted to the data and η is the water viscosity.

3.2.3. Porosity and pore structure measurements by Hg-injection

The mercury-injection technique constitutes a petrophysical tool for the 3D characterization of porous media. Porosimetry data are obtained using a Micromeritics Model 9420 Autopore III Instrument. The theoretical basis of the Hg-injection method is defined by Washburns law. By using a capillary model where the porous medium is assimilated to a bundle of cylindrical capillary tubes, the capillary pressure is:

$$P_c = 2\gamma \frac{|\cos\theta|}{R_c} \quad (1)$$

where P_c is the capillary pressure; R_c is the average pore-throat size (μm); θ is the angle between mercury meniscus and pore wall (for mercury $\theta = 140°$); γ is the interfacial tension (for mercury $\gamma = 0.480$ N m^{-1}). We measured the following petrophysical parameters: total Hg-porosity (Φ_{Hg}), macroporosity A (Φ_{MA} : $R_c \geq 7.5$ μm), macroporosity B(Φ_{MB} : $0.05 < R_c < 7.5$ μm), mesoporosity (Φ_{meso} : $0.002 < R_c \leq 0.05$ μm), capillary pressure curve versus saturation (P_c-S_w). From a one drainage imbibition cycle is also derived the residual Hg-saturation (trapped porosity) and Hg-ejection (free porosity). Hg-injection curves give us the pore structure measurements such as the distribution of the Hg-saturation versus the pore-throat size; the specific surface area deduced from V (Pc_{max}).

3.2.4. Capillary pressure versus water saturation (P_c=f(S_w))

The experimental setting is composed of a Mk2 "LLC" Modular Universal Stackable Pc&IR system developed to obtain capillary pressure curves. The apparatus contains multi-potential electrodes along the sample length, which allows us to identify the electrical behaviour heterogeneity of each sample. The sample plugs are 3.8 cm internal diameter varying in length from 3 to 8 cm. The desaturation technique using semi-permeable capillary diaphragms (ceramic membranes) was used. The main advantages of this method are the reduction of capillary end effects and the uniform saturation distribution along the core length. Core plugs were drilled in parallel with the orientation of the stratification. Then, the samples were oven dried for 48 hours at 50 °C. The dried samples were saturated with brine under 0.001 mbar vacuum for 24 hours. The capillary pressure was gradually increased up to atmospheric pressure. Then, the effective water porosity was obtained by the weight difference. Once the sample saturated at 100 %, it was assembled with the jacket and the electrode pins into the pressure tube (confining pressure 29.5 bar max). From capillary pressure versus water saturation curves, different parameters using two models are calculated (Brooks and Corey (1966) and Van Genuchten (1980)).

Petrophysical parameters obtained on the different samples are presented in Table 1. The derived values used in the model, as well as the values derived from preliminary monitoring or from the literature, are the followings: average absolute permeability measured k = 10 D (Table 1); average porosity measured $\Phi_{Hg} = 30$ % (Table 1); average irreducible water saturation measured $S_r = 25$ % (from P_c=f(S_w) curves); average tortuosity estimated $\tau = 2$; CO_2 molecular diffusivity at 15 °C = 1.3 m^2 d^{-1} (Robert, 1979-1980); CO_2 solubility = 0.00053 molar fraction (i.e. c.a. 1 litre of CO_2(g) per litre of water).

3.3. Model description

The distribution of the sensors has been given special attention. The first sensor network was established to characterize the behavior of the vadose zone around a reference well. A second sensor network is established to characterize a diffuse migration in the vadose zone around the future cavity injection of CO_2. The placement of the sensors was based on the type of measured parameters and their spatial variability. Preliminary numerical modelling with COORES^{TM} (CO_2 Reservoir Environmental Simulator) software was performed for a large area (circle about 15 meters in diameter) around the experimental injection cavity to define the optimal distribution of the sensors and of the optimal monitoring period and frequency. COORES^{TM} is a research code designed by IFP New energies to study CO_2 storage processes from the well to the basin scale (Le Gallo et al., 2006; Parra et al., 2007; Tillier et al., 2007; Trenty et al., 2006). The geometry model allows users to map the properties of media with a high precision. With a structured or unstructured grid, COORES^{TM} simulates multi-component three-phase and 3-D fluid flow in heterogeneous porous media. Molar conservation equations are solved with a fully-coupled system solved by a Newtonian approach. Permeability and capillarity pressure changes due to porosity variations are taken into account with different porosity-permeability and porosity-capillarity pressure laws such as

Kozeny-Carman, Labrid or Fair-Hatch laws (Le Gallo et al., 1998).

The chemical reactions that may occur between the carbonate minerals in the vadose zone and the migrating CO_2 have been voluntarily neglected, since the kinetics of reaction are too slow to induce significant changes in the timing and spatial distribution of the migration, especially at this preliminary stage.

More details and results on this preliminary numerical modelling are discussed in Garcia et al., 2012 and Cohen et al., 2012.

4. Results: characterization of natural CO_2 dynamics

4.1. Natural functioning of the vadose zone at the surface: temporal and spatial variations of the parameters

In the descriptions that follow, we will refer to "layer" for probes located at the same depths (s: 0.10 m; c: 0.40 m; k: 0.95 m and u: between 7 and 9 m depth) and "profile" for a group of probes located on the same vertical axis. Descriptive statistical analyses show that there are two types of dynamic CO_2 behaviour. The first group of probes (profiles C, D1, D2, N2, O1, O2) shows increased CO_2 concentrations between probes s layer and k layer throughout the year (Figure 4 and Table 2). These average concentrations of CO_2 in the k layer range between 7 658 ppm and 15 550 ppm. They are located at the alteration zone of the limestones. The second group (profiles S1, S2, E1, and N1) includes profiles of probes with variable behaviour (Figure 4 and Table 2). Thus, probes in the s and c layers show the maximum concentration of CO_2 throughout the year. The dispersion of CO_2 concentration values in the layer s is more important for the group 2 (about 9 000 ppm) than the group 1 (about 1 300 ppm). The dispersion of CO_2 concentration values is very significant for each layer and for each profile (see variance Table 2 and profiles in Figure 4). Both groups of probes show three annual cycles of their concentrations. Whatever the profiles or the layers, all probes vary in the same way and at the same time. Thus, the maximum concentrations were measured in April 2011, in September 2011 and February 2012. The minimum concentrations were observed in July 2011, November 2011 and March 2012. Figure 5 shows the CO_2 concentration profiles interpolated from the measurements made. These NE-SW oriented profiles show the increase spatially of the CO_2 concentration from the contact zone between the soil and weathered limestone.

Time series of temperature, relative soil water content, hourly cumulative precipitation, wind speed, and atmospheric pressure are presented in Figure 6. All these environmental parameters measured during the baseline on the surface (with the exception of cumulative precipitation) show diurnal variations, superimposed on both longer-term and shorter-term fluctuations. The relative soil water content shows a gradual long-term (multi-seasonal) decline following the many rain events in winter 2010 and in spring 2011. The heavy rain events are notably associated with a discernible increase in water content at the probe locations. Otherwise, the increases in water content at the surface layer in September 2011 are due to an automatic watering from June to September. The water content in the soil depends directly on the effective precipitation considered to be the source of the gravitational water in the macropores. There is a lag between the precipitation event and the increase in pore water content and an attenuation of the pore water signal with depth (Figure 6a) (Cerepi et al. 2009).

Atmospheric temperatures are more highly variable than soil temperatures (Figure 7). Daily maximum soil temperatures at 0.10 m depth occurred around eight in the evening and lagged behind maximum atmospheric temperatures by about 4 hours. Daily maximum soil temperatures at 0.40 m depth occurred around one in the morning and lagged behind maximum atmospheric temperatures by about 8 hours. As with the water content, there is a lag and an attenuation of the temperature signal as a function of the depth. Otherwise, Figure 7a, a daily correlation between the CO_2 fluxes and atmospheric temperature is observed.

The maxima of CO_2 concentration correspond to the maxima of water content (Figure 6). There does not seem to be any relationships between the daily averages of the CO_2 concentration at the 3 depths (0.10, 0.40 and 0.95 m) and the hourly averages of the CO_2 flux in this period. On the surface, the CO_2 flux is essentially positive from late March to late June. Then, negative flux measurements are much more frequent from the late June until late September. On a smaller time scale (Figure 7a) for the first period (March to June), the CO_2 flux, air temperature and the wind speed at all sites show synchronous daily fluctuations, with relatively high values observed during the daytime, in the early afternoon, and relatively low values at night between two and five o'clock in the morning. The atmospheric daily pressure varies inversely to the CO_2 with the maximum pressure values measured during the night-time between eleven in the evening and four o'clock in the morning and minimum pressure values measured during the daytime between one and three o'clock in the afternoon. Furthermore, for the period 14 April 2011 to 14 May 2011 Figure 7a shows a gradual reduction of CO_2 streams perfectly correlated to a gradual increase in pressure. When the pressure falls at other times as between 20 and 22 April 2011 or as between 5 and 7 April 2011, the daily variations are not observed but the wind speed and the CO_2 flux vary always in the same direction.

For the second period (June to September) (Figure 7b), the daily correlation between the CO_2 fluxes and the wind speed and the negative correlation with the pressure are much more rarely observed (a few days scattered throughout the month). Negatives CO_2 fluxes are very common, of larger amplitude and do not show any cyclicity. These negative flows do not seem related to either soil or air

Table 2: Descriptive statistical analyzes of CO2 concentration during the baseline for each group and each layer.

	Minimum concentration of CO_2		Maximum concentration of CO_2		Average concentration of CO_2		Variance		Standard deviation	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Group 1 of probes										
Level s	392	1 467	9 006	12 898	3 028	4 332	3 541 302	5 373 849	1 882	2 318
Level c	428	1 571	5 142	19 897	2 795	12 123	543 312	17 856 426	737	4 226
Level k	493	3 586	13 457	19 897	7 658	15 550	5 611 187	17 948 446	2 369	4 237
Group 2 of probes										
Level s	398	1 065	13 230	19 898	4 019	13 994	5 843 414	34 417 084	2 417	5 867
Level c	2 939	5 904	12 454	19 897	6 248	11 883	3 547 964	19 065 558	1 884	4 366
Level k	431	874	11 637	19 594	4 453	10 933	3 351 300	13 259 728	1 831	3 641
Underground probes										
Underground	338	396	523	764	455	523	991	2 716	31	52

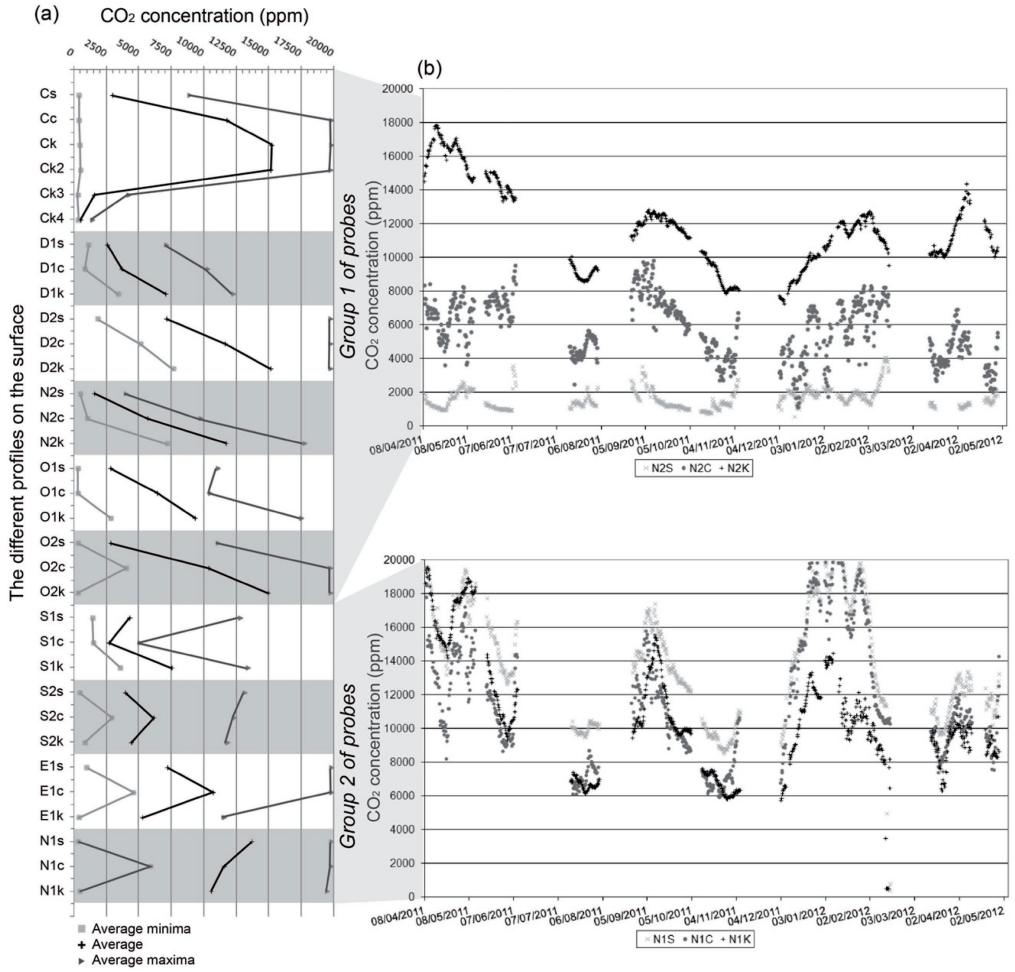

Figure 4: Temporal and spatial variations of CO_2 concentration (ppm) at the surface : (a) Average variations of CO_2 concentration according to the depth; (b)Time variation of hourly CO_2 concentration measured by an infrared gas analyzer (LI-820 CO_2 gas analyzer, LI-COR® Biosciences, USA). There is the two types of CO_2 dynamics depending on the profiles. The interruptions in chronic recording are caused by electrical technical problems.

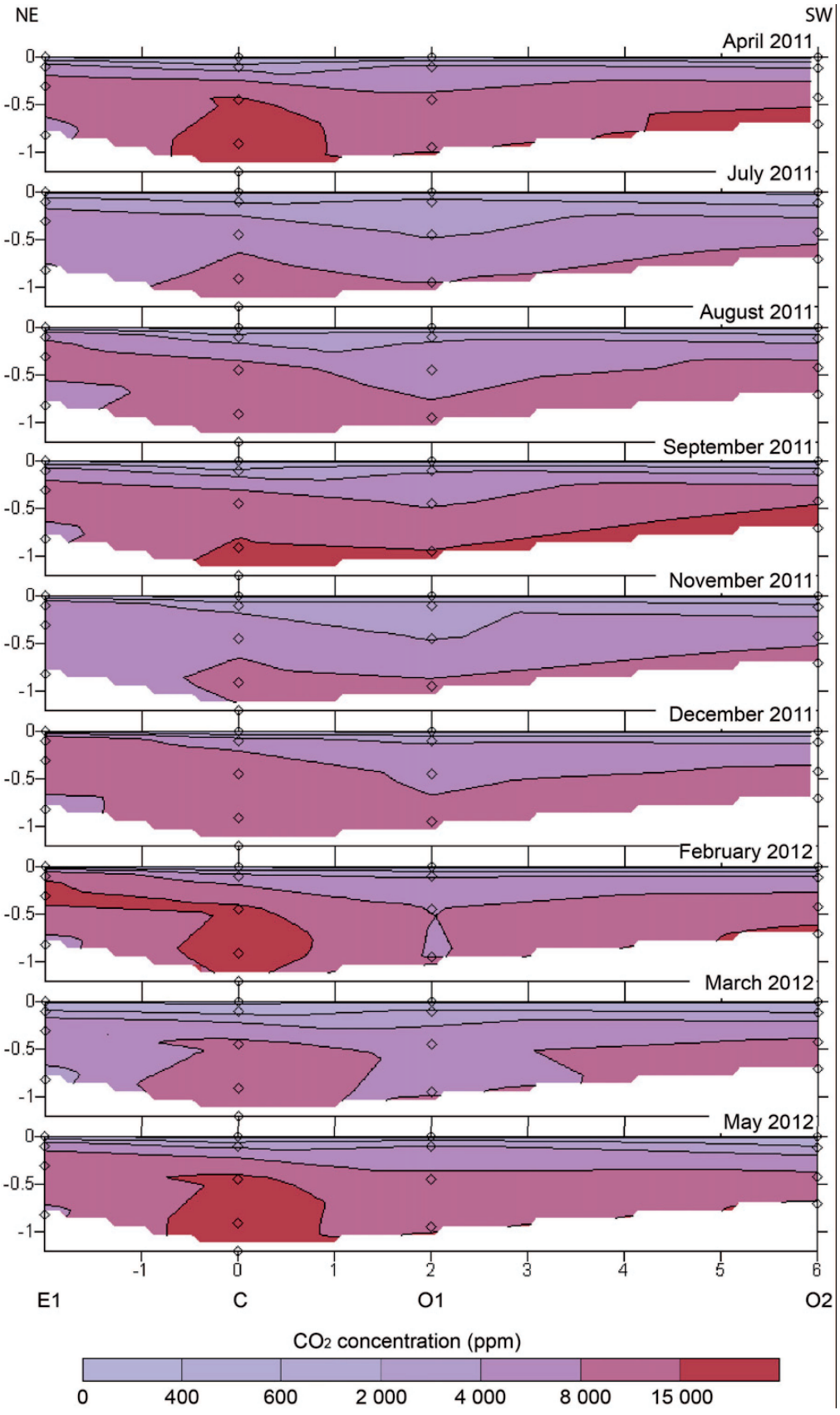

Figure 5: Evolution through time of the CO_2 concentration profiles interpolated based on measurements made. This profile is oriented NE-SW and crosses respectively E1, C, O1 and O2. The maximum concentrations are measured in April 2011, in September 2011 and in the end of February 2012.

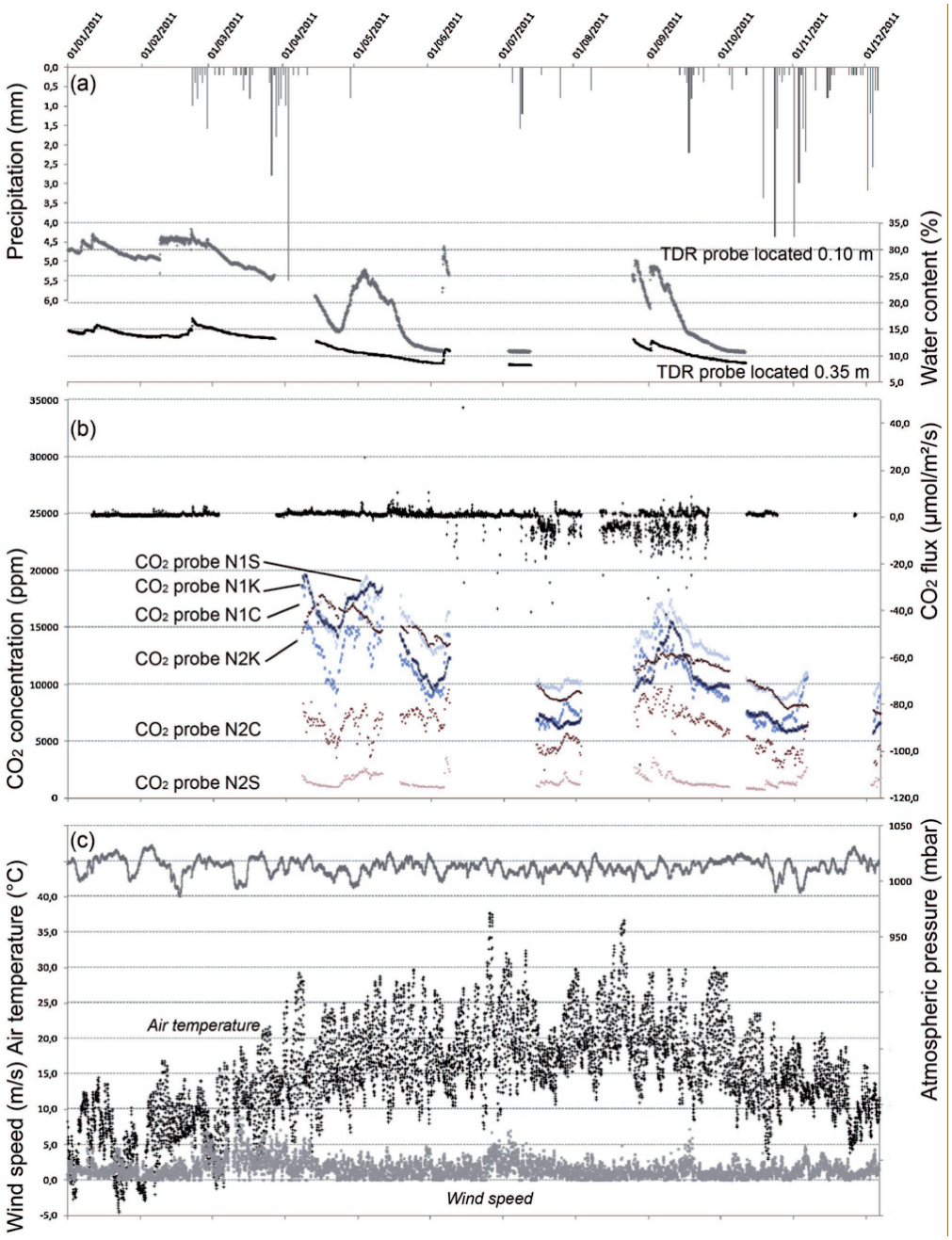

Figure 6: Time variation of natural parameters recorded on the surface between 1 January 2011 and 6 December 2011. From top to bottom: (a) hourly precipitation (mm) measured by the weather station (MiniMet, Skye Instruments, UK) and hourly water content measured by TDR probes (TRIME®-PICO 64, IMKO, Germany) monitored at respectively 0.10 and 0.35 m depth; (b) hourly CO_2 flux (µmol m^{-2} s^{-1}) measured by a flux chamber (LI-8100-103 Survey Chamber, LI-COR® Biosciences, USA) and daily CO_2 concentration (ppm) measured by an infrared gas analyzer (LI-820 CO_2 gas analyzer, LI-COR® Biosciences, USA). The daily CO_2 concentration is also shown at two sensor position representing the operation of the probes two groups. At each position, 3 probes are located respectively at 0.10, 0.40 and 0.95 m depth; (c) hourly air pressure (mbar), air temperature (C) and wind speed (m s-1) measured by the weather station (MiniMet, Skye Instruments, UK).

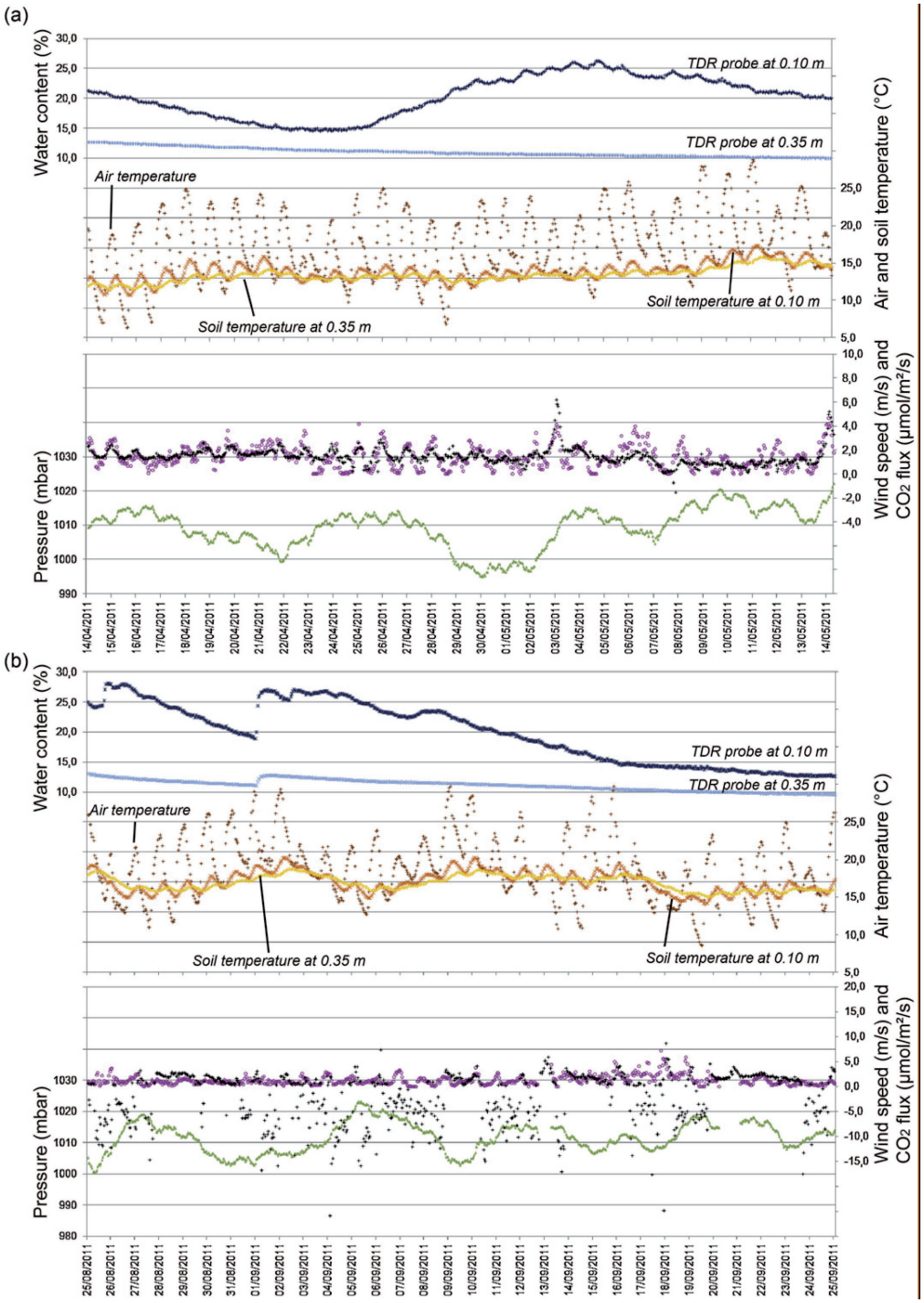

Figure 7: Zoom on time variation of natural parameters recorded on the surface (a) between 14 April and 14 May 2011 and (b) between 25 August and 25 September 2011.

temperature or temperature gradients between the atmosphere and soil. The variations of physical parameters do not explain these negative flows. The biological function at the surface between these two periods would be different. We can imagine an important consumption of CO_2 by photosynthesis to the soil surface (first 0-3 cm). Furthermore, as this period is during the main active period of plant growth and microbial activity, the consumption of CO_2 by photosynthesis competes with microbial respiration. It would be interesting to go more over and to see if there is any correlation with solar radiation which should impact on photosynthesis.

4.2. Natural functioning of the vadose zone around the injection cavity: temporal and spatial variations of the parameters

The temperature of the limestone is taken by the thermal sensors integrated with the TDR probes. The thermal signal recorded is characterised by an annual cycle with a period of a constant maximum temperature during winter (November, December and January) and with a period of a constant minimum temperature during summer and autumn (July, August, September, October and November). Between the maximum and minimum periods, the temperature changes are gradual. The thermal evolution of five probes is identical in time but shows different values (Table.4). There is an apparent 5-month time-lag between the surface atmospheric temperature and its manifestation at 7 to 9 meters depth. The TDR probes located around the injection cavity show no variation of the water content with time (Figure 8). This can be explained by the clay lens that covers the injection cavity. It can slow the water down transfer and damp the signal.

The minimum CO_2 concentrations measured around the cavity are very close to the atmospheric CO_2 content (Figure 9 and Table 3). The maximum values of the CO_2 concentrations measured are equivalent to less than twice the minimum values. The CO_2 averages vary between 455 ppm (probe A) to 523 ppm (probe LH). The range of the CO_2 concentrations is not large. Whatever the probes located in the limestone, their CO_2 concentrations vary in the same way and at the same time (Figure 9). The CO_2 concentrations of air in the quarry broadly follow the same variations as the limestone probes implanted but with lower concentrations (Figure 9). Changes in CO_2 concentrations do not appear to show any cyclicities over time. What are the natural parameters which can affect the CO_2 concentrations between 7 and 9 meters deep? There is no correlation between the CO_2 signal and temperature. Indeed, the temperature variations of limestone are very slow, of low amplitude and exhibit annual cyclicity (Figure 8). There is also no correlation between the CO_2 and the water content because the latter is constant. The atmospheric pressure and the CO_2 concentrations "appear to have a tendency" to be anti-correlated (Figure 8b). As the pressure increases, the CO_2 concentrations decrease with a phase shift and sometimes with very variable amplitudes. However, other phenomena could be causing changes in the CO_2 concentrations which could to be linked to biological or chemical processes (diffusion and reaction of CO_2 with the carbonate solid phase). This will be addressed in the discussion.

5. Discussion

The results of CO_2 concentration measurement in the vadose zone show high spatial and temporal variation.The presence of CO_2 gas in the unsaturated zone sometimes at concentrations up to 50 times greater than average atmospheric CO_2 (390 ppm) and the high fluxes of CO_2 indicate that CO_2 is being produced in the unsaturated zone. However, CO_2 concentrations are not distributed uniformly along the 21 meters of the unsaturated zone. It appears that the maximum concentrations are measured in the upper limestone about 0.90 m to about 1.2 m deep (e.g. see the profile of the probe C in the Figure 4a : Ck and Ck2 are respectively at these depths and Figure 10). From this area, a decrease is observed in the concentrations up to the surface, however, with average concentrations which remain high in CO_2 (2 500 ppm) (Figure 4 and 5). In the depth layers, a more important decrease is also observed: the concentration becomes 35 times smaller by 0.6 m (e.g. see the difference between Ck2 and Ck3 in the Figure 4a and Figure 10). What causes this? To answer this question, two aspects will be addressed in this discussion. What are the origins of the CO_2? Why the maxima CO_2 concentrations are at this depth? And why CO_2 concentration decrease rapidly with depth or to the surface?

As indicated by different results and relationships (positive or negative correlations) observed between CO_2 fluxes measurements and environmental parameters, we can show that dynamics of natural CO_2 in carbonate vadose zone is probably controlled by a range of factors such as : i) the origin of natural CO_2 (ecosystem respiration, dissolution-precipitation of the CO_2-H_2O-$CaCO_3$ system); ii) physical properties of carbonate vadose zone (e.g. water-air saturations, porosity, permeability); iii) variations in the wind speed and atmospheric pressure; iv) air and vadose zone temperature; v) the dominant transport mechanism of CO_2 in vadose zone, concentration gradient-driven (diffusive) versus pressure gradient-driven (advective).

i) The production of the soils CO_2 occurs primarily by the respiratory activity of plant roots and microorganisms surrounding the roots, and from heterotrophic microorganisms that metabolize plant litter and soil organic matter. The distribution of microorganisms is not uniform in the vadose zone, extending from the terrestrial surface to the groundwater table (Figure 10). Microbial biomass is generally highest in surface soils and declines rapidly with depth and often remain relatively constant (Holden and Fierer, 2005). But

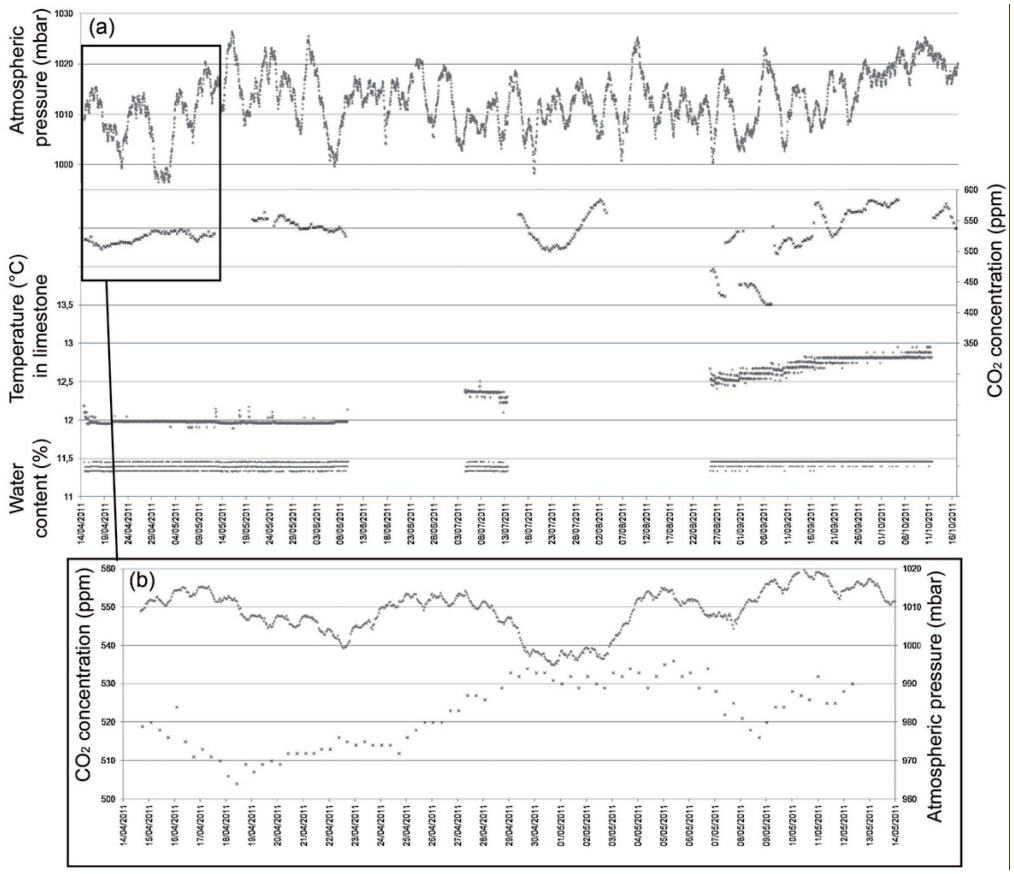

Figure 8: Time variation of natural parameters (atmospheric pressure, temperature in the limestone, water content, CO_2 concentration) recorded around the injection cavity (a) between 14 April 2011 and 16 October 2011 and (b) between 14 April and 14 May 2011. The probes located in LMH are taken as examples of the general behaviour of the whole of underground probes.

Table 3: Descriptive statistical analyzes of CO2 concentration during the baseline for the underground probes.

CO_2 concentration (ppm)	Quarry air	A	CT	CE	CO	LE	LH	LMH	LMB	LB
Minimum	289	338	360	359	371	342	358	369	377	396
Maximum	550	523	764	551	746	563	594	585	585	529
Average	444	455	500	482	508	464	523	521	517	469
Variance	1 677	2 443	1 738	1 607	1 383	2 716	1 821	1 593	1 538	991
Standard deviation	41	49	42	40	37	52	43	40	39	31

Table 4: Descriptive statistical analyzes of temperature during the baseline for the underground probes.

Temperature (°C)	Underground probes					Surface probes	
	A	F	LH	LMH	LMB	Cs	Cc
Minimum	10.79	11.71	11.55	11.89	11.68	−10.16	1.50
Maximum	12.03	12.84	12.91	13.04	12.74	20.38	18.82
Average	11.22	12.27	12.14	12.41	12.20	10.93	11.63
Variance	0.09	0.11	0.14	0.11	0.09	44.19	22.50
Standard deviation	0.30	0.33	0.38	0.34	0.30	6.65	4.74

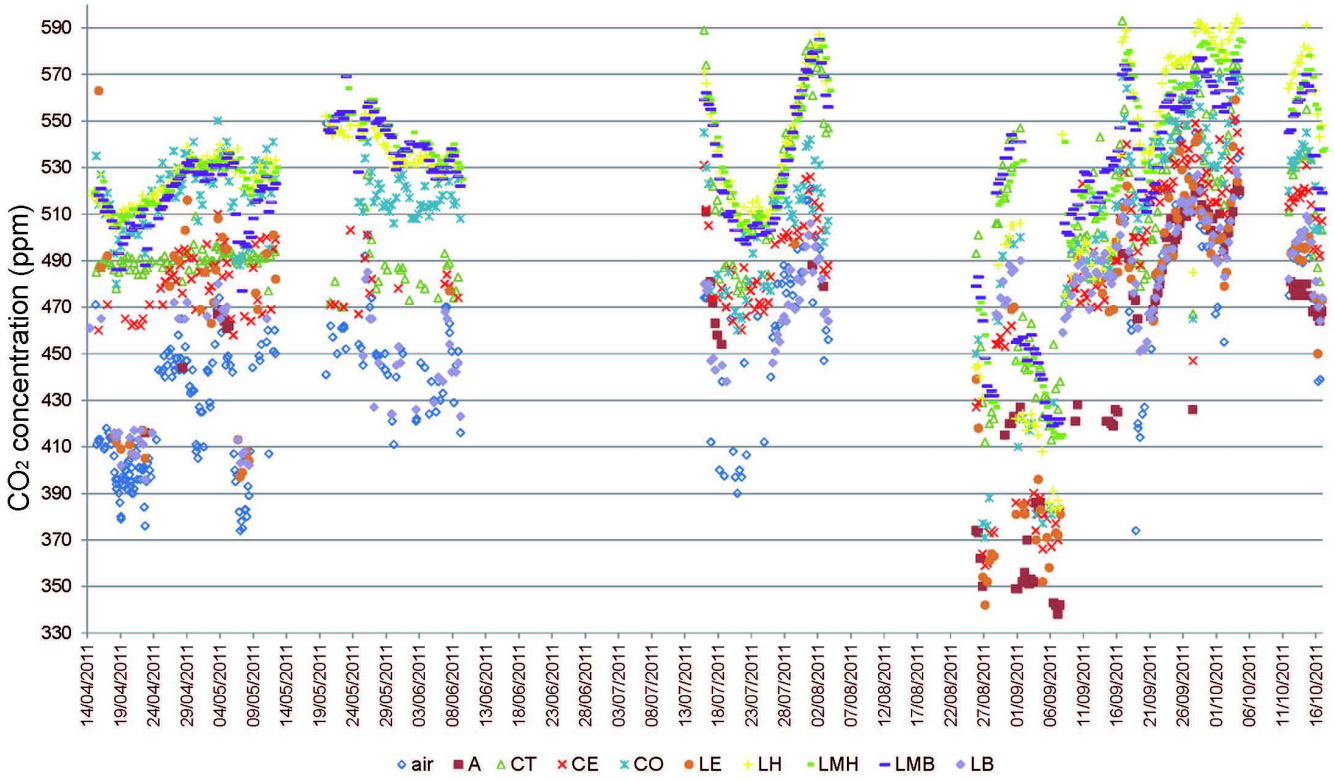

Figure 9: Evolution of the CO_2 concentration of the underground probes (see the position of the probes on the Figure 3(f)).

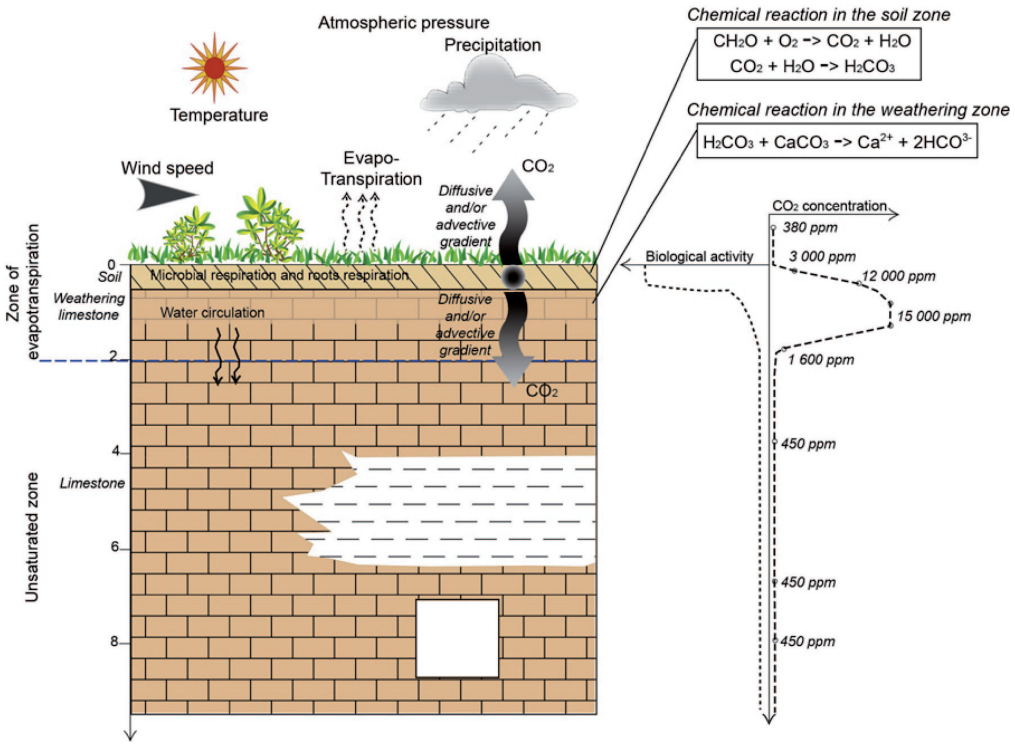

Figure 10: Conceptual representation of the CO_2 dynamics in the carbonate vadose zone. CO_2 sources and sinks are represented by exchange with the atmosphere (diffusive and advective gradients), production by decay of soil organic matter, photosynthetic uptake by plants, and production by root respiration and chemical reactions.

some research studies have shown an increasing trend in the capillary fringe (Konopka and Turco, 1991). The vadose zone is rich in biomass of many types but its nature may change with depth (Holden and Fierer, 2005). The depth dependent distributions of microbes in a profile may be related to changes in physicochemical properties (Blume et al., 2002) with depth. The factors affecting the microbial physiology, and hence the CO_2 production, in the vadose zone are similar to those affecting microbes everywhere : the availability of water, carbon, energy, thermal electron acceptors, and other nutrients and other environmental factors such as pH and temperature (Holden and Fierer, 2005). In our experimental site, CO_2 concentrations in the soil gas are heterogeneously distributed in the depth profile and in space (Figure 6 and 8). Moreover, two groups of probes with different dynamics are distinguished. The background CO_2 concentrations of our system are therefore related to the biological heterogeneity. Our temporal fluctuations of CO_2 concentration are related to physiological fluctuations in microbial biomass induced by external abiotic conditions (temperature, precipitation, ...) (Figure 6). Two of the key controls on respiration are temperature and water content (Rusell, 1988; Elbering, 2003). These parameters indicate an attenuation of the amplitude of their signal with depth. Another phenomenon linked to chemical reactions in the calco-carbonic system may also regulate the dynamics of CO_2 in the limestone-soil interface (Figure 10). The biological activity including CO_2 and organic acids production leads periodically to a consequent increase in the acidity of the water which can lead to the dissolution of the limestone. Chemically, it is the kinetics of the conversion of CO_2 to carbonic acid H_2CO_3 (Kern, 1960), which constitutes the aggressive agent in the process of $CaCO_3$ dissolution. This chemical weathering is a function of precipitation, temperature, vegetation and biological activity.

ii) Physical and biological parameters are interrelated and interact with one another and can play in different ways on the dynamics of the CO_2. The soil shows very different physical characteristics (porosity, permeability, water content) to the limestone. The physical break between these two environments leads to changes in water dynamics and the diffusion of gases. This could result in significant concentrations in the transition zone which is marked by the altered limestone. In fact, the increase in CO_2 concentration with depth results from ongoing, albeit low, rates of biotic CO_2 production and low rates of below ground diffusion. This phenomenon has been observed in other cases by Davidson and Trumbore, 1995; Richter and Markewitz, 1995. The diffusional constraints on CO_2 evolution in shallow (1 m depth) (Fang and Moncrieff, 1998) and deeper (to 8 m) (Davidson and Trumbore, 1995) profiles are demonstrated by a near linear relationship between CO_2 concentrations and soil depth.

iii) There are other factors that may affect the flow of CO_2 into the atmosphere. Thus, other studies have shown that there is a negative correlation between atmospheric pressure and the flow of CO_2 and a negative correlation between wind speed and CO_2 fluxes (Lewicki et al., 2010). The comparison between the measure of our CO_2 fluxes and abiotic parameters showed no clear correlation (Figure 7). It therefore appears that the complexity of the dynamics of CO_2 fluxes at the surface are due to the interaction of abiotic and biotic parameters that do not always work together and in the same direction.

iv) Soil temperature is a strong driver of ecosystem respiration on diurnal timescales (e.g., Rusell, 1988; Elbering, 2003 and Smith et al. 2003). When the source of soil CO_2 is derived in large part from respiration, positive correlation would be expected between soil CO_2 concentration and temperature (Lewicki et al., 2010). However, conversely, the highly variable and often negative correlation between soil CO_2 concentration and temperature will show that there is cross-correlation between environmental parameters. CO_2 concentration can also depend on a number of factors, such as wind speed and direction, soil physical properties, and surface roughness (Lewicki et al., 2010).

v) The distribution of the CO_2 in our system may also be explained by the CO_2 flux in the atmosphere. Two major processes determine the CO_2 efflux from the soil : the production of CO_2 in the soil, and its transport within the soil and transfer across the soil surface to the atmosphere. Soil CO_2 fluxes to the atmosphere are the result of complex physical and biological processes that depend on soil properties, vegetation and microbial characteristics, and climatic conditions (Brady and Weil, 2002; Glinski and Stepniewski, 1985). Numerous and complex interconnections between the physical and biological processes occur in the soil during and after rainfall events. During the precipitation, water infiltration displaces an equivalent volume of air thereby enhancing air-phase CO_2 fluxes (Glinski and Stepniewski, 1985). However, rainfall also reduces CO_2 fluxes because of the reduction in gas-phase soil CO_2 diffusivity. In fact, the increase in soil water content following rainfall events significantly reduces diffusivity thus favoring the build-up of higher CO_2 concentration levels (Chen et al., 2005; Glinski and Stepniewski, 1985; Jassal et al., 2005) even if the CO_2 production remains unaltered. In addition to these physical effects, increased soil moisture levels can enhance microbial activity (Austin et al., 2004; Huxman et al., 2004; Ogle and Reynolds, 2004) by two mechanisms. The first is through the mineralization of non biomass soil organic carbon, which becomes readily accessible to microbial attack following soil aggregate disruption caused by wetting events (Adu et Oades, 1974; Denef et al.,

2001; Sorensen, 1974), and the second is through the mineralization of microbial carbon itself (Fierer and Schimel, 2003; Kieft et al. 1987). The type of mechanisms dominating dynamics of CO_2 pulses appears to depend on the ecosystem type (Huxman et al., 2004; Van Gestel et al., 1993). Moreover, both the amount and timing of the precipitation have an appreciable impact on the microbial response to re-wetting, and therefore on CO_2 pulses. This sensitivity may reflect the rate of adjustment of the microbial biomass to rehydration and the duration of water stress conditions (Borken et al., 1999, 2003, 2006; Clein and Schimel, 1994; Fierer and Schimel, 2002, 2003; Fierer et al., 2003). Despite the complexity of soil CO_2 dynamics, the subsurface CO_2 concentration is typically modelled in time and space in a simplified way using diffusive transport and production terms, described by empirically based functions for both an autotrophic and heterotrophic respiration (Cook et al., 1998; Drewitt et al., 2005; Fang and Moncrieff, 1999; Hashimoto and Komatsu, 2006; Pimpanen et al, 2003; Simunek and Suarez, 1993; Daly et al. 2008).

One point remains to be addressed: how to explain the average concentrations between 450 and 500 ppm in the unsaturated zone between 7 and 9 m? CO_2 can migrate from the sites of production (soil) to the depth (1) by diffusion through air-filled pores or (2) by a piston effect of the rainfall which drives the air-filled pores or (3) by gravity transport dissolved in the liquid phase. This third mode of transport to participate in the increase in CO_2 would necessitate a rapid migration to the depth of water heavily loaded with CO_2 so they do not have time to rebalance with the air filled pores or react with the limestone. Cerepi (2004) showed that the water transfer in the same type of limestone takes about 4 months. So this type of transport may be trivial.

6. Conclusion and recommendations

In summary, the source of CO_2 from biological activity is variable in time and space. The CO_2 moves from the soil to the atmosphere primarily by diffusion through air-filled pores but it can also be driven by local changes in pressure due to the wind or volumetric displacement by rain or atmospheric pressure. The air-filled porosity of the soil varies with moisture content, so these characteristics can have a significant effect on the CO_2 movement in the soil. At greater depth, the biological activity is reduced. The CO_2 moves from the soil to the depth by diffusion through air-filled pores and piston effect (effect of positive or negative pressure is practiced on the air in the matrix porosity). Our study shows that there are a lot of parameters (atmospheric pressure, wind speed, water content in the soil and in the limestone, temperature) responsible for changes in CO_2 concentrations to measure in order to understand the dynamics of natural CO_2. Within the framework of storage site monitoring, it is essential to differentiate between natural variation of CO_2 and leakage. Most of these parameters have a daily cyclicity. It therefore appears necessary to have a frequency of these measures of at least 4 and 6 per day. In addition, the vadose zone natural dynamics have been used to calibrate the leakage that we simulated from an injection cavity between 7 and 9 m depth (Cohen et al., 2012).

Soil is the primary source of CO_2 in the natural environment. This study and others (e.g. Klusman, 2005; Romanak et al., 2012,) shows that it should be possible to detect a leakage with a greater sensitivity by installing the CO_2 probes at a depth greater than 2 m, where the biogenic CO_2 has little influence on the environment. At this depth, a leak can be detected from variations of (as little as) 100 ppm in CO_2 concentrations. In the case of a CO_2 monitoring at the surface, our results suggest that there must be variations in concentration between 1 000 and 5 000 ppm before being sure there is a leakage.

Acknowledgments

This research was conducted within the CO_2-Vadose Project and we thank the entire CO_2-Vadose team. This project is funded by ADEME and the Région Aquitaine, France. The authors are grateful to the IFPEN and research unit EA 4592 "Géoressources et Environnement"-ENSEGID, University of Bordeaux for creating a supportive and exciting research environment. The authors thank the two reviewers for their useful comments.

Bibliography

Adu, J.K., Oades, J.M.,1974 . Physical factors influencing decomposition of organic materials in soil aggregates. Soil Biol. Biochem. 10, 109115.

Amundson, R., Stern, L., Baisden, T., Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO_2. Geoderma 82, 83114.

Amonette, J.E., Barr, J.L., Dobeck, L.M., Gullickson, K., Walsh, S.J., 2010. Spatiotemporal changes in CO_2 emissions during the second ZERT injection, August-September 2008. Environ. Earth Sci., 60, 263-272.

Austin, A.T., Yahdjian, L., Stark, J.M., Belnap, J., Porporato, A., Norton, U., Ravetta, D.A., Schaeffer, S.M., 2004. Water pulses and biogeochemical cycles in arid and semiarid ecosystems. Oecologia 141, 22135.

Bachu, S., Gunter, W.D., Perkins, E.H., 1994. Aquifer disposal of CO_2 Hydrodynamic and mineral trapping. Energy Convers. Manage. 35, 269-279.

Blume, E., Bischoff, M., Reichert, J.M., Moorman, T., Konopka, A., Turco, R.F., 2002. Surface and subsurface microbial biomass, community structure and metabolic activity as a function of soil depth and season. Appl. Soil Ecol. 20, 171181.

Brady, N.C., Weil, R.R., 2002. The nature and properties of soils. Upper Saddle River (NJ): Prentice Hall.

Borken, W., Xu, Y-J., Brumme, R., Lamersdorf, N., 1999. A climate change scenario for carbon dioxide and dissolved organic carbon fluxes from a temperate forest soil: drought and rewetting effects. Soil Sci. Soc. Am. J. 63, 18481855.

Borken, W., Davidson, E.A., Savage, K., Gaudinski, J., Trumbore, S.E., 2003. Drying and wetting effects on carbon dioxide release from organic horizons. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 18881896.

Borken, W., Savage, K., Davidson, E.A., Trumbore, S.E., 2006. Effects of experimental drought on soil respiration and radiocarbon efflux from a temperate forest soil. Global Change Biol. 12, 177193.

Brooks, R.H., Corey, A.T., 1966. Properties of porous media affecting fluid flow. Journal of the Irrigation and Drainage Division 6, 61-88.

Buckingham, E., 1904. Contributions to our knowledge of the aeration of soils. U.S. Department of Agriculture, Bureau of Soils Bulletin 25, 5-52.

Cerepi, A., Humbert, L. Burlot, R., Pouchan, P., 1998. Dtermination de la teneur en eau d'un milieu poreux non satur en utilisant Time Domain Reflectometry. Bull. Eng. Geol. Env. 57, 69-78.

Cerepi, A., 2004. High characterization of vadose zone dynamics in limestone underground quarries by Times Domain reflectometry. Pure and Applied Geophysics 161, 365-384.

Cerepi, A., Loisy, C., Burlot, R., 2009. Monitoring of water and heat transfer in the vadose zone of a carbonate formation: an example of an underground quarry in Gironde, France. C. R. Geosciences 341, 473-485.

Chen, D., Molina, A.E., Clapp, C.E., Venterea, R.T., Palazzo, A.J., 2005. Corn root influence on automated measurement of soil carbon dioxide concentrations. Soil Sci. 170,779787.

Clein, J.S., Schimel, J.P., 1994. Reduction in microbial activity in birch litter due to drying and rewetting events. Soil Biol. Biochem. 26,403406.

Cook, F.J., Thomas, S.M., Kelliher, F.M., Whitehead, D., 1998. A model of one-dimensional steady-state carbon dioxide diffusion from soil. Ecol. Model. 109, 155164.

Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B., (2012). The CO_2-Vadose project : Experimental study and modelling of CO_2 induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. Submitted in International Journal of Greenhouse Gas Control.

Daly, E., Oishi, A.C., Porporato, A., Katul, G.G., 2008. A stochastic model for daily subsurface CO_2 concentration and related soil respiration. Advances in Water ressources 31, 987-994.

Davidson, E.A., Trumbore, S.E., 1995. Gas diffusivity and production of CO_2 in deep soils of the eastern Amazon. Tellus, Ser. B: Chem. Phys. Meteorol. 47, 550565.

Denef, K., Six, J., Bossuyt, H., Frey, S.D., Elliott, E.T., Merckx, R., Paustian, K., 2001. Influence of dry wet cycles on the interrelationship between aggregate, particulate organic matter, and microbial community dynamics. Soil Biol. Biochem. 33, 15991611.

Drewitt, G.B., Black, T.A., Jassal, R.S., 2005. Using measurements of soil CO_2 efflux and concentrations to infer the depth distribution of CO_2 production in a forest soil. Can. J. Soil Sci. 85,213221.

Elberling, B., Larsen, F., Christensen, S., Postma, D., 1998. Gas transport in a confined unsaturated zone during atmospheric pressure cycles. Water Resources Research 34(11), 2855-2862.

Elberling, B., 2003. Seasonal trends of soil CO_2 dynamics in a soil subject to freezing. Journal of Hydrology 276(1-4), 159-175.

Evans, W.C., Sorey, M.L. Kennedy, B.M., Stonestrom, D.A., Rogie, J.D., Shuster, D.L., 2001. High CO_2 emissions through porous media: transport mechanisms and implications for flux measurement and fractionation. Chemical Geology. 177, 15-29.

Fabriol, H., Becquey, M., Huguet, F., Lescanne, M., Pironon, J., Pokryzska, Z., Vu-Hoang D., 2009. Results of investigations to design a monitoring program for a CO_2 storage project in the Paris Basin (France). Energy Procedia. 1(1), 2285-2291.

Fang, C., Moncrieff, J.B., 1998. Simple and fast technique to measure CO_2 profiles in soil. Soil Biol. Biochem. 30, 21072112.

Fang, C., Moncrieff, J.B., 1999. A model for soil CO_2 production and transport. 1: Model development. Agr. Forest Meteorol. 95, 225236

Fierer, N., Schimel, J.P., 2002. Effects of drying-rewetting frequency on soil carbon and nitrogen transformations. Soil Biol. Biochem. 34, 777787.

Fierer, N., Schimel, J.P., 2003. A proposed mechanism for the pulse in carbon dioxide production commonly observed following rapid rewetting dry soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 798805.

Fierer, N., Schimel, J.P., Holden, P., 2003. Variations in microbial community composition through two soil depth profiles. Soil Biol. Biochem. 35, 167176.

Garcia, B., Delaplace, P., Rouchon, V., Magnier, C., Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Cerepi, A., (2012). The CO_2-Vadose Project: Numerical modeling to perform a geochemical monitoring methodology in the vadose zone. Submitted in International Journal of Greenhouse Gas Control.

Glinski, J., Stepniewski, W., 1985. Soil aeration and its role for plants. Boca Raton (FL): CRC Press.

Granieri, D., Chiodini, G., Marzocchi, W., Avino, R., 2003. Continuous monitoring of CO_2 soil diffuse degassing at Phlegraean Fields (Italy): influence of environmental and volcanic parameters. Earth and Planetary Science Letters 212(1-2), 167-179.

Hashimoto, S., Komatsu, H., 2006. Relationships between soil CO_2 concentration and CO_2 production, tem-

perature, water content, and gas diffusivity: implications for field studies through sensitivity analyses. J. For. Res. 11, 4150.

Hendry, M.J., Mendoza, C.A., Kirkland, R.A., Lawrence, J.R., 1999. Quantification of transient CO_2 production in a sandy unsaturated zone. Water Resources Research 35(7), 2189-2198.

Hepple, R. P., Benson, S.M., 2005. Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. Environmental Geology 47, 576-585.

Hinkle, M.E., 1994. Environmental conditions affecting concentrations of He, CO_2, O2 and N2 in soil gases. Applied Geochemistry 9, 53-63.

Holden, P. A. and Fierer, N., 2005. Microbial, processes in the vadose zone. Vadose Zone Journal 4, 1-21.

Holloway, S., Pearce, J.M., Hards, V.L., Ohsumi, T., Gale, J., 2007. Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. Energy 32(7), 1194-1201.

Huxman, T.E., Snyder, K.A., Tissue, D., Leffler, A.J., Ogle, K., Pockman, W.T., Sandquist, D.R., Potts, D.L., Schwinning, S., 2004. Precipitation pulses and carbon fluxes in semiarid and arid ecosystems. Oecologia 141(2), 254268.

Jassal, R., Black, A., Novack, M., Morgenstern, K., Nesic, Z., Gaumont-Guay, D., 2005. Relationship between soil CO_2 concentrations and forest-floor CO_2 effluxes. Agric. Forest Meteorol. 130, 17692.

Jones, D.G., Barlow, T., Beaubien, S.E., Ciotoli, G., Lister, T.R., Lombardi, S., May, F., Mller, I., Pearce, J.M., Shaw, R.A., 2009. New and established techniques for surface gas monitoring at onshore CO_2 storage sites. Energy Procedia 1(1), 2127-2134.

Kieft, T.L., Soroker, E., Firestone, M.K., 1987. Microbial biomass response to a rapid increase in water potential when dry soil is wetted. Soil Biol. Biochem. 19, 11926.

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. 89, 8, 9811003.

Konopka, A., Turco, R., 1991. Biodegradation of organic compounds in vadose zone and aquifer sediments. Appl. Environ. Microbiol. 57, 22602268. Lee, R.W., 1997. Effects of carbon dioxide variations in the unsaturated zone on water chemistry in a glacial-outwash aquifer. Applied Geochemistry 12(4), 347-366.

Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E., 1998. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. Journal of Hydrology 209(1-4), 366-388.

Le Gallo, Y., Trenty, L., Michel, A., Vidal-Gilbert, S., Parra, T., Jeannin, L., 2006. Long-term flow simulation of CO_2 storage in saline aquifer. Proceedings of the 8th Conference on Greenhouse Gas Technologies, IEA, Trondheim, Norway, 19-23 June 2006.

Lewicki, J.L., Oldenburg, C. M., Dobeck, L., Spangler L., 2007. Surface CO_2 leakage during two shallow subsurface CO_2 releases. Geophysical Research Letters 34, L24402.

Lewicki, J.L., Hilley, G. E., Dobeck, L., Spangler L., 2010. Dynamics of CO_2 fluxes and concentrations during a shallow subsurface CO_2 release. Environ. Earth Sci. 60, 285-297.

Ogle, K., Reynolds, J.F., 2004. Plant responses to precipitation in desert ecosystems: Integrating functional types, pulses, thresholds, and delays. Oecologia 141, 282294.

Oldenburg, C.M., Unger, A.J.A., 2003. On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites: unsaturated zone attenuation. Vadose Zone Journal 2, 287-296.

Oldenburg, C.M., Unger, A.J.A., 2004. Coupled vadose zone and atmospheric surface-layer transport of carbon dioxide from geologic carbon sequestration sites. Vadose Zone Journal 3, 848-847.

Oldenburg, C.M., Lewicki, J.L., Hepple, R.P., 2003. Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-54089

Oldenburg, C.M. , Lewicki, J.L., 2006. On leakage and seepage of CO_2 from geologic storage sites into surface water, Environmental Geology 50(5), 691-705.

Parra, T., Kohler, E., Michel, A., Moutte, J., 2007. Clayey cap-rock behavior in H_2O-CO_2 media at low pressure and temperature conditions: a numerical approach. CMS 2007 (poster).

Pumpanen, J., Ilvesniemi, H., Hari, P., 2003. A process-based model for predicting soil carbon dioxide efflux and concentration. Soil Sci. Soc. Am. J. 67, 402413.

Van Genuchten, M. T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal 44, 892898.

Reichle, D. et al., 1999. Carbon sequestration research and development DOE/SC/FE-1. USDOE, Washington, DC.

Richter, D.D., Markewitz, D., 1995. How deep is soil? Bi. Science 45, 600609.

Robert, C.W., 1979-1980. Handbook of chemistry and physics, 60th Edition, Boca rattan, Florida CRC Press 1979.

Romanak, K.D., Bennett, P.C., Yang, C., Hovorka, S. D., 2012. Process-based approach to CO_2 leakage detection by vadose zone gas monitoring at geologic CO_2 storage sites. Geophys. Res. Lett. 39, L15405, doi:10.1029/2012GL052426.

Russell, E. J., 1988. Russells Soil Conditions and Plant Growth, 11th ed., edited by A. Wild, 991 pp., John Wiley, New York.

Simone, A., Mackie, E., Jenvey, N., 2009. CO_2 geological storage field development-Application of baseline, monitoring and verification technology. Energy Procedia 1(1), 2219-2226.

Simunek, J., Suarez, D.L., 1993. Modeling of carbon dioxide transport and production in soil. I. Model development. Water Res. Res. 29, 487497

Smith, K.A., Ball, T., Conen, F., Dobbie, K.E., Massheder, J., Rey, A., 2003. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. Eur J. Soil. Sci. 54,779791.

Sorensen, L.H., 1974. Rate of decomposition of organic matter n soil as influenced by repeated air dryingrewetting and repeated additions of organic material. Soil Biol. Biochem. 6, 28792.

Tillier, E., Michel, A., Trenty, L., 2007. Coupling a multiphase flow model and a reactive transport model for CO_2 storage modelling. International Conference on Computational Methods for coupled problems in science and engineering, Santa Eulalia, Ibiza, Spain, 2007.

Trenty, L., Michel, A., Tillier, E., Le Gallo, Y., 2006. A sequential splitting strategy for CO_2 storage modelling. Proceedings of 10th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery, EAGE, Amsterdam, the Netherlands, September 2006.

Van Gestel, M., Merckx, R., Vlassak, K., 1993. Microbial biomass and activity in soils with fluctuating water contents. Geoderma 56, 617626.

White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S., Pennline, H.W., 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 53, 645-715.

Annexe C

The CO_2-Vadose Project: Numerical modelling to perform a geochemical monitoring methodology and baseline performance assessment for various geochemical variables (gas flux, gas composition, stable isotopes and noble gases) in the carbonate vadose zone

Bruno Garcia[a,*], Philippe Delaplace[a], Virgile Rouchon[a], Caroline Magnier[a], Corinne Loisy[b], Grégory Cohen[b], Cédric Laveuf[b], Olivier Le Roux[b], Adrian Cerepi[b]

[a] *IFP Energies Nouvelles 1&4, Avenue de Bois Préau, 92 500 Rueil-Malmaison, France*
[b] *EA 4592 G&E, ENSEGID, University of Bordeaux, 1, allée F. Daguin, 33 607 Pessac Cedex, France*

Abstract

The monitoring of CO_2 storage sites is a paramount aspect for sites security and for the industrial deployment of the CCS technology. At the soil level, the monitoring of potential CO_2 leakage will be requested, at least for high hazard areas (wells, faults). In this study, we compared the performance of a soil gas baseline survey with the disturbance in the gas composition and flux expected for a low amplitude diffuse leakage of CO_2. A numerical study of a CO_2 leakage was performed at the vadose scale by creating an underground CO_2 source and observing its migration toward the atmosphere across a natural limestone formation. Only CO_2 molecular diffusion in the gas phase and CO_2 dissolution in the irreducible water were taken into account in this numerical model, following the description of a natural site on which field work was performed. A gas geochemistry baseline was performed in key locations and determined from the numerical predictions of the CO_2 plume extension. In the light of the numerical experiment, we show how the different soil gas parameters measured are potentially useful for the detection of diffuse CO_2 leaks at the soil level and we present the panel of different analyses and their respective addition to such studies.

Keywords: natural CO_2 dynamics, CO_2 leakage, gas diffusion, vadose zone, numerical modelling, monitoring methodology

1. Introduction

Carbon dioxide has increased in the atmosphere from pre-industrial levels of 280 ppm to 380 ppm in 2005 (IPCC, 2007) and is among all greenhouse gases the most important and responsible for about two-thirds of the enhanced greenhouse effect (Bryant, 1997; IPCC, 2007). Indeed, anthropogenic emissions of CO_2, resulting from the combustion of fossil fuels, such as petroleum, gas and coal, represent 23 Gt of CO_2 per year. These quantities are higher by one order of magnitude than the annual CO_2 production by volcanism or metamorphic processes as well as one order of magnitude higher than the natural sequestration of CO_2 by geological processes (e.g. Kerrick et al., 1995).

Although some discrepancies exist on the extent of consequences resulting from this increase, all climatic models predict a significant global warming in the decades to come (Albritton and Meira Filho, 2001).

Thus, a major challenge in mitigating climate change effects is the reduction of CO_2 emissions to the atmosphere, which hopefully will lead to a stabilization of the CO_2 concentration to no more than double the pre-industrial level (around 550 ppm), corresponding to an estimated warming comprised between 2 and 4.5 °C (IPCC, 2007).

The geological storage of CO_2 has been recognized as having a significant potential for mitigating increases of atmospheric CO_2 (e.g. Gale, 2004; Hepple and Benson, 2005; Holloway, 1997). Saline aquifers offer the largest storage potential of all geological CO_2 storage options and are widely distributed in sedimentary basins. Nevertheless, oil and gas fields are considered to be good potential storage sites as they are well known and well characterized. Moreover these natural reservoirs generally benefit from industrial infrastructures needed for CO_2 storage (e.g. Garcia et al., 2012).

The storage of CO_2 at an industrial scale requires site characterization to be performed and safety measures to be taken in order to monitor 1) the performance of the storage process (assess the stability of the stored CO_2) and 2) the impact of the storage on the environment (CO_2 leak detection and associated environmental changes). Two main types of monitoring are envisaged: geophysical and geochemical, both at different steps of the life of the CO_2 storage (before injection, during injection and after injection) and at different locations of the storage system (in the reservoir, in aquifers; at the surface; in the atmo-

*Corresponding author

sphere). The near surface is the latest locus of potential leakage impact. It is a favourable place for the deployment of a monitoring strategy as it gives easy access to virtually the whole surface above the storage structure, without the need for expensive drilling. Furthermore, the near surface environment is where the impact assessment will be of highest significance for the public. A storage site monitoring at the near surface is thus of great importance.

Several studies have been performed with the aim to track CO_2 leakage in the shallow subsurface. Lewicki et al. (2007) presented the first results of an experimental investigation of the monitoring of a leakage of CO_2 below the water table and its monitoring up to the near surface. The injection of CO_2 was performed in a horizontal well of 100 m in length and at 2.5 m below the water table with a flow rate of CO_2 comprised between 0.1 and 0.3 t d^{-1}. The peak CO_2 concentration at the surface was obtained after 1.5 to 2 days and the system came back to equilibrium after 6 days. The CO_2 signals detected at the ground surface indicated a fast upwelling of the CO_2 after the injection in the well, and then a slow decrease to resume to the reference state. This experimental work was completed by a numerical study using a software of fluid transport in porous media (TOUGH2/EOS7CA), valid for a broad band of *in situ* saturations, without hydrous flow, and no meteoric water infiltration from the ground surface. This project demonstrated the difficulty in predicting the CO_2 flux reaching the ground surface after a shallow injection and showed different ways to discriminate natural from leakage CO_2. Furthermore it confirmed the necessity to establish a representative baseline of CO_2 natural dynamics from geochemical and geophysical monitoring methods, in order to have the capacity to detect any anomalous CO_2 fluxing. One of the main challenges lies in the differentiation of minute leakage rates from the natural temporal and spatial variations of background CO_2. The composition of gas in the shallow subsurface (0 to 3 m) is conditioned by the in-situ biological production and consumption of gas and by downward (air) and upward gas fluxes (e.g. Amundson et al., 1998; Evans et al., 2001). Accordingly, the gas composition was shown to be temporally, laterally and vertically highly heterogeneous in the first meters beneath the surface. Related studies have dealt with the buffering effect of the CO_2 in the vadose zone after an accidental leakage and its impact in the near-surface (Hepple and Benson, 2005, Oldenburg and Lewicki, 2006, and Oldenburg and Unger, 2003, 2004).

In this work, we have realized a numerical simulation of a CO_2 leak performed at the vadose scale by creating an underground CO_2 source and observing its migration upwards across a natural limestone formation. The numerical model was defined following the description of a natural site on which field work was performed (Loisy et al., 2013).

In parallel to the numerical simulation, a gas geochemistry baseline was performed at the surface of this natural site. According to the numerical predictions of the CO_2 plume extension, the optimal positions of the soil gas measurement points were determined together with the amplitude of disturbance in the gas composition and flux expected for a low rate diffuse leakage of CO_2. The sensibilities of the analysers and the variability of the natural signals measured were considered in order to assess the performance of a baseline establishment in the perspective of the identification of minute leakage of CO_2.

The site investigated is an abandoned underground limestone quarry located in the Gironde department in Aquitaine, France. The limestone belongs to an Oligocene formation and consists of about 30 m of grainstone to wackestone facies (Table 1) exploited on two levels (to 8 meters and 16 meters deep on average) for construction stone extraction. This natural site was deeply described in Loisy et al., (2013). In few words, the selected test cavity for the future CO_2 injection was established in an area of the quarry where no fractures or karsts were evidenced (Figure 1), assessing a diffuse-only transport of CO_2 in the vadose zone. This test cavity has dimensions of roughly $2.0 \times 2.25 \times 2$ m^3 (X, Y, Z) and is overlain by a 6.6 m thick limestone and a 0.7 m thick soil (a total of 7.30 m depth).

2. Materials and methods

2.1. Model

The numerical simulator used in this present study is COORES^{TM} (CO_2 Reservoir Environmental Simulator), a research model designed by IFPEN to study CO_2 storage processes from the well to the basin scale (Le Gallo et al., 2006; Parra et al., 2007; Tillier et al., 2007; Trenty et al., 2006). With a structured or unstructured grid, COORES^{TM} simulates multi-component three-phase and 3-D fluid flow in heterogeneous porous media. Molar conservation equations are solved with a fully-coupled system solved by a Newton approach. The permeability and the capillarity pressure changes due to porosity variations are taken into account with different porosity-permeability and porosity-capillarity pressure laws such as Kozeny-Carman, Labrid or Fair-Hatch laws (Le Gallo et al., 1998).

In this work, preliminary numerical modelling was performed on a large domain around the experimental injection cavity (volume source) for the definition of the optimal distribution of the sensors and of the optimal monitoring calendar. The chemical reactions that may occur between the carbonate minerals in the vadose zone and the migrating CO_2 have been voluntary neglected, since the kinetics of reaction are too slow to induce significant changes in the timing and spatial distribution of the migration.

The test cavity was filled with 12 m^3 of CO_2. Later, the CO_2 diffusion across the limestone formation was simulated during 12 months. For this preliminary modelling, only molecular diffusion in the gas phase and dissolution of CO_2 in water were taken into account. Since no pressure gradient subsisted between the underground cavity

Table 1: Petrographical and petrophysical characteristics of the Oligocene limestone : 7 samples around the injection room and 12 samples in the reference well. Legend of facies corresponds to G: grainstone; P: packstone; W: wackestone.

Location	Injection CO_2 cavity							Reference well
Sample	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	SESE
Depth (m NGF)	75.05	76.05	78.05	77.45	76.80	76.40	76.80	65.40
Facies	G	G	Gp	Gp	G	Gp	G	P
Total porosity Φ_{Hg} (%)	36.3	40.3	32.5	39.1	28.6	28.5	41.5	43.5
Macroporosity A, Φ_{MA} ($R_c > 7.5$ µm)	22.9	25.1	21.6	25.3	17.1	10.1	26.6	23.2
Macroporosity B, Φ_{MB} ($0.05 < R_c < 7.5$ µm)	10.0	12.0	7.2	10.0	8.5	14.5	10.7	18.4
Mesoporosity, Φ_{meso} ($0.002 < R_c < 0.05$ µm) 3.3	3.3	3.6	3.8	2.9	3.9	4.2	1.9	
Mean pore diameter (nm)	165	210	15	177	155	116	155	331
Specific surface area, A_{por} (m^2 g^{-1})	4.9	4.5	6.4	5.1	6.4	4.9	6.6	3.8
Absolute permeability, k (D)	7.3	4.3	7.4	7.3	6.9	7.9	6.2	11.8
Apparent density (g cm^{-3})	2.81	2.85	2.08	2.85	1.63	2.77	2.80	2.50
$CaCO_3$ (%)	98	100	100	96	97	99	96	
Brooks and Corey, λ								0.781
Brooks and Corey, Pd								0.080
Van Genuchten, n								1.458
Van Genuchten, α								0.458
Van Genuchten, m								0.314

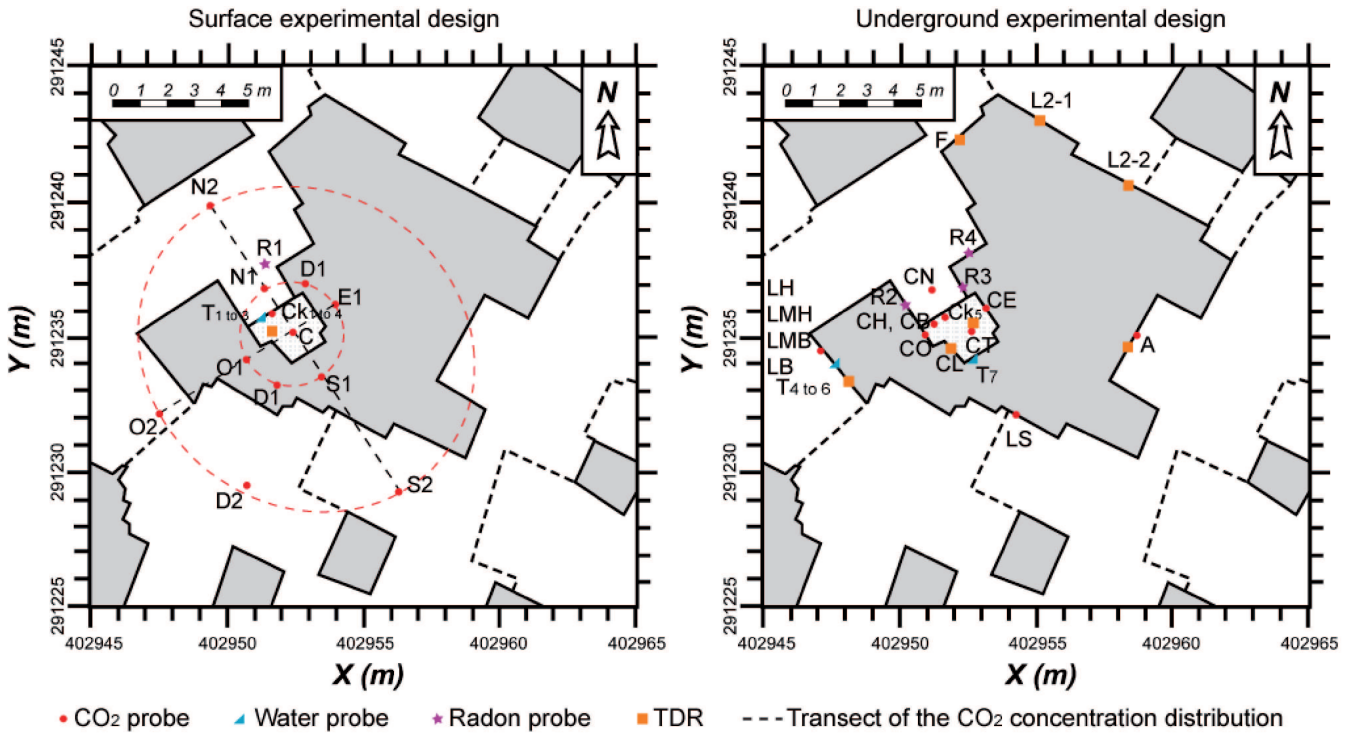

Figure 1: Spatial representation of analysers from cavity to the surface. Surface experimental design is represented in the left part with the different analysers deployed. White and grey areas represent the "cavity system" projected. White is the atmosphere of the "cavity system"; Grey is the carbonate massif of the "cavity system". Underground experimental design is represented in the right part with the different analysers deployed.

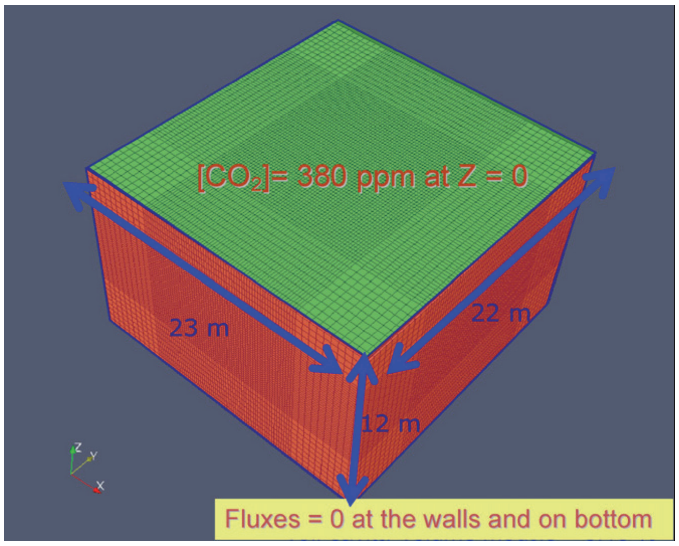

Figure 2: Simulation domain, gridding and boundary conditions.

and the soil/atmosphere bound after the filling of the cavity, gaseous diffusion was considered as the only driving process. The diffusion occurred in the large X-Y-Z domain of 22 m × 23 m × 12 m limited by an ideal atmospheric boundary condition at the top of the model and by a zero flux condition at the walls and on the bottom of the domain. The simulation grid was divided in 80 × 72 × 49 = 282 240 cells with sizes optimised for a gas diffusion process (0.1 to 0.2 m). The atmospheric boundary condition ideally maintained the CO_2 molar concentration to "zero" (380 ppm) at the soil/atmosphere contact since ideal mixing conditions were expected by air convection in the atmosphere (Figure 2).

The petrophysical properties of the limestone were taken from Loisy et al. (2013), and are summarized in table 1. This scenario of a diffusive migration in the vadose zone seems more relevant than an advective flow in the assumption of a realistic leakage of a deep CO_2 reservoir. The carbon dioxide stored at a given depth close to the hydrostatic pressure is considered to migrate upward by a progressive overpressure loss when the gas reaches the atmospheric pressure in the vadose zone.

2.2. Monitoring tools

2.2.1. Gas monitoring

The implementation strategy of the sensors and the sampling schedule for our experimental site gas monitoring was established on the basis of a preliminary dynamic numerical modelling of CO_2 in the vadose zone using the COORES^{TM} code (Figure 1). As pointed out by several studies (e.g. Fabriol et al., 2009; Holloway et al., 2007; Jones et al., 2009; Simone et al., 2009; White et al., 2003), baseline gas concentrations and fluxes were defined to assess their temporal and spatial variations prior to any CO_2 injection. This allows us (i) to understand the parameters responsible for their variability, (ii) to establish the composition of the adequate mixture of "CO_2 and associated inert trace compounds" to inject, and (iii) to subsequently differentiate small CO_2 fluxes of anthropogenic and natural origins.

- CO_2 measurement

Punctual monitoring surveys were performed and for all points of soil analysed, the experimental procedure consisted in the *in situ* measurement of the CO_2 concentration with different field equipments: a portable micro gas chromatograph and a GA2000+ analyser. For *in situ* measurements of CO_2 concentration in soils, a hole at different depths was drilled and a sampling gas tube was connected to the analysers. From this sampling hole, the analyser (portable GC or GA2000+) was set in line. Dead volumes were eliminated by flushing the soil gas across the sampling tube.

The GC apparatus was a Varian CP4900 micro gas chromatograph, permitting autonomous high resolution gas analyses using two carrier gas reservoirs (here helium). The micro gas chromatograph was equipped with three columns, detectors and injectors. With the present configuration of columns and detectors (TCD), and in a time span of two minutes, the gas may be analyzed. Compounds separated and quantified are: C1-C5 hydrocarbons, CO_2, N_2, O_2 and H_2. Prior to field work, the micro gas chromatograph was calibrated with a Hydrocarbon/CO_2 standard for the determination of the system sensitivity for most gas components liable to be present in soils. For each sample, the gas analysis in the micro gas chromatograph was repeated 3 to 5 times and a couple of blanks were made before and after analyses in order to bring the background to normal levels.

In details, the three columns used were (i) a PPQ column for the first one with a length of 10 m allowing the separation of Ar+O_2 (not separated), C1, CO_2 and C2. The initial pressure used was equal to 70 kPa (static mode) with a temperature equal to 60 °C for the column and for the injector (a TCD). The run time was equal to 120 s; then, (ii) a 5CB column was used with a length equal to 6 m allowing to separate CO_2, C_2, C_3, iC_4 and C_4. The initial pressure used was equal to 100 kPa (static mode) with a temperature equal to 40 °C for the column and for the injector too. The detector used was a TCD. The run time was equal to 120 s. Finally, (iii) the last column used was a molecular sieve with a length equal to 10 m allowing to separate CO_2, C_2, C_3, iC_4 and C_4. The initial pressure used was equal to 80 kPa during 10 seconds, then the pressure rises at a speed equal to 50 kPa/min until a final pressure equal to 200 kPa (dynamic mode). The temperature of the column and injector was equal to 40 °C. The detector used was again a TCD. The run time was equal to 180 s.

After *in situ* analysis of the CO_2 concentration, the sampling of some small amounts of soil gases with adapted

vacutainers® (10 ml, initial vacuum of about 10^{-3} mbar) and stainless steel tubes was made to determine the CO_2-carbon isotopes and noble gases compositions respectively.

- Carbon isotopic composition (δ^{13}C) of natural CO_2

Gas samples were periodically taken at different locations and depths to measure the δ^{13}C in CO_2.These measurements were of interest to determine the composition of the mixture "CO_2 and trace compounds" to be injected in the cavity injection.

GC-C-IRMS (Gas Chromatograph - Combustion - Isotopic Ratio Mass Spectrometry) analyses CO_2 carbon isotopes The CO_2 carbon isotope compositions were analysed using the gas contained in vacutainer® (or stainless steel tubes). The measurement of the isotopic ratio $^{13}C/^{12}C$ for CO_2 was performed on a triple collection mass spectrometer MAT253 (Finnigan Mat-Thermo Fischer) coupled to a gas chromatograph.

The instrument was calibrated by measuring an internal reference gas (CO_2), calibrated itself with the standard PDB, which has an absolute value of $\delta^{13}C_{PDB} = 0$ ‰. The δ notation stands for

$$\delta^{13}C_{PDB} = 1000 \times \left[\frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{sample}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{standard}} - 1 \right].$$

PDB stands for Pee-Dee Belemnite, an international reference standard. Repeatability and accuracy of the analysis of our internal reference allowed us to obtain a relative uncertainty on the δ^{13}C value of ± 0.2 ‰ for gases with a CO_2 molar fraction of up to 1 %.

- Noble gas analyses

QUADRAR analyses - Noble gas composition Gas samples were periodically taken at different locations and depths to measure the compositions in He, Ne, Ar, Kr by surface gas probes. The noble gases elementary composition and the isotopic ratio $^{40}Ar/^{36}Ar$ were determined by a quadripole mass spectrometry. Details of the analytical procedure on the Quadrar system are described in Garcia et al., (2012) and Magnier et al.,(2012).

QUAD-Soil analyses In order to perform fast high quality noble gas analyses in air-like gas samples, a specific semi-portable (QuadSoil) instrument was designed. This instrument weights roughly 60 kg and occupies a volume of less than a cubic meter. It can be taken near to the gas sampling site, and requires an AC power source (110/220V) to operate. The QuadSoil is a quadrupole mass spectrometer (QMS, Pfeiffer Prisma 0-200 amu) based instrument, that is run in dynamic state on a turbomolecular pumping unit providing a high-vacuum in the measurement chamber (below 10^{-5} mbar). A manual flow regulation valve allows an atmospheric pressure gas sample to be instilled in the measurement chamber at a constant pressure in the range 10^{-6} - 10^{-5} mbar. The measurement at masses 2, 4, 16, 18, 28, 32, 36, 40, 44, 84, 86 allow to quantify the relative abundances of He, CH_4, N_2, O_2, Ar, CO_2 and Kr calibrated against various standards suited to the range of gas compositions expected. Measurements were made independently on Faraday or electron multiplier detectors for each mass depending on the expected gas compositions. Control of the QMS was achieved via an IBM-PC based software (Pfeiffer Quadstar 32 bits), and data treatment was performed on regular electronic calculation spreadsheets. Routine analyses were performed after running daily blank and multiple standard measurements for calibration. A single gas analyses takes 15 minutes and consists of 15 cycles of all aforementioned mass measurements. Repeated air standards show reproducibility better than 1 % for N_2 and O_2, 5 % for Ar and CO_2, and 10 % for He and Kr.

- Flux measurments

The flux of CO_2 emanating at the surface was measured using a West System flux chamber with a LICOR LI-820 carbon dioxide detector. The chamber allows a gas flux to accumulate in a fixed and constant volume, where CO_2 (possibly including CH_4 or H_2S) abundances are monitored during a user-defined time span (typically here 300 seconds). The slope of the abundance versus time trend gives the average flux during this time span. The uncertainty of the flux measurement is equal to 20 %.

3. Results

3.1. Numerical simulation of CO_2 migration through the carbonate vadose zone

The CO_2 concentration map versus time in a median slice of the model along the Z-axis is shown in figure 3. At the initial time step, the cavity was filled with 100 % CO_2 (CO_2 molar fraction = 1). Figure 4 shows the XZ-CO_2 concentration profile expected for Z = −50 cm upright the test cavity (focus on a 12 m × 13 m area). The monitoring of CO_2 concentrations is not relevant at Z = 0 m, but CO_2 concentrations can be evaluated in depth with a good precision at three key depths : at the soil/rock interface (Z = −40 cm), at 120 cm depth and at 200 cm depth. The CO_2 concentration profile in the vertical dimension can be displayed for different time steps in the simulation (Figure 4). This allows a good representation of the CO_2 plume dispersion in time and space. Therefore, the maximum CO_2 concentration to be reached at each depth can be determined, together with the time at which this maximum is expected. These graphs show for the first 16 days a gradual smoothening of the S-shaped diffusion profiles reaching a linear shape from the cavity roof to the surface. The following days, the linear profile steepens progressively and returns to initial conditions. For the upper $2/3^{rd}$ of the thickness of the vadose zone modelled,

the maximum CO_2 flux and concentration were attained at 16 days. The 3D shape of the CO_2 plume was symmetrical along the vertical axis, with a shape in the X-Y plan following that imposed by the rectangular test cavity roof surface (Figure 6).

The maximum true flux of CO_2 at the surface (at t=16 days) was of 0.8 µmol m^{-2} s^{-1}. At the same time step, the CO_2 concentrations at 50 and 200 cm depth beneath the surface are expected to be of 0.08 % and 0.3 %.

To complete the CO_2 continuous measurements with the probes described in figure 1, the chosen strategy for the baseline with punctual measurements in the case of monitoring surveys is represented in figure 7. The spatial representation of all these points allow us to follow the CO_2 plume displacement in the case of the future CO_2 migration experiment in agreement with modelling results.

3.2. Gas monitoring results

Two monitoring surveys were performed in October and March 2009 to establish the baseline of CO_2 contents and fluxes in the soil. CO_2-C isotopes compositions and noble gas compositions were determined after sampling. The distribution of sampling points at the surface above the test cavity was determined according to the numerical simulation results, which describe the lateral extent of the expected CO_2 plume (Figure 6). A series of 48 points were referenced, sampled and analysed in both surveys.

During the first monitoring survey (October 2009), the CO_2 content in soil was determined both by µGC and GA2000, giving identical results. The CO_2 content average (%) is equal to 1.2±0.5 %. The CO_2 content was rather homogeneous, and within the 48 soil points analysed, 6 points had a CO_2 content value superior to 1.7 (average content $+\sigma$) and only one point has a CO_2 content value inferior to 0.7 (average content $-\sigma$).

For the second monitoring survey (March 2010), the CO_2 content in soil was determined by µGC and GA2000. The CO_2 content average (%) was equal to 0.9±0.4 %. Again, the CO_2 content was relatively homogeneous in all soil points measured. Indeed, 5 out of 48 total points had a CO_2 content value superior to 1.3 % (average content $+\sigma$) and only three points had a CO_2 content value inferior to 0.5 (average content $-\sigma$).

The surface CO_2 flux measured by the accumulation chamber method was determined only in March 2010 on 13 soil points out of the 48. The average flux was measured at 1.6 ± 0.5 µmol m^{-2} s^{-1} showing some heterogeneity. No direct correlation could be determined between the CO_2 concentration in soils and the surface CO_2 flux data.

During the first monitoring survey, 6 soil points were sampled for CO_2-C isotope analyses and gave an average value of −18.7±0.5 ‰. During the second monitoring survey, 4 soil points were sampled and analysed, giving an average of −18.4±1.5 ‰. A correlation between $\delta^{13}C_{CO_2}$ (‰) and 1/(% CO_2) in log scale is represented in figure 8. A mixing process was calculated between two pure

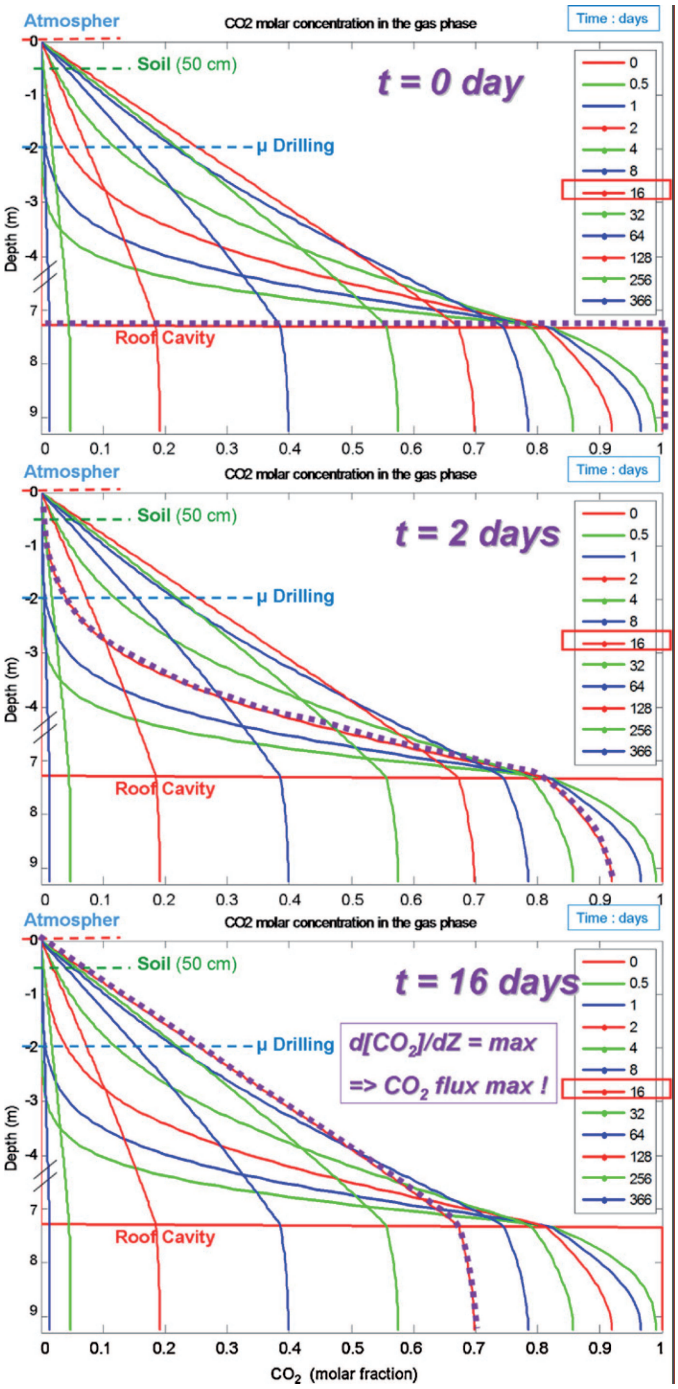

Figure 4: CO2 concentration profiles up right the cavity roof. At t = 0 days, the cavity is filled of CO_2 (100 %, molar fraction equal to 1). Profiles at t = 2 days and 16 days are represented. At t = 16 days, this time corresponds to the maximum flux at soil surface (50 cm).

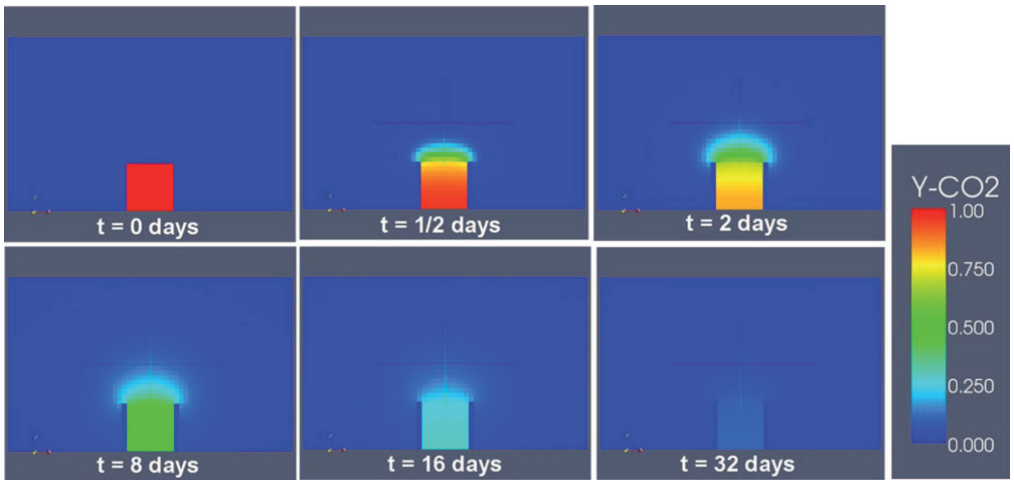

Figure 3: Focus on the CO_2 concentration map around the test cavity.

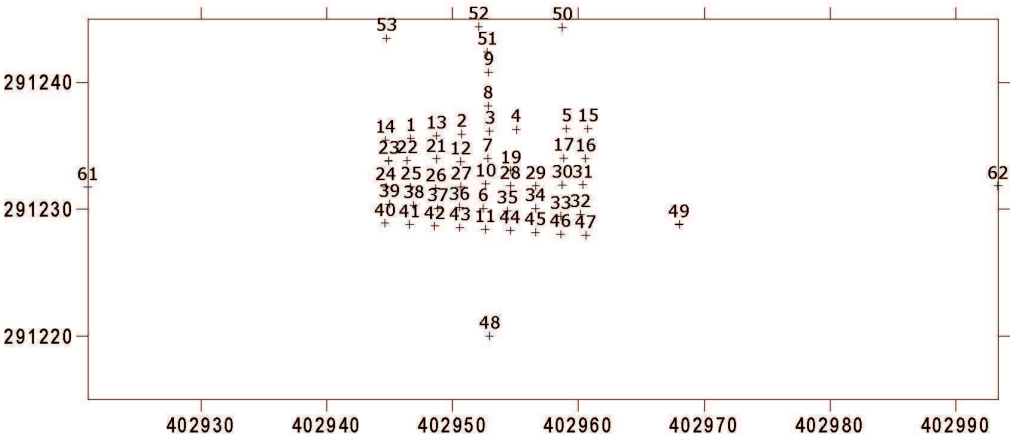

Figure 7: Spatial representation of the analysed surface soil points: punctual survey strategy.

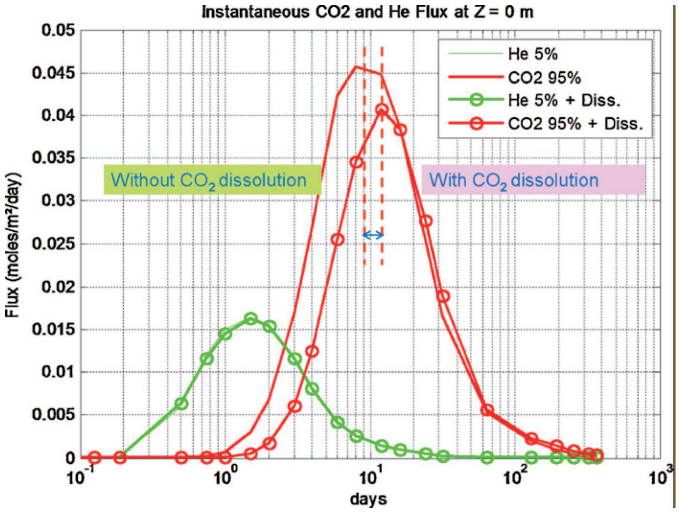

Figure 5: Instantaneous CO_2 and He Flux at surface (Z = 0 m) calculated from COORES^{TM} simulations without and with dissolution effect on CO_2.

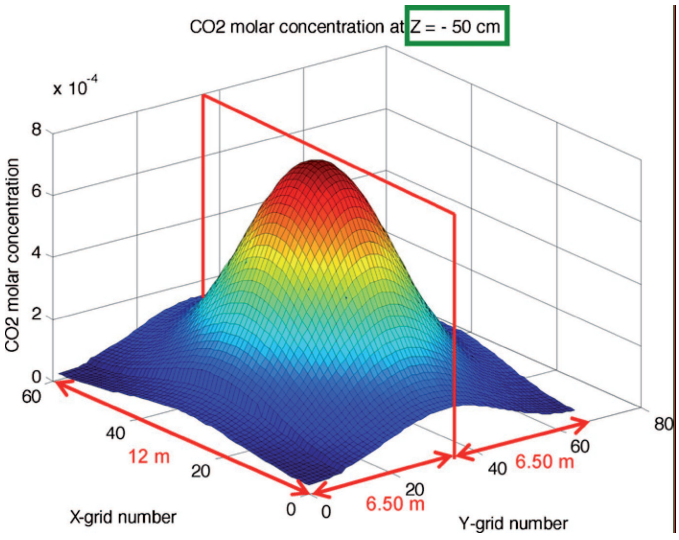

Figure 6: XY-CO_2 concentration at 50 cm depth for t = 16 days.

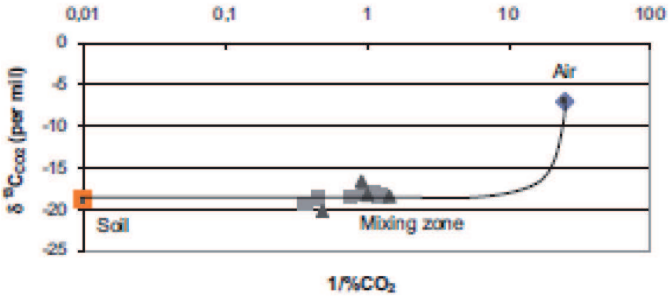

Figure 8: Mixing curve between the CO_2 of the Air (gray diamond) as the first end-member with $1/CO_2 = 25$ (CO_2=0.04 %) and $\delta^{13}C_{CO_2} = -7$ ‰, and the CO2 of soil (biological, orange square) as the second end-member with $1/CO_2 = 0.01$ (CO_2=100 %) and $\delta^{13}C_{CO_2} = -19 \pm 1$ ‰. Analyses of soil points for the first monitoring survey (October 2009) are represented on the mixing curve as gray squares and as black triangles for the second monitoring survey (March 2010). Uncertainties acquired in this study are comprised in the symbols size.

end-members represented by first, atmospheric air ($CO_2 \approx 0.04$ % and $\delta^{13}C_{CO_2} \approx -7$ ‰) and second, pure biological soil with a hypothetical CO_2 content equal to 100 %. This mixing process is defined in the equation below: $\delta^{13}C_{CO_2 mixingprocess}$

$$= \frac{\delta^{13}C_{CO_2 soil} \times [CO_2]_{soil} \times X}{[CO_2]_{soil} \times X + [CO_2]_{air} \times (1-X)} + \frac{\delta^{13}C_{CO_2 air} \times [CO_2]_{air} \times (1-X)}{[CO_2]_{soil} \times X + [CO_2]_{air} \times (1-X)} \quad (1)$$

corresponding to a decimal proportion comprised between 0 and 1. All soil points analysed were found to be in good correlation with a mixing process and fit well with the mixing curve allowing us to determine an isotopic composition of pure biological CO_2 equal to $\delta^{13}C_{CO_2} = -19 \pm 1$ ‰. All noble gases compositions for the soil samples were atmospheric within analytical uncertainties (Figure 9).

4. Discussion

4.1. Baseline performance and representativeness

In this following section, the soil gas survey data will be interpreted in order to assess its performance and representativeness with respect to a baseline characterization process. This interpretation should lead to the determination of detection limits for the detection of CO_2 leakage for the different parameters analyzed on soil gases (CO_2 flux, CO_2 concentration, carbon isotopes of CO_2 and the noble gases (Klusman, 2011)).

4.1.1. CO_2 flux

The punctual CO_2 flux data collected in March 2010 and presented in this study were acquired between 9:00 and 11:00 am. They should correctly reproduce the flux range characterizing the early spring season as established

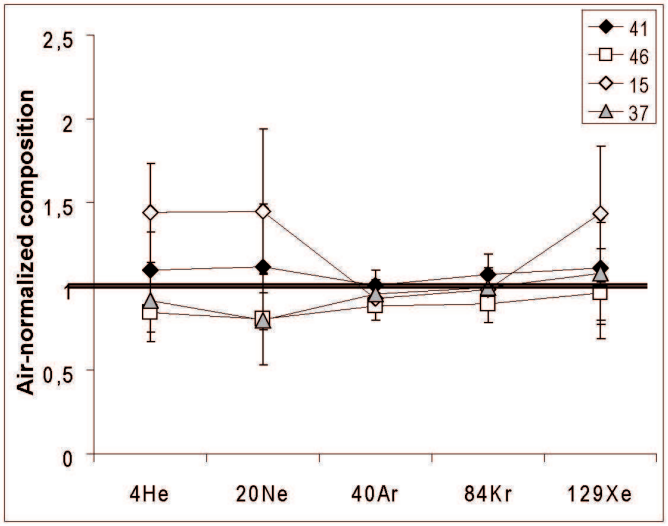

Figure 9: The ratio of samples/Air represented for the main elements (^{4}He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{84}Kr) for the initial baseline values on 4 soil samples (41, 46, 15 and 37).

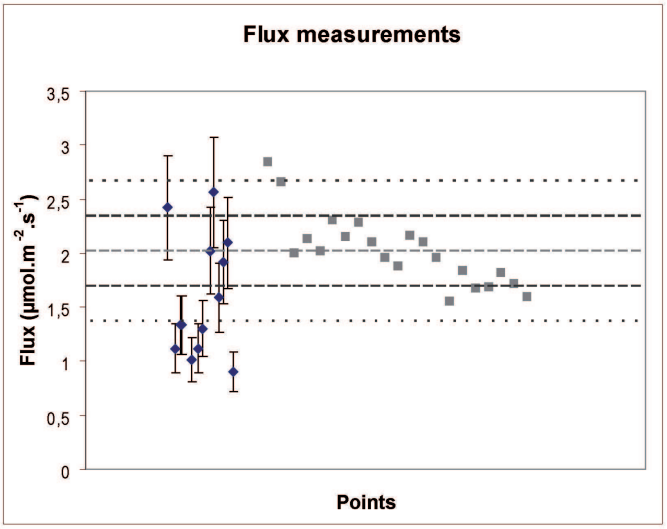

Figure 11: Flux punctual measurements made on the 26 h of march 2010 (diamonds) together with the semi continuous data performed at the same period at the reference point (gray squares). Average value (dashed gray line) ± 1 s (dashed black lines) and ± 2 s (dotted lines) are represented.

by the semi-continuous accumulation chamber in Loisy et al. (2013), which was acquired during several months long periods over a single point located several hundred meters away from our survey site. This dataset is a good representation of the range of values and of the natural variations of the CO_2 fluxes in the study area (Figure 12). It shows more specifically that the daily flux values tend to increase and then decrease between 11:00 am and 8:00 pm (Figure 10), following a diurnal cycle controlled at the first order by the soil temperature at approximately 35 cm depth, which is delayed compared with air temperature by approximately 4 hours (Loisy et al., 2013).

Our flux average (from punctual flux measurements) of 1.6 ± 0.5 µmol m^{-2} s^{-1} compares well with the value of Loisy et al., (2013) of 2.0 ± 0.3 µmol m^{-2} s^{-1} determined from 12:00 am to 3:00 pm the same day (considering a low temperature increase of 3 °C in this time range). These values are similar, considering the analytical uncertainty tied to the measurement process of roughly 10-20 % at these low flux ranges. Our local flux average value is also equal to the one observed during the month of April the following year (Figure 12) at 1.6 ± 0.5 µmol m^{-2} s^{-1}.

Even if punctual flux measurements and semi-continuous ones are in good agreement for the same day and the same period (one year after), considering the expected maximum fluxes of CO_2 at the soil surface given by the numerical simulations of diffusive migration of 0.8 µmol m^{-2} s^{-1}, it is rather clear that the monitoring of surface fluxes with state of the art accumulation chambers are of limited interest for the identification of diffuse leakage. At best, a semi continuous monitoring of CO_2 fluxes could be able to significantly detect a flux increase of 20 %, if a correct filtering of the data is performed in order to clip temperature effects on the biological productivity in soils. Similarly, the flux data would ideally need to be integrated in a global biological production and transport model of CO_2, in order to be able to track slight increases of CO_2 fluxes compared to a priori simulated values. These simulations also need to rely on robust environmental (climatic and water saturation) monitoring which needs to be associated with the flux measurements (Loisy et al., 2013; Saiz et al., 2007). In any case, lowering the analytical uncertainties by improving the instrumentation would need to be accompanied by increased precision in the phenomenal description of natural CO_2 fluxes above soils (accuracy of numerical models).

4.1.2. CO_2 concentration

Concerning the CO_2 concentration, the results show a relative good homogeneity in the CO_2 contents obtained for both monitoring surveys performed in October 2009 and March 2010, with an average value equal to 1.2±0.5 % and 0.9±0.4 % respectively. Nevetheless, CO_2 concentrations obtained from a punctual monitoring approach compared to a semi-continuous measurements (Loisy et al., 2013) can be very different. Indeed, for 5 points measured during the second monitoring survey from these two approaches, we can see in figure 13 large differences in absolute values. In some cases, the CO_2 content measured from the punctual approach can be 5 times higher than the values obtained from the semi-continuous approach.

Moreover, two different concentration profiles were determined with micro-GC analyses, in good agreement with results obtained from Loisy et al., (2013). Indeed, a first profile was determined in the axis N-S: a continuous increase of CO_2 content in function of depth, observed in figure 14, from ≈ 1 000 ppm at −15cm depth (except for

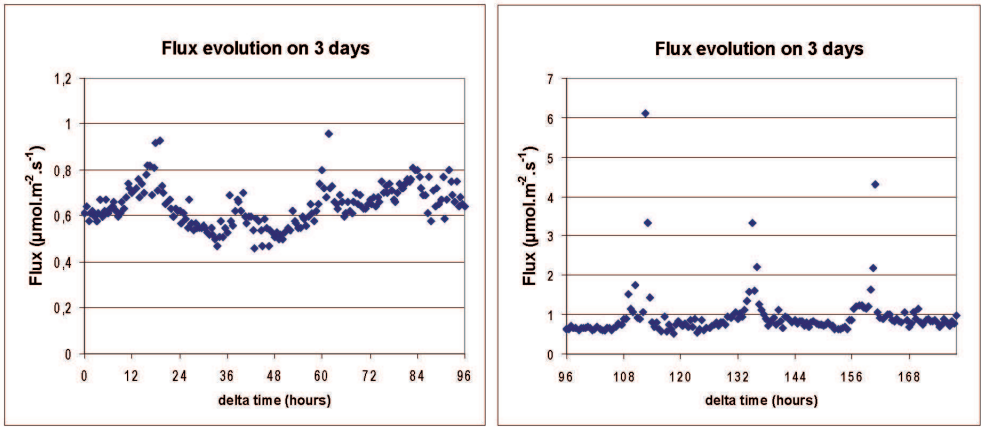

Figure 10: Flux variation on 3 days measured from a semi-continuous reference point.

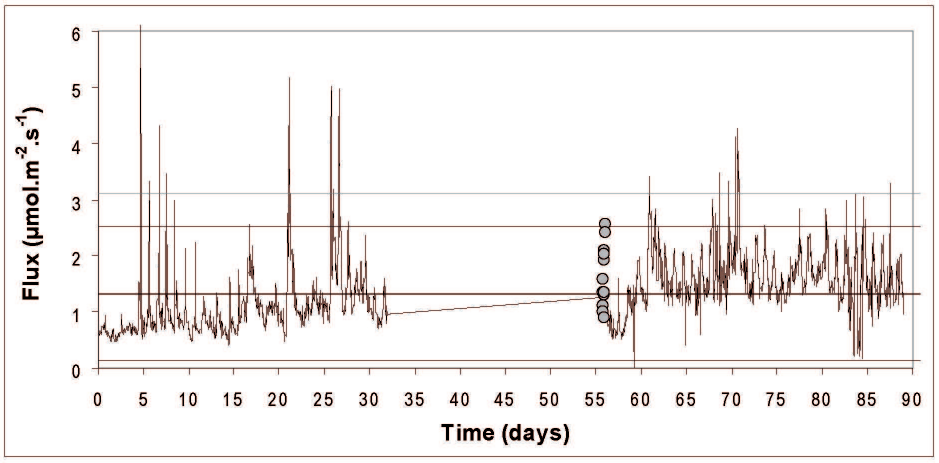

Figure 12: Flux measurements realized from February to April 2011 in a semi-continuous mode from the reference point compared to the punctual flux data (gray circles) obtained one year before. Average value (black line) ± 2 s (dashed black lines) and ± 3 s (dotted lines) are represented for the semi-continuous measurements and average value (gray line) is represented for the punctual measurements.

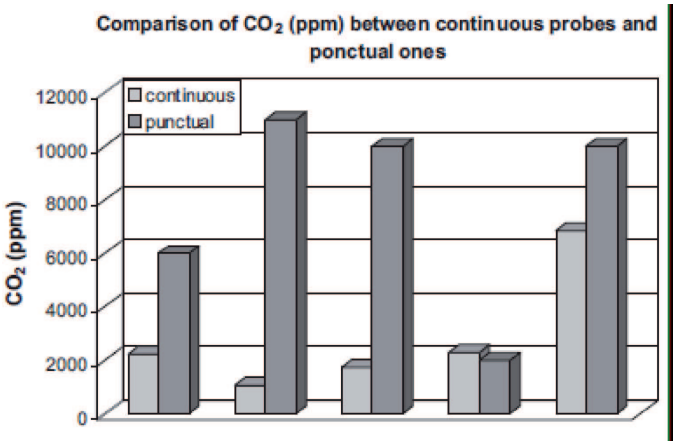

Figure 13: Representation of the 5 points with a CO_2 content value superior to 1.3 % (average content + σ) obtained from the second monitoring survey from a punctual approach compared to the values for the same points measured by the semi-continuous mode.

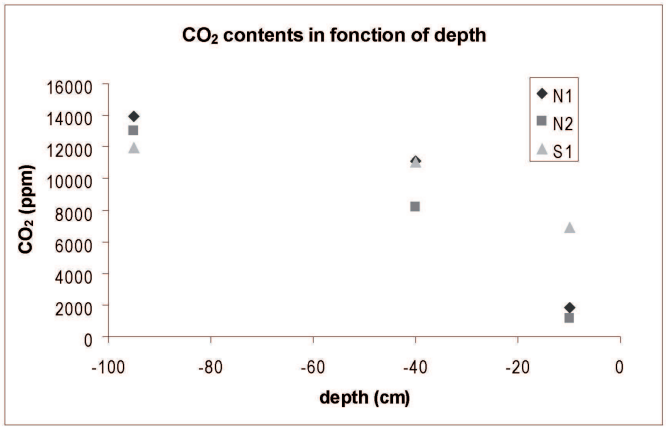

Figure 14: CO_2 contents profile in the axis N-S.

the S1 probe with a higher starting value at ≈7 000 ppm) to ≈ 14 000 ppm at −95cm depth. A second CO_2 concentration profile was determined in the axis E-W: an increase of CO_2 content from ≈ 1 000 ppm at −15cm depth to between ≈7 000 and ≈15 000 at −40 cm depth, following by a decrease down to ≈3 000 ppm (except from one point "probe D2" which had higher absolute concentration values but with the same comportment (Figure 15).

In both cases, a biological CO_2 source can be envisaged (in good correlation with results obtained for CO_2-C isotopes composition) and this source is certainly present at a depth equal to ≈ −95cm in the first case (axis N-S) and present at a depth equal to ≈ −40 cm in the second case (axis E-W). The CO_2 contents in soil are in the average of ≈ 10 000 ppm (except for one profile "D2" in figure 15). This value is quite important if we compare this "baseline" with the values expected in the case of the CO_2 diffuse leakage (between 800 (0.08 %) and 3 000 (0.3 %) ppm) and seems to be too high and variable to allow

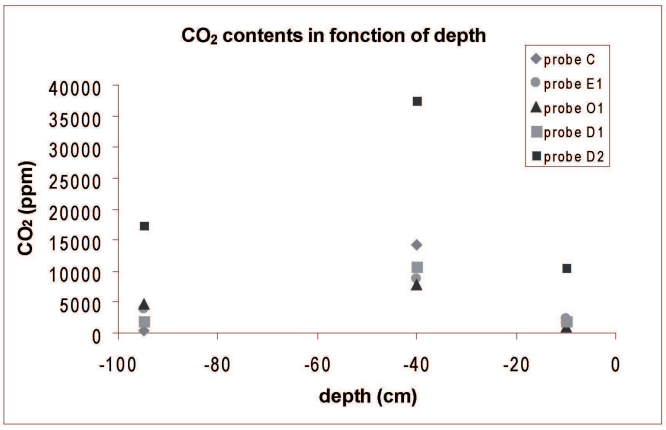

Figure 15: CO_2 contents profile in the axis E-W.

for a distinction of a deeper CO_2 contribution.

4.1.3. CO_2 C-isotopes

The near surface origin of the gases may also be assessed using $\delta^{13}C$ isotope ratios of the CO_2 in soil. As mentioned in figure 8, carbon isotope ratios were found to be significantly ^{13}C-depleted with respect to the atmospheric end-member as well as to the gas that may be produced by interaction with sedimentary formations. The −19±1 ‰ VPDB mean ratio obtained from the 2 campaigns is more likely the one issued from a CO_2 gas phase produced from organic matter (C3 Calvin photosynthetic cycle) within soils under temperate climate (Gal et al., submitted). The fluctuations of the carbon isotope ratio in soils was shown to be controlled by near-surface mixing and fractionation (Gal et al., submitted). This result show that a source enriched or depleted in $\delta^{13}C$ could be tracked within the vadose zone in the case of a CO_2 leakage.

Following the modelling approach proposed by Rouchon et al. (2011) for anticipating molecular gas fractionation and mixing in case of CO_2 fluxes in soils, we have determined the range of expected isotopic compositions of CO_2-C in the context of this study (Figure 16). In this figure, we have arbitrarily considered a leaking CO_2-C end member with an isotopic composition of −34 ‰, consistent with an industrially produced CO_2 signature (Garcia et al., 2012, Magnier et al., 2012). With such a signature, and considering the range of natural values for CO_2 fluxes and $\delta^{13}C$ obtained at the soil surface in this study, we can calculate a flux value of leaking CO_2 at which CO_2-C isotopes are able to discriminate deep versus baseline CO_2 (Figure 16). According to our calculations, a leak flux above 10 % of the natural average flux (1.6 µmol m^{-2} s^{-1}) should be discriminated by measuring CO_2-C isotopes, regardless of the soil water saturation values. This value is fully consistent with the consideration of numerically simulated CO_2 fluxes (up to 0.8 µmol m^{-2} s^{-1}) and CO_2 abundances at −50 cm in soils (peak value at 0.08 %, Figure 6).

4.1.4. Noble gases

For noble gases composition, the concentration obtained for the soil gases were equivalent to the atmospheric concentration, which is consistent with compositions in soils found elsewhere no deep natural gas flux occurs (Garcia et al., 2012, Magnier et al., 2012). In such favorable natural background cases, deeper fluxes of fluids can be tracked when these contain significant amounts of noble gases (Magnier et al., 2012, Rouchon et al., 2011). Moreover, in case of a diffusive migration, the gas front should be fractionated with respect to molecular diffusivities in the initial gas mixture, and He should breakthrough first (e.g. Cohen et al., 2013; Rouchon et al., 2011). As obtained by the numerical simulations performed in this study (Figure 5), He has a maximum breakthrough composition in soils at 36 hours following the gas release, around 10 days prior to the CO_2 maximum breakthrough composition (800 ppm at 50 cm depth, Figure 6). Helium can therefore be considered as a precursor to CO_2 in case of a diffuse leakage.

Similarly as for CO_2-C isotopes, we have calculated the flux of leaking CO_2 detectable with He concentrations in soils. Considering a peak He concentration of 500 ppm at −50 cm, the He value will increase above baseline concentrations starting with CO_2 fluxes below 1 % of the natural background (Figure 17), taking into account the uncertainty of He quantification of roughly 10 %.

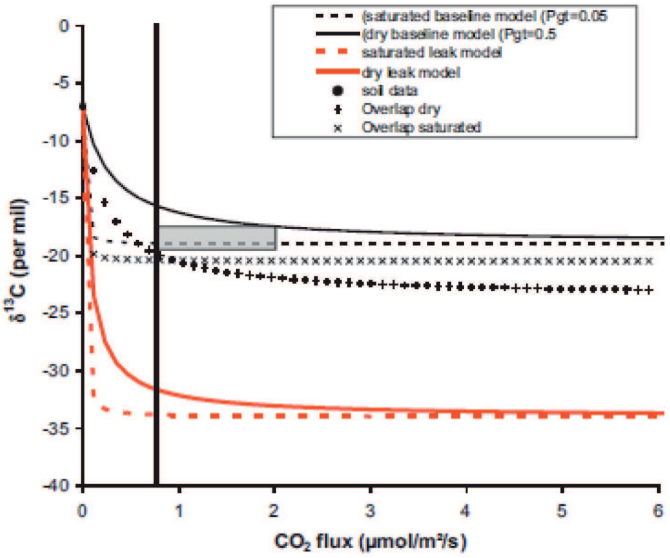

Figure 16: $\delta^{13}C_{PDB}$ of CO_2 versus the flux at −1 meter calculated for a "wet" and a "dry" condition in the unsaturated soil in cases of 1) baseline ($\delta^{13}C_{PDB} = -7$ ‰), 2) leaking of a gas with the composition of the injected gas in Cohen et al. (2013) ($\delta^{13}C_{PDB} = -34$ ‰), and 3) the overlapping of 10 % leakage with 90 % baseline CO_2. The grey rectangle represents the range of data measured on site for surface flux and $\delta^{13}C_{PDB}$ of soil gas at −1 m. The vertical line corresponds to the maximum surface flux expected by the numerical simulation (0.8 µmol m^{-2} s^{-1}). Calculations are based on the Dusty Gas Model as presented in Rouchon et al. (2011).

4.2. Flux thresholds for leakage detection

The results of this study outline several key aspects about the performance and reliability of various geochemical monitoring parameters at the soil level of CO_2 storage sites. In order to compare the measurement of 1) surface CO_2 flux quantification using accumulation chambers, 2) the determination of the isotopic ratio of CO_2-C and 3) the abundance of He in soil gas, we have made similar calculations as in sections 4.1.3 and 4.1.4. but for different leaking gas compositions and at different leakage surface fluxes (Figure 18). Four values of CO_2-C isotopes (−30, −40, −50 and −60 ‰) were taken in a range corresponding to most hydrocarbon natural gas. For He, four contents from 50 to 1 000 ppm were chosen, corresponding to a range of values typical for crustal gas of various origins. Both ranges are therefore representative of potential industrial CO_2 to be stored geologically. In figure 18, the lower limit of surface leakage CO_2 flux values (hereafter Lower Flux Detection Limit, LFDL) at which a leak detection is made possible by the use of classical accumulation chamber flux measurement, $\delta^{13}C$ determination and He quantification is shown. The accumulation chamber method has a LFDL value of 0.6 µmol m^{-2} s^{-1}, corresponding to approximately 35 % of the baseline flux average at our study site. For the CO_2-C isotopic measurement, the LFDL is negatively correlated with the ^{13}C depletion of the CO_2-C from 12 to 3 % of the baseline flux average at our study site. Finally, the He quantification allows to reach LFDL from 30 to 2 %, negatively correlated with the He abundance of the leaking gas. Comparatively, it is clear that the accumulation chamber method is the least sensible method for the detection of diffusive CO_2 leakage, whereas CO_2-C isotopes and He may provide similar performance depending on the leaking CO_2 signature. Considering the composition of injected CO_2 found in the literature, the case of the Rousse storage in France and the case of the Buracica (Bahia) EOR-CO_2 field where $\delta^{13}C$ are of −44 ‰ and −35 ‰ respectively and He abundances of 50 ppm in both cases, carbon isotopes are of lower LFDL than He (Figure 18). However, the chemical interaction of CO_2 with deeper fluid-rock systems together with potential diffusive fractionation may alter the a priori stored signature, and render C isotopes more hazardous. In any case, He and C isotopes have LFDL between 30 and 5 % of the baseline flux at the study site. It would therefore be feasible to detect leaks producing fluxes in a range from 0.08 to 0.5 µmol m^{-2} s^{-1}. This range corresponds to between $1/10^{th}$ to 1/2 of the maximum flux values determined by the numerical simulation of a diffusive migration presented in this study. This kind of monitoring sensitivity calculation approach should be considered for the monitoring strategy building of industrial geological CO_2 storage sites, in order to define the adequate CO_2 tracing technique to be used at the surface, combining the signature of the injected gas (natural and tracer spiking) and the technical deployment on site.

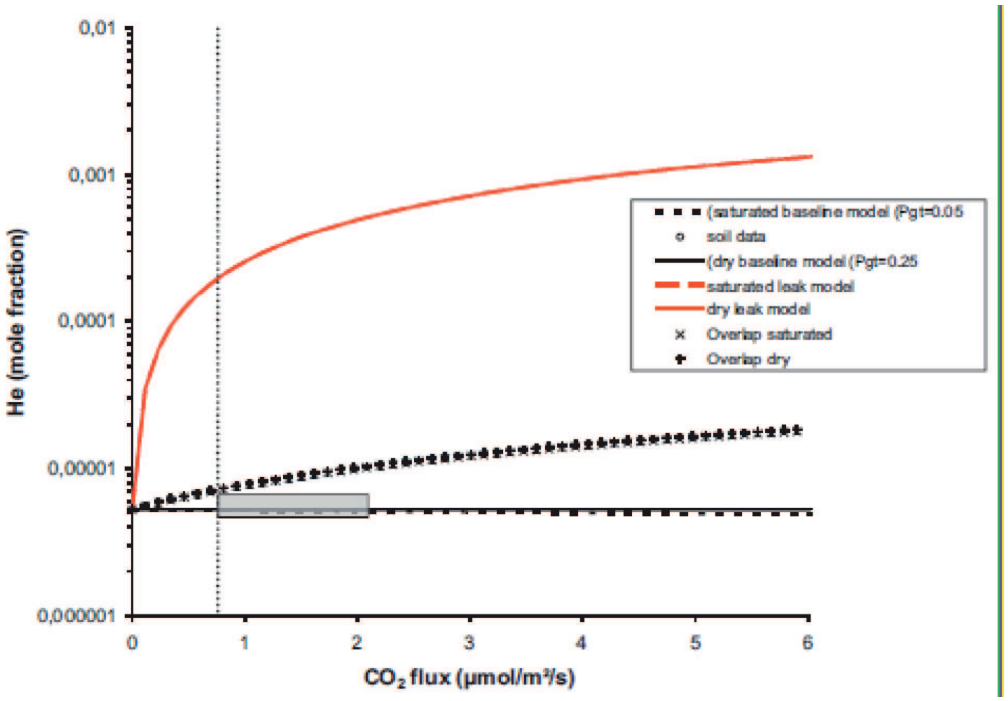

Figure 17: Helium concentration versus the flux at -1 meter calculated for a "wet" and a "dry" condition in the unsaturated soil in cases of 1) baseline (He = 5 ppm), 2) leaking of a gas with the composition of 10 % of the injected gas in Cohen et al. (2013) (He = 5 000 ppm), and 3) the overlapping of 1 % leakage with 99 % baseline CO_2. The grey rectangle represents the range of data measured on site for surface flux and He contents of soil gas at −1 m. The vertical line corresponds to the maximum surface flux expected by the numerical simulation (0.8 µmol m^{-2} s^{-1}). Calculations are based on the Dusty Gas Model as presented in Rouchon et al. (2011).

5. Conclusions and recommendations

With this work, we observed that in our studied case (a pilot site at human scale: an abandoned carbonate underground quarry located in the Gironde department in Aquitaine, France), a preliminary numerical modelling is relevant for the determination of the CO_2 plume extension, the optimal positions of the soil gas measurement points and the calendar to perform measurements. Moreover, (i) the natural CO_2 soil flux, (ii) the CO_2 contents in soil gas, (iii) the isotopic carbon composition of CO_2 and (iv) the composition of the soil gas in helium have been determined. All these results demonstrate that:

- a punctual monitoring approach should not be envisaged using CO_2 contents in soils for the detection of minute leakage, at least using the techniques employed in this study. The variability and reliability of the baseline data induce a high signal/noise ratio preventing the reliable identification of significantly increased CO_2 contents due to deep CO_2 fluxes. CO_2 concentration measurements would rather need to be performed at a sufficient depth not to be disturbed by the biological production of CO_2
- A punctual monitoring approach can be envisaged using CO_2 flux measurements by accumulation chamber methods, if considering several recommendations. These are 1) the collection of a sufficiently long duration of semi-continuous acquisition, 2) the correct filtering of the flux data to smoothen temperature effects, 3) the systematic comparison of flux data with a biological CO_2 production model calculation integrating the monitoring of environmental variables (weather station, soil saturation). However, the use of surface CO_2 flux measurements by the accumulation chamber method will be limited by the accuracy of the measurement method itself. In this study, accumulation chamber flux measurements would not permit to detect leak rates lower than 30 % of the natural baseline flux (0.6 µmol m^{-2} s^{-1}).
- CO_2-C isotopes and He content measurements in soil gases have strong potential for leak identification, proportional to the exotic character of the leaking gas compared to the atmosphere. With such methods, it would be possible to detect CO_2 leakage fluxes a low as several percents of the natural baseline flux (0.02 µmol m^{-2} s^{-1}).

In this study we demonstrated that the sensitivity analysis of different monitoring methods at the soil level are feasible with the following workflow: 1) multiple parameter baseline performance analysis in comparison with local reference points, 2) preliminary a priori numerical modelling, 3) signal/noise data treatment and determination of lower flux detection limits (FLDL) for each method. This approach should be employed during site characterization operations in order to define the site-specific surface monitoring strategy to be employed, and the related

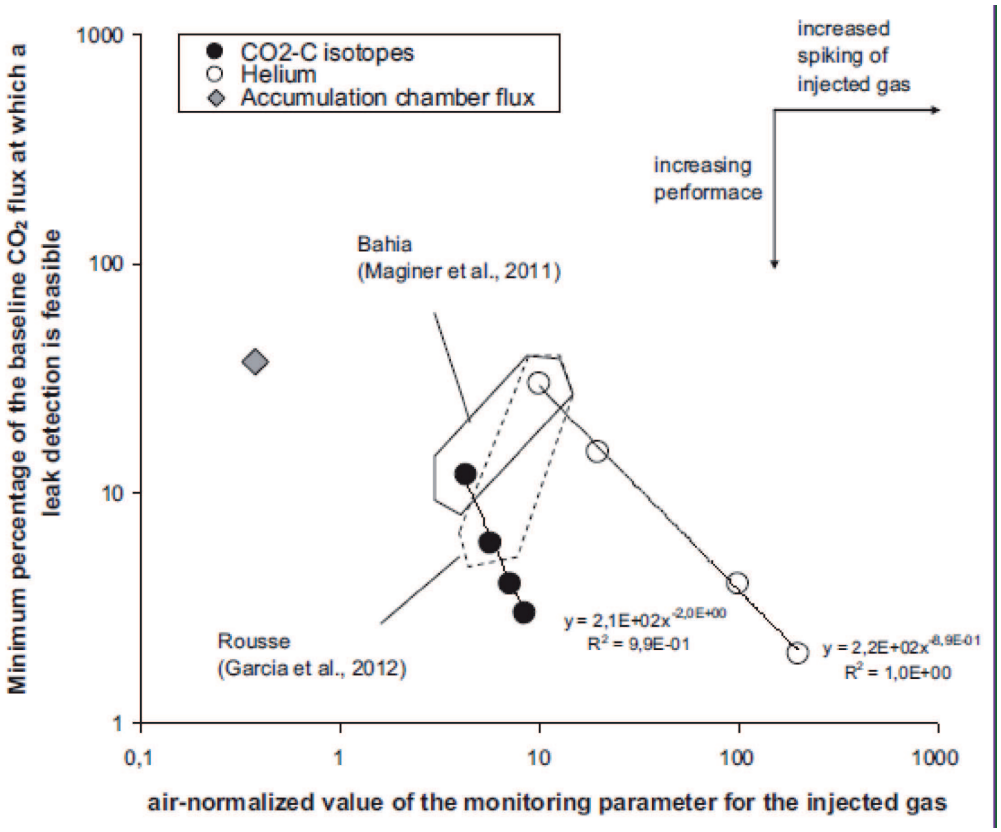

Figure 18: Compared leak-detection performances of accumulation flux chamber, CO_2-C isotopic ratio and He concentration. The Y axis represents the minimum leakage flux (as a percentage of the baseline flux measured in this study of 1.6 µmol m^{-2} s^{-1}) at which a leak detection is feasible with the different parameters presented.

infrastructures and costs to be impaired to the storage operation.

Acknowledgments

This research was conducted within the CO_2-Vadose Project and we thank the entire CO_2-Vadose team. This project is funded by ADEME and the Région Aquitaine, France. The authors are grateful to the IFPEN and research unit EA 4592 Géoressources et Environnement- ENSEGID, University of Bordeaux for creating a supportive and exciting research environment.

Bibliography

Albritton, D.L., Meira Filho, L.G., 2001. Technical summary. In: Houghton, J.T., et al., (Eds), Climate Change 2001: The Scientific Basis; Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report to the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, pp. 21-83.

Amundson, R., Stern, L., Baisden, T., Wang, Y., 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO_2. Geoderma 82, 83114. Bryant, E., 1997. Climate process and change. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, Ph., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B., 2013. The CO_2-Vadose project: Experimental study and modelling of CO_2 induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. Int. J. Greenhouse. Gas Control.

Evans, W.C., Sorey, M.L. Kennedy, B.M., Stonestrom, D.A., Rogie, J.D., Shuster, D.L., 2001. High CO_2 emissions through porous media: transport mechanisms and implications for flux measurement and fractionation. Chem. Geol. 177, 15-29.

Fabriol, H., Becquey, M., Huguet, F., Lescanne, M., Pironon, J., Pokryzska, Z., Vu-Hoang D., 2009. Results of investigations to design a monitoring program for a CO_2 storage project in the Paris Basin (France). Energy Procedia. 1(1), 2285-2291.

Gale, J., 2004. Geological storage of CO_2: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done ? Energy 29, Issues 9-10, 1330-1338.

Gal, F., Michel, K., Pokryszka, Z., Lafortune, S., Garcia, B., Rouchon, V., De Donato, P., Pironon, J., Barrs, O., Taquet, N., Prinet, C., Hy-Billiot, J., Lescanne, M., Cellier, P., Lucas, H., Gibert, F. The Lacq CO_2 capture and geological storage pilote project: subsurface geochemical characterization prior CO_2 injection (baseline survey), submitted at Int. J. Greenhouse Gas Control.

Garcia, B., Beaumont, V., Perfetti, E., Rouchon, V., Blanchet, D., Oger, P., Dromart, G., Huc, A.Y., Haeseler, F., 2010. Experiments and geochemical modelling of CO_2 sequestration by olivine: Potential, quantification. Appl. Geochem. 25, 1383-1396.

Garcia, B., Billiot, J.H., Rouchon, V., Mouronval, G., Lescanne, M., Lachet,V., Aimard, N., 2012. A Geochemical Approach for Monitoring a CO_2 Pilot Site: Rousse, France. A Major gases, CO_2-Carbon Isotopes and Noble Gases Combined approach. Oil & Gas Sci. Tech. Rev IFP Energies nouvelles. 67, n°2, 341-353.

Gaus, I., 2010. Role and impact of CO_2-rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks. Int. J. of Greenhouse Gas Control 4, 73-89. Hepple, R.P., Benson, S.M., 2005. Geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy: performance requirements and the implications of surface seepage. Environ. Geol., 576-585; DOI 10.1007/s00254-004-1181-2.

Holloway, S., 1997a. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Convers. Mgmt 38 (SS), S193-S198.

Holloway, S., 1997b. Safety of the underground disposal of carbon dioxide. Energy Convers. Mgmt 38 (SS), S241-S245.

Holloway, S., Pearce, J.M., Hards, V.L., Ohsumi, T., Gale, J., 2007. Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. Energy 32(7), 1194-1201.

IPCC (Intergovernmental panel on climate change). Climate change 2007: The physical science basis. Fourth assessment report, IPCC Secretariat, Geneva, Switzerland, 2007.

Jones, D.G., Barlow, T., Beaubien, S.E., Ciotoli, G., Lister, T.R., Lombardi, S., May, F., Mller, I., Pearce, J.M., Shaw, R.A., 2009. New and established techniques for surface gas monitoring at onshore CO_2 storage sites. Energy Procedia 1(1), 2127-2134.

Kerrick, D.M., McKibben, M.A., Seward, T.M., Caldiera, K., 1995. Convective hydrothermal CO_2 emission from high heat flow regions. Chem. Geol. 121, 285-293.

Klusman, R.W., 2011. Comparison of surface and near-surface geochemical methods for detection of gas microseepage from carbon dioxide sequestration. Int. J. Grennhouse Gas Control 5, 1369-1392.

Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E., 1998. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. J. of Hydrology 209 (1-4), 366-388.

Le Gallo, Y., Trenty, L., Michel, A., Vidal-Gilbert, S., Parra, T., Jeannin, L., 2006. Long-term flow simulation of CO_2 storage in saline aquifer. Proceedings of the 8th Conference on Greenhouse Gas Technologies, IEA, Trondheim, Norway, 19-23 June 2006.

Lewicki, J.L., Oldenburg, C. M., Dobeck, L., Spangler L., 2007. Surface CO_2 leakage during two shallow subsurface CO_2 releases. Geophys. Res. Lett. 34, L24402.

Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, Ph., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., Garcia, B, 2013. The CO_2-Vadose Project: Dynamics of the natural CO_2 in a carbonate vadose zone. Int. J. Greenhouse. Gas Control.

Magnier, C., Rouchon, V., Bandeira, C., Goncalves, R., Miller, D., Dino, R., 2012. Surface and subsurface geochemical monitoring of an EOR-CO_2 field: Buracica, Brazil. Oil & Gas Sci. Tech. Rev IFP Energies nouvelles. 67, 355-372.

McGrail, B.P., Schaef, H.T., Ho, A.M., Chien, Y.J., Dooley, J.J., Davidson, C.L., 2006. Potential for carbon dioxyde sequestration in flood basalts. J. of Geophy. Res.-Solid Earth 111, B12201, 13 pp.

Oldenburg, C.M., Lewicki, J.L., Hepple, R.P., 2003. Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification. Lawrence Berkeley National Laboratory Report LBNL-54089

Oldenburg, C.M., Unger, A.J.A., 2003. On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites: unsaturated zone attenuation. Vadose Zone J. 2, 287-296.

Oldenburg, C.M., Unger, A.J.A., 2004. Coupled vadose zone and atmospheric surface-layer transport of carbon dioxide from geologic carbon sequestration sites. Vadose Zone J. 3, 848-847.

Oldenburg, C.M. , Lewicki, J.L., 2006. On leakage and seepage of CO_2 from geologic storage sites into surface water. Environ. Geol. 50(5), 691-705.

Parra, T., Kohler, E., Michel, A., Moutte, J., 2007. Clayey cap-rock behavior in H2O-CO_2 media at low pressure and temperature conditions: a numerical approach. CMS 2007 (poster).

Rouchon, V., Estublier, A., Garcia, B., 2011. Procd de stockage gologique de gaz par analyses gochimiques de gaz rares. Patent n° 11/00.760.

Rouchon V., Magnier C., Miller D., Bandeira C., Gonalvez R., Dino R., 2011. The relationship between CO_2 flux and gas composition in soils above an EOR-CO_2 oil field (Brazil): a guideline for the surveillance of CO_2 storage sites. Energy Procedia, 4, 3354-3362.

Saiz, G., Black, K., Reidy, B., Lopez, S. and Farrell, E., 2007. Assessment of soil CO_2 efflux and its components using a process-based model in a young temperate forest site. Geoderma 139, 79-89.

Schaef, H.T., McGrail, B.P., Owen, A.T., 2010. Carbonate mineralization of volcanic province basalts. Int. J. of Greenhouse Gas Control 4, 249-261.

Simone, A., Mackie, E., Jenvey, N., 2009. CO_2 geological storage field development-Application of baseline, monitoring and verification technology. Energy Procedia 1(1), 2219-2226.

Tillier, E., Michel, A., Trenty, L., 2007. Coupling a multiphase flow model and a reactive transport model for CO_2 storage modelling. International Conference on Computational Methods for coupled problems in science and engineering, Santa Eulalia, Ibiza, Spain, 2007.

Trenty, L., Michel, A., Tillier, E., Le Gallo, Y., 2006. A sequential splitting strategy for CO_2 storage modelling. Proceedings of 10^{th} European Conference on the Mathematics of Oil Recovery, EAGE, Amsterdam, the Netherlands, September 2006.

White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S., Pennline, H.W., 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 53, 645-715.

Annexe D

The CO_2-Vadose Project: Experimental study and modelling of CO_2 induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone

Grégory Cohen[a], Corinne Loisy[a], Cédric Laveuf[a], Olivier Le Roux[a], Philippe Delaplace[b], Caroline Magnier[b], Virgile Rouchon[b], Bruno Garcia[b], Adrian Cerepi[a,*]

[a] *EA 4592 G&E, ENSEGID, University of Bordeaux, 1, allée F. Daguin, 33 607 Pessac Cedex, France*
[b] *IFP Energies Nouvelles 1&4, Avenue de Bois Préau, 92 500 Rueil-Malmaison, France*

Abstract

The CO_2-Vadose project aims at: (i) understanding the behaviour of CO_2 in the near surface carbonate environment during an induced CO_2 leakage, (ii) assessing numerical simulations associated with CO_2 release experiments, (iii) developing integrated field methodologies to detect and quantify a potential CO_2 leakage. A gas mixture of CO_2 with He and Kr was released in a cavity (9 m^3, 7 m deep) located in an abandoned limestone quarry in France. Different gas measurement techniques were used to follow the plumes diffuse migrations in the carbonate vadose zone. A first gas release experiment with Ar and He was performed for checking and validating the experimental protocol. Then, the experimental CO_2 and tracers induced leakage was performed to study the gas migration in the vadose zone. The numerical simulations done with COORES^{TM}code, associated with the experiment to describe the plumes extensions, were in good agreement near the source. The results show that CO_2 subsurface leakage can be anticipated thanks to inert gases used as tracers, like He and Kr. As part of a monitoring plan, the detection of noble gas increase could lead to the surveillance of the monitored area with accuracy.

Keywords: CO_2 geological storage, CO_2 leakage, Carbonate vadose zone, Geochemical monitoring, Numerical simulation, Diffusion

1. Introduction

The clear historical relationship between CO_2 emissions and changing atmospheric concentrations implies that continued fossil fuel, cement production and land-use related emissions of CO_2 at historical, present, or higher rates in the future will increase atmospheric concentrations of this greenhouse gas (*IPCC*, 1997). Due to annual human-induced carbon emissions of about 7×10^{15} g, atmospheric CO_2 concentrations have been increasing and for the last ten years, the growth rate of the atmospheric CO_2 concentration has been estimated to be between 1.58 and 2.53 ppm yr^{-1} (*Kapiluto et al.*, 2007; *Le Guénan and Rohmer*, 2011; *Tans*, 2010). Carbon capture and storage (CCS) is one of the options being considered to reduce the CO_2 atmospheric emissions resulting from human activities (*IPCC*, 2005). Indeed, geological sequestration has the potential capacity and longevity to significantly decrease the amount of anthropogenic CO_2 emissions, effectively sequestering it away from the atmosphere where it would otherwise act as a greenhouse gas (*Amonette et al.*, 2010; *Holloway et al.*, 2007; *Oldenburg and Unger*, 2003b). The interest in CO_2 capture and storage as a method of reducing CO_2 emissions has underlined the need for more knowledge regarding the geological storage capacity. Moreover, assessments will be needed to ensure that there is no CO_2 leaking from the intended storage formation (such as depleted oil and gas reservoir or brine formations) and seeping out of the ground. European Union Member States shall ensure that the operator carries out monitoring of the injection facilities, the storage complex (including where possible the CO_2 plume), and where appropriate the surrounding environment for the purpose of: (a) comparison between the actual and modelled behaviour of CO_2 and formation water, in the storage site; (b) detecting significant irregularities; (c) detecting migration of CO_2; (d) detecting leakage of CO_2; (e) detecting significant adverse effects for the surrounding environment; (f) assessing the effectiveness of any corrective measure; (g) updating the assessment of the safety and integrity of the storage complex in the short and long term, including the assessment of whether the stored CO_2 will be completely and permanently contained (Directive 2009/31/CE, 2009).

According to the terminology of gas migration of *Oldenburg and Lewicki* (2006), leakage is the migration in the subsurface away from the primary containment formation, while seepage refers to migration across the ground surface into the atmosphere or from subsurface rock or sediments into surface water. Because the ultimate failure of geologic CO_2 storage occurs when CO_2 seeps out of the ground into the atmospheric surface layer, and because elevated concentrations of CO_2 near the ground surface can

*Corresponding author

cause health, safety and environmental risks, monitoring will need to be carried out in the near-surface environment (*Esposito and Benson*, 2012; *Oldenburg et al.*, 2003). Thus, the deployment of CCS at an industrial scale implies the development of effective monitoring tools at some level of detail so that any leakage can be detected despite natural background variations which could mask this leakage, but also to quantify this leakage as required by the European Union (Directive 2003/87/EC, 2003; Cortis et al., 2008; Jeandel et al., 2010). Several studies, reviews and projects about the geological role, impact and barrier to the deployment of CO_2 storage (*Bachu*, 2008; *Gaus*, 2010) have been carried in different countries. They deal with subsurface monitoring tools to detect the CO_2 plume arrival and/or its discrimination from natural variations (*Battani et al.*, 2010; *Cortis et al.*, 2008; *Gal et al.*, 2010; *Jeandel et al.*, 2010; *Kharaka et al.*, 2010; *Locke II et al.*, 2011; *Schilling et al.*, 2009; *Spangler et al.*, 2009; *Würdemann et al.*, 2010) with numerical simulations (*Cook et al.*, 1998; *Cortis et al.*, 2008; *de Lary et al.*, 2012; *Esposito and Benson*, 2011, 2012; *Oldenburg and Unger*, 2004, 2003a,b; *Teng and Yamasaki*, 1998), risk management (*Le Guénan and Rohmer*, 2011), or social acceptance (*Oltra et al.*, 2010; *Polson et al.*, 2012) of CCS projects. Some of these projects include several above mentioned aspects of the CCS. For example, *Lewicki et al.* (2008) and *Amonette et al.* (2010) made CO_2 injections at different rates during several days from a shallow horizontal well (≈1.3 - 2.5 m depth) located under water table at the ZERT experimental field site. Besides testing different techniques to detect and quantify potential CO_2 seepage, they also characterized the spatiotemporal evolution of the CO_2 seepage highlighting the influence of external factors such as the natural background biological fluxes, the meteorological parameters or the soil moisture content. *Lewicki et al.* (2008) compared a 2-D numerical model (TOUGH2/EOS7CA) and field CO_2 measurements to elucidate CO_2 migration processes and predict the magnitude and geometry of CO_2 seepage signals. They showed the importance of a natural CO_2 baseline before the CO_2 injection into the storage reservoir.

The purpose of the CO_2-Vadose project is to set up an experimental site in a natural carbonate quarry in France in order to: (i) study the natural limestone CO_2 dynamics, (ii) study the ability of the limestone to buffer any CO_2 leakage, (iii) allow adjustment of a 3D-multiphase model simulating the behaviour of carbonate-water-gas interactions and (iv) to develop protocols, methods and geophysical or geochemical monitoring tools in the subsurface vadose zone in case of CO_2 subsurface leakage or seepage. Experimental site characterisations, near surface detection techniques, natural CO_2 dynamics in the vadose zone and preliminary modelling using the COORES^{TM}code have already been reported (*Loisy et al.*, 2013; *Garcia et al.*, 2013). The present paper presents two field gas leakage experiments (argon and helium test experiment and CO_2 and tracers experiment) carried out in the vadose zone. The goal of these atypical experiments was to release a mixture of CO_2 and tracer compounds in a cavity, located at about 7 m in depth in an abandoned limestone quarry, to follow their diffuse migrations in the carbonate vadose zone, and to assess the buffering capacity of the vadose zone with respect to this diffuse CO_2 leakage. This is, to our knowledge, the first experimental site looking at CO_2 diffusive leakage in the vadose zone in carbonates. This article will describe the experimental gas release cavity, methodologies, numerical simulation and experimental results and conclusions from the gas mixture release experiments carried out in the project. The focus here is mainly on the geochemical results. *Le Roux et al.* (2013) will present the geophysical results.

2. Experimental field site and design

The experimental site is an abandoned underground limestone quarry in the Gironde department in Aquitaine, France. The age of the carbonate formation is upper 1b Oligocene and it is about 30 m thick. The vadose zone, of about 21 m in depth, overlies the water table. The top of the gas injection cavity is about 7 m below the surface. It is covered by 0.6 m of limestone, 2.5 m of clay, 3.2 m of limestone and 0.7 m of soil. The soil surface is nearly flat and the vegetation is composed of grass and lime trees. Due to this clay zone highlighted during ground investigations and to a high and variable natural CO_2 background (avoiding the detection of a few hundred ppm of CO_2 variations in the near surface) (*Garcia et al.*, 2013; *Loisy et al.*, 2013), gas plumes were followed only in the underlying limestone. Calcimetry measurements revealed that the limestone strata around the injection cavity have a $CaCO_3$ content of 98 ± 2 %, a porosity varying between 28.5 and 41.5 %, permeability between 4.3 and 11.8 D, and the water saturation between 15 and 50 %. More details on the geological properties can be found in *Loisy et al.* (2013). The experimental injection room is a cavity previewed with an open access on a wall. The open access is represented by a screwed acrylic glass window sealed with silicon which was closed for the experiments. The injection room has a volume of about 9 m^3 and an approximately 3.8 m^2 leakage surface in the roof. Except for the roof, the inside of the cavity was painted with two coats of special paint (Depro choc impregnation and Depro choc contact, Deproma), allowing gas transfer only through the roof of the cavity. The equipment used during the experiments was installed adjacent to the cavity.

3. Material and methods

3.1. Climatic parameters and gas measurements

Before performing the gas release experiments, an array of probes (TDR, weather station located at the surface) was set up on the site. More details can be found in *Loisy et al.* (2013).

In order to measure different parameters in the quarry during the gas leakage experiments such as pressure, temperature and moisture content, probes were set up inside and outside of the experimental cavity. Different acquisition rates were used for these parameters, with different precision, depending on the experiment. For the first Ar and He release test, a single temperature and pressure probe (Baro-Diver, Schlumberger, Canada) was used inside the cavity with acquisition every minute for about 17 days. Whereas, for the CO_2 and tracer release experiment, Baro-Diver probes were used inside and in front of the cavity with 2-minutes acquisition for about 33 days. Another probe was set up inside the cavity with 10-seconds acquisition for about 2.5 days to focus on the gas mixture release period. An hygrometry probe (Data Logger EBI 20, ebro Electronic GmbH, Co. KG, Germany) was set up inside the cavity behind the acrylic window during both experiments and the data were acquired manually.

The gas probes were set up in the limestone all around the cavity as shown in Figure 1. The probes were put in holes of about 4.8 cm in diameter and 45 cm in depth. The holes were sealed with a rubber cork perforated to allow two tubes of 1.5 mm diameter to go through. The gas sample was extracted from the hole through one tube and re-injected through the second after analysis to minimise the pressure disturbance into the limestone. These tubes were connected to a U-shaped semi-permeable membrane (Accurel PP V8/2 HF, Membrana GmbH, Germany) in order to allow gas but not water transfer. These probes were connected to a new experimental system allowing measurements of CO_2 concentrations in the subsurface. This array of probes permitted the natural baseline of CO_2 concentrations to be assessed at different depths (*Loisy et al.*, 2013).

A protocol was set up to collect and analyse gas samples with a micro-GC and a QuadSoil apparatus (described later). To collect the samples, tubes and a manual pump (MV8010, Mityvac) were linked to the probes through a T connected to the new experimental CO_2 monitoring system. The manual pump was preferred to an electrical one because (i) with a specific protocol, the pumping was easier to reproduce and not dependent on the operator, (ii) it caused less disturbance to the limestone, (iii) the electrical pump would provide a pumping time too short for a low flush volume, and (iv) would be no problem arising from the electricity supply during sampling. Gas samples were pumped 30 times (experimentally determined) to flush the dead volume of the tubes and then directly analysed on the micro-GC (described later), or collected in stainless steel tubes after a 60-seconds equilibration period to be analysed with the QuadSoil (described later). The tubes were previously evacuated to 10^{-3} mbar using the QuadSoil pump system. This sampling protocol gave reproducible analyses.

A new in situ experimental CO_2 monitoring system was set up near the experimental cavity in order to follow three times per day the CO_2 concentration in the limestone. This system is composed of: (1) the gas probes spread all around the cavity, (2) solenoid valves, (3) an automatic controller, (4) a pump (NMP-05B, KNF Neuberger, France) and (5) two on-line CO_2 analysers (LI-820 CO_2 gas analyser, LI-COR Biosciences, USA). Probes were connected to solenoid valves driven by the controller. This controller switches between purging and gas measurements every six minutes. This experimentally determined measuring time is sufficient to both purge the system and obtain a stable value during the measurement. The two online Li-Cor analysers measured CO_2 concentrations between 0 and 2 000 ppm and between 0 and 20 000 ppm respectively. The Li-Cor analysers were calibrated with nitrogen for the zero and CO_2 standards of about 1 000 and 10 000 ppm for two span values. The gas concentration measurements were recorded with a dataTaker (DT50, DT600, data Taker Pty Ltd) every two minutes. More details can be found in *Loisy et al.* (2013).

A micro gas chromatograph (Micro-GC CP-4900, Varian, Inc., USA) was used to separate and quantify atmospheric gases like nitrogen, oxygen, argon and/or CO_2 depending on the gas release experiment. The three main components of the atmospheric gas (N_2, O_2, Ar) were separated on the MS5A column (10 m) and quantified with the TCD (Thermal Conductivity Detector) of the micro-GC during the Ar and He experiment. The difficult part was to separate Ar from O_2. Therefore a specific low pressure and temperature method was developed, at least for low concentrations of Ar (about 9 000 ppm) with an atmospheric oxygen level (about 200 000 ppm) or for high Ar concentrations up to 1 000 000 ppm with a lower oxygen content. Moreover, the fact that Ar concentrations varied so much required two calibration curves for Ar: one for low concentrations (1 000 - 50 000 ppm), and another for high concentrations (100 000 - 950 000 ppm). Beside the original CO_2 monitoring system, the micro-GC was also used for high CO_2 concentrations (above 20 000 ppm) and to validate concentration values between 1 000 and 20 000 ppm from the Li-Cor apparatus. The CO_2 was separated from air on the PPQ column (10 m) and quantified with the TCD of the micro-GC. The micro-GC detection limit is 20 ppm. Global relative uncertainties for the quantification of N_2, O_2, Ar and CO_2 with this method are less than 4, 8, 10 and 6 %, respectively.

The noble gases elementary composition was determined by quadripolar mass spectrometry after the treatment of the gas sample through an ultra high vacuum (10^{-9} mbar) preparation line. In order to guarantee negligible atmospheric contamination after sampling, only samples in stainless steel tubes were analyzed. This QuadSoil line allowed the compositions of He and Kr to be determined. For each sample, the response of the spectrometer was calibrated by performing systematic analyses of a purified air dose (Calibrated Dose) for which the quantities of He, Ne, Ar and Kr were controlled daily by an air standard analysis. The global relative uncertainty for the quantification of noble gases with this method is: He: 10 %; Ar: 5 %;

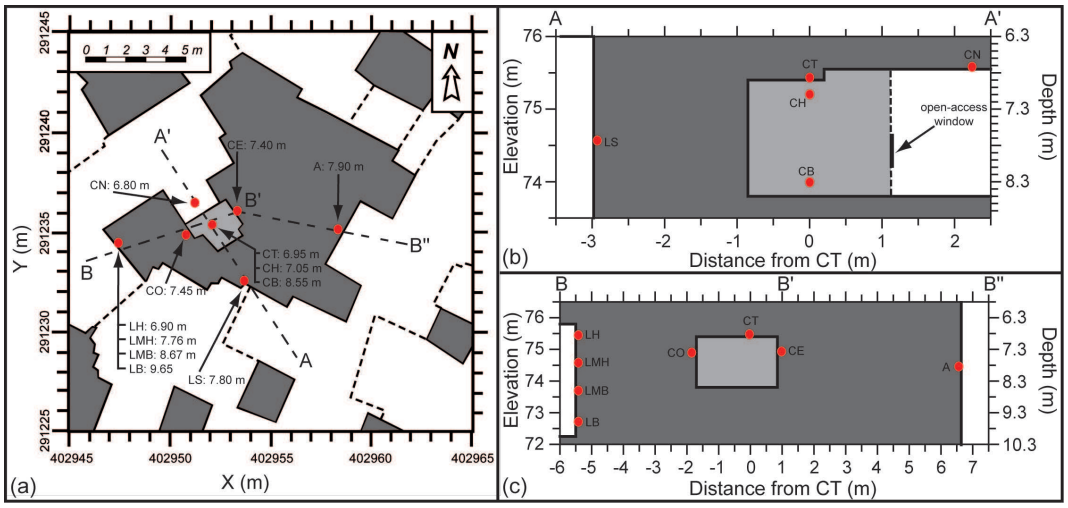

Figure 1: Map of the experimental cavity with gas probes implementation in (a) X-Y plan, (b) AA-Z plan, (c) BB-Z and BB-Z plan. Limestone is represented in dark grey while air areas are in white. The experimental cavity is represented in light grey.

Kr: 8 %, as described by *Garcia et al.* (2013).

The gas release apparatus of the experiment was designed so that the gas appeared throughout the cavity at the same time without inducing any pressure perturbation. These requirements were primordial in order to keep the diffusive condition maintained. The release of the gas mixture into the experimental cavity was made through a tube connected to pressurized gas bottles. Inside the cavity, the gas mixture was spread up from the bottom of the cavity through a main PVC tube pierced with mm holes along its length. The main PVC tube was covered by PVC plates allowing for turbulent flow out of the tube to be isolated from the bulk cavity volume (Figure 2).

In order to succeed with the CO_2 and tracer leakage experiment, a first experimental gas release test was executed to check and validate the experimental set up and protocols. Two inert gases were chosen for this first experiment, avoiding chemical perturbation of the limestone: He because it would be used in the CO_2-tracer experiment as a tracer and Ar because its molar mass is close to that of CO_2. Therefore a gas mixture composed of 900 000 ppm Ar and 100 000 ppm He was released inside the experimental cavity. Due to the higher background levels of Ar, more gas was released for this experiment than for the CO_2 and tracer experiment to try to observe it a few meters away in the limestone. The gas was released for 9 h with an average flow rate of about 1.9 m^3 h^{-1} so that about 17.4 m^3 of gas were released in total. The experimental CO_2 and tracer leakage experiment was made with two chemically inert gases used as tracers: He and Kr. The physical properties of Kr are less similar to CO_2 than those of Ar but it is easier to detect due to its lower natural concentration in the limestone. A gas mixture composed of about 900 000 ppm CO_2, 50 000 ppm He and 50 000 ppm Kr was used. The second gas release experiment was not performed until the gases concentrations have returned to background levels, about six months after the initial test.

In order to describe the gas concentration evolution in the limestone, the following parameters were calculated for each probe (Table 1):

- Minimum: average value of concentrations measured 2 days before the gas release (in ppm),
- Maximum: the highest value measured after the gas release (in ppm),
- Enrichment factor calculated as: $F = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{min}}$ (-),
- Top of the peak or retention time: centre of the period for which the normalized peak value was over 99 % (in days),
- Width at half height: width of the peak when its normalized value was over 50 % (in days),
- Delay time: difference of the maximum concentration arrival time between experimental and simulated results (in days),
- Maximum concentration factor: maximum concentration ratio between simulation and experimental results (-).

The normalization of each value was made following the relation:

$$C_{Norm} = \frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} \quad (1)$$

The molar volume of the gases at 14.5 °C and 1 atm was calculated following the MacCormack and Schneider (1950) equation (*Plummer and Busenberg*, 1982):$V_m = 82.056 \times T + 22265 \times (3.9386 \times 10^{-3} -$

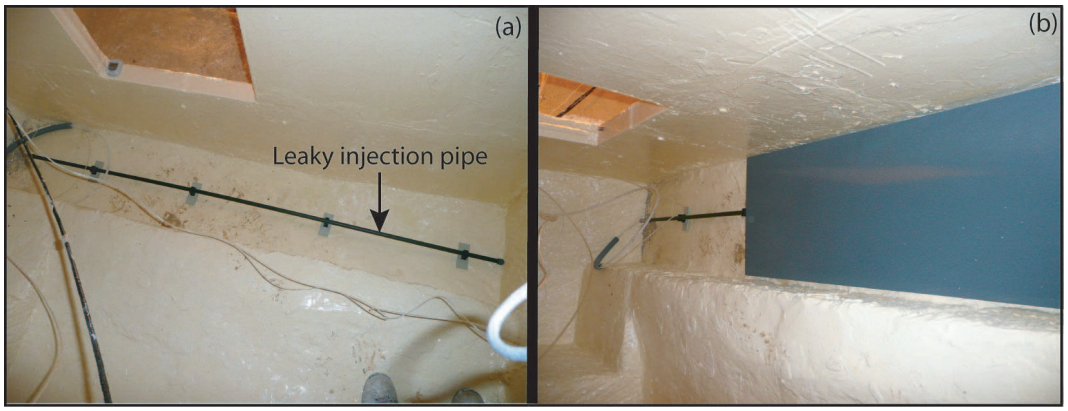

Figure 2: Experimental cavity gas release system: (a) gas release tube located along the wall in a hollow of the cavity; (b) plate covering the gas release tube permitting to fill the space between the ground and the plate.

$1.0790 \times 10^{-6} \times T - 2.0787/T - 0.6002 \times 10^5/T^3$)with T in Kelvin, and so approximated to 23.5 L mol^{-1}. This value was used to calculate the gas fluxes through the roof of the cavity from the time, the volume and the leakage surface of the experimental cavity.

3.2. Numerical modelling

The numerical simulation used the COORES^{TM}(CO_2 Reservoir Environmental Simulator) code which is a research code designed by IFP New Energies to study CO_2 storage processes from the well to the basin scale (*Trenty et al.*, 2006; *Tillier et al.*, 2007; *Parra et al.*, 2007; *Le Gallo et al.*, 2006). The geometry model allows users to map media properties with a high precision. With a structured or unstructured grid, COORES^{TM}simulates multicomponent three-phase and 3-D fluid flows in heterogeneous porous media. Molar conservation equations are solved with a fully-coupled system by a Newtonian approach. The permeability and capillary pressure changes due to porosity variations are taken into account with different porosity-permeability and porosity-capillary pressure laws such as Kozeny-Carman, Labrid or Fair-Hatch laws (*Le Gallo et al.*, 1998). A more detailed description of the numerical model used in this study can be found in *Garcia et al.* (2013). The geometrical characteristics of the quarry have been reproduced as closely as possible in a large X-Y-Z domain of 22 m × 23 m × 12 m divided into 80×72×49 size optimised cells. The limiting conditions of the model were an ideal atmospheric boundary at the top and a zero flux condition at the walls and bottom of the numeric experimental cavity (ΔX = 2 m, ΔY = 2.25 m, ΔZ = 2 m). Average values have been taken to describe the experimental site (limestone, clay zone and experimental site air properties). The limestone porosity was set at 30 %, the permeability at 10 D, and the tortuosity at 1.5. The water saturation in the carbonate formation was set at 25 %. The molecular diffusion of CO_2, He, Ar and Kr in the air was set at 1.00, 6.40, 1.25 and 0.85 m^2 d^{-1}, respectively. The dissolution in water was only taken into account for the CO_2 (KI = 1 115) since noble gases have more affinity for the gas phase than for the water phase. These physical and geochemical parameters for the numerical simulation are presented in Table 2 and Table 3.

Table 3: Chemical properties of the numerical model

	Molar weight (g mol^{-1})	Molecular diffusion in air (m^2 d^{-1})	Dissolution in water (KI)
Air	28.8	1.25	-
CO_2	44	1.00	1115
He	4	6.40	-
Ar	39.95	1.25	-
Kr	83.8	0.85	-

4. Results

4.1. Test experiment with Ar and He

The pressure and temperature evolution of the Ar and He gas release experimental test over 17 days are presented in Figure 3. Due to meteorological station failure, surface weather parameters were only recorded during the first two days of the experiment. The cavity atmospheric pressure varied between 1 021 and 1 041 mbar, following the surface pressure variations. As shown in Figure 3, the pressure injection perturbation was within natural barometric variations. The temperature inside the cavity varied from about 14.9 to 13.2 °C. It decreased drastically at the beginning and during the gas mixture release period and then stabilized around 13.3 °C after the injection period. This high temperature level during the gas release phase was due to human presence inside the cavity a few minutes before the experiment started. A temperature peak could be observed between day 7 and 8 after the gas release started

Table 1: Limestone He, Kr and CO_2 peaks characteristics and numerical simulation comparison

Probe	Gas	C_{min} (ppm)	C_{min} (ppm)	Enrichment factor (%)	Retention time (days after gas release started)	Width at half height (days)	Delay time (exp − sim) (days)	$\frac{C_{max_sim}}{C_{max_exp}}$ (-)
A	CO_2	427	692	62.1	49.78	87.9	33.8	13.1
CN	CO_2	438	> 10946	>2399	<1.31	<1.81	Too close	Too close
LS	CO_2	425	>2125	>400	6.43<LS<13.43	<7	12.7	52.1
LH	He	5	133	25.7	<0.956	<2.6	<0.21	8.5
	Kr	1	169	168.3	4.35	<18	−3.65	6.6
	CO_2	423	696	64.5	28.97	40.8	21.0	26.2
LMH	CO_2	466	1196	156.7	16.30	30.2	8.3	15.2
LMB	CO_2	395	1286	225.6	13.15	19.9	5.2	13.6
LB	CO_2	393	1011	157.3	13.14	19.2	5.1	14.3

Table 2: Physical properties of the numerical model

	Porosity (%)	Permeability (mD)	Water saturation (%)	Tortuosity (-)	Van Genuchten	Brooks and Corey	ΔX (m)	ΔY (m)	ΔZ (m)
Experimental cavity	100	10^6	1	0.01	(-)	(-)	2	2.25	2
Cavity faces	0.1	0.01	1	-	-	-	-	-	-
Air	100	10^6	1	0.1	-	-	-	-	-
Limestone	30	10^4	25	1.5	$n = 1.458$ $\alpha = 0.458$ $m = 0.314$	$\lambda = 0.781$ Pd= 0.080	-	-	-
Clay	1	1	-	-	-	-	-	-	2.5

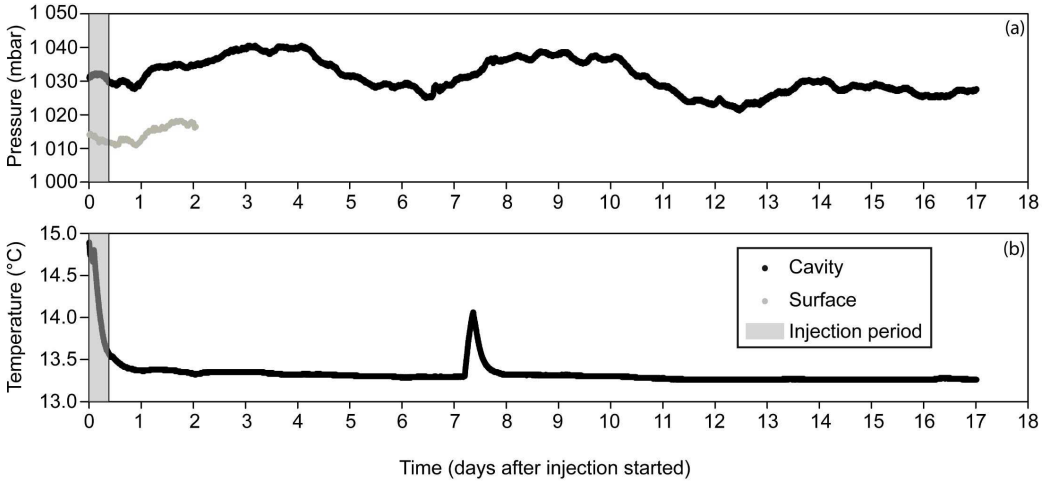

Figure 3: Evolution of (a) the pressure in the cavity (black dots), at the site surface (grey dots) and of (b) the temperature in the cavity during Ar and He experiment. The gas release period is represented with the grey zone.

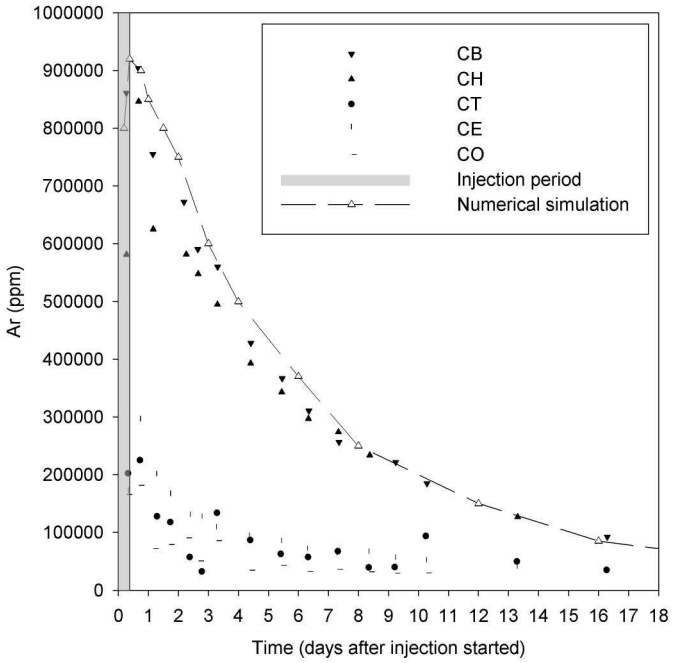

Figure 4: Evolution of the simulated and experimental Ar concentrations during Ar and He gas release experiment in the cavity: inside (CB and CH, at the bottom and the top of the cavity, respectively) and around (CE, CO: in the wall of the cavity in the carbonate formation and CT: in the roof of the cavity in the carbonate formation). The gas release period is represented with the grey zone.

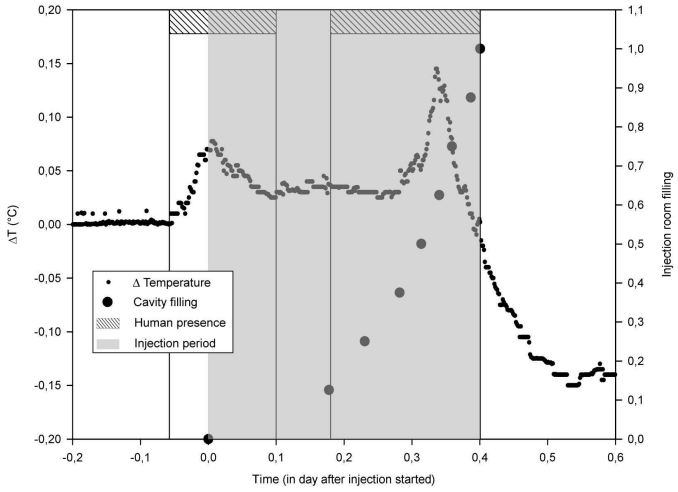

Figure 5: Evolution of the temperature difference (small dots) between outside and inside the experimental cavity during CO_2 and tracers gas release period and injection cavity gas filling (big dots). The gas release period is represented with the grey zone and the human presence with the backward diagonal boxes.

due to a spotlight being moved close to the experimental cavity.

The Ar concentrations in and around the experimental cavity are presented in Figure 4. The Ar concentrations at the top (CH) and the bottom (CB) of the cavity varied between 900 000 ppm at the end of the gas release period, and 100 000 ppm about 17 days after gas injection started, decreasing with time. These concentrations were the same for about 6 days after the gas release started and then followed the same trend. Concerning the probes in the roof (CT) and on the wall (CE and CO) of the experimental cavity, the measured concentrations were between 300 000 and 30 000 ppm, also decreasing with time.

Due to a high natural level of Ar in the limestone and subsurface area (about 9 300 ppm), and because of the uncertainty of the measurement of Ar and the difficulties of sampling, no relevant Ar results were obtained in the limestone or subsurface area. Moreover, rough quarry atmospheric conditions were damaging the micro-GC MS5A separation column faster than in the laboratory, affecting the O_2 and Ar separation and so leading to frequent column conditioning. He measurements at the surface were not relevant either suggesting the presence of an impermeable zone above the experimental cavity.

This first gas release experimental test allowed the experimental protocol to be checked and experience gained before the gas release part of the experiment. Improvements of gas sampling were made after this first test experiment improving considerably the repeatability of the gas analyses. This experiment led to a change from Ar to Kr as a complementary tracer with He. Moreover, it highlighted the impermeable rock layer above the experimental cavity which appeared to be a clay zone after further ground investigations.

4.2. CO_2 and tracers release

The gas composition which was introduced into the experimental cavity for the second experiment was as follows: CO_2 = 855 500 ppm, He = 58 115 ppm, Kr = 74 800 ppm, N_2 = 7 400 ppm, O_2 = 3 850 ppm, Ar = 335 ppm.

This gas mixture was released in the experimental cavity for about 9.6 h from 8 pressurized gas bottles. The mixture release rate was estimated between 0.3 and 4.2 $m^3\ h^{-1}$, with an average of 1.16 $m^3\ h^{-1}$. It was low at the beginning and higher when the bottom of the cavity was filled. At the end of the release period, about 11.2 m^3 of gas had been released inside the cavity, corresponding to about 17.9 kg of CO_2. The gas filling of the cavity and the temperature difference between the outside and inside of the cavity are given in Figure 5.

The evolution of the pressure, temperature and moisture during the experiment are presented in Figure 6. A more detailed appraisal was made around the gas release period trying to understand how much the whole system was disturbed. During the experiment, the atmospheric pressure at the surface, above the experimental site, varied between 990 and 1 040 mbar. Inside the quarry, it ranged between 1 000 and 1 060 mbar. The pressure variations inside and outside the quarry were similar as observed during the first Ar and He test experiment. During the entire experiment,

the difference between pressure cells inside and outside the cavity did not exceed 2 mbar. The difference was about 0 and 0.6 mbar except at the end of the gas release period when the pressure difference reached 1.3 mbar. The temperature near and inside the cavity varied from 14.15 to 14.45 °C. It started to rise a few hours before the gas release reaching 14.45 °C during the release as shown in Figure 6. After the gas mixture release, the cavity temperature decreased regularly with time stabilizing between 14.15 and 14.2 °C about 18 days after the release started. Outside the cavity, the temperature dropped just after the end of the gas release. Because of human activity near the cavity, the decrease was quicker and sharp oscillations could be observed later. Inside the cavity, these oscillations were buffered by the wall of the cavity but could still be observed. During the gas release period, the moisture level dropped from above 97 % to about 70 %. Once the gas release in the experimental cavity was over, the moisture level increased to its initial value, at around 99 %, about 30 days after the gas release started. During the whole experiment, no hydric variation was recorded by the TDR meaning that pressure variations did not induce water movement in this part of the vadose zone.

As shown in Figure 5 and Figure 6, the gas release was finely controlled in order to avoid huge physical, and especially pressure, perturbations. The pressure perturbation linked to the gas release can be considered as negligible. Indeed, the pressure difference between outside and inside the cavity was less than 2 mbar as shown in Figure 6 (b). Moreover, natural pressure variations evolved by about 4 mbar at the same period and about 44 mbar during the whole experiment. The temperature was more affected, especially during the gas release period, due to human activity near the cavity. Actually the temperature in the cavity increased by about 0.25 °C during the gas release instead of decreasing due to gas expansion, except when the gas release flow rates were higher during the injection of bottles 4 to 8. This decrease was compensated by a higher human activity in switching the gas bottles in front of the cavity, especially during the injection of the final bottles. The temperature outside the cavity increased every time someone was collecting data nearby, going back to its natural value quicker than in the cavity due to the buffering effect of the cavity wall. Moisture dropped by about 30 % due to dry gas release, causing the most important physical perturbation in the experimental cavity during the injection period. This perturbation was only seen in the cavity with no variation recorded in the limestone.

The initial cavity gas composition was close to atmospheric concentrations (ca. 780 000 ppm N_2, 200 000 ppm O_2, 9 300 ppm Ar, 400 ppm CO_2, 5 ppm He and 1 ppm Kr). This changed to about 47 900, 48 100 and more than 760 000 ppm for He, Kr and CO_2, respectively.

In Figure 7 is presented the evolution of CO_2 concentrations at the top (CH) and at the bottom (CB) of the cavity over time on a logarithmic scale. The CO_2 concentrations around the cavity (CE, CO and CT) are also shown from the numerical simulations. The CO_2 concentrations increased from an initial 400 ppm to about 760 000 ppm at the top and 910 000 ppm at the bottom of the cavity. Once the gas release was over, CO_2 concentrations started to decrease almost linearly with the logarithm of time. The concentrations measured at the top, in the roof and at the bottom of the cavity were the same about 6 days after the gas release started. The same time was needed for CE and CO, on the sides of the cavity, to equilibrate with each other. The simulated maximum concentration of CO_2 (about 825 000 ppm at the cavity centre) was in good agreement with a balanced average of the concentrations measured at CH and CB sampling points at the end of the gas release period. Differences of CO_2 concentrations measured at the top and at the bottom of the cavity could be explained by the molar mass and diffusivity differences of CO_2, He and Kr, inducing slightly fractionated gas distribution inside the cavity. That is why a higher CO_2 concentration than the injected gas mixture was measured at the bottom of the cavity. The difference between the numerical and experimental CO_2 concentration decrease rates can be explained by a lower limestone tortuosity factor, water-saturation level and/or a bigger limestone permeability or porosity in the neighbourhood of the injection cavity than the average values used for the simulation (Table 2). Since the CO_2 concentration was smaller in the gas mixture than ordered (and simulated), in the cavity was injected less CO_2 than expected. Despite these differences, the numerical simulation was in averall agreement with the experimental observations for the CO_2 in the experimental cavity. The CO_2 gas flux through the roof of the cavity is presented in Figure 8. This decreased from about 8.5 to 0.1 mol m^{-2} d^{-1} in 35 days. The He and Kr fluxes through the roof of the cavity are also presented in this Figure. They decreased from about 0.75 and 0.80 to 0.01 and 0.02 mol m^{-2} d^{-1} in 20 days, for He and Kr, respectively.

The He and Kr concentrations at the CH sampling point inside the cavity are presented in Figure 9. This shows the evolution of these two tracers at the top of the cavity and the data obtained through the numerical simulation with time on a logarithmic scale. The He concentration decreased from its initial 47 900 ppm at the end of the gas release to about 8 ppm 33 days after the gas mixture release started. The Kr concentration decreased from its initial 48 100 ppm at the end of the gas release period to about 1 606 ppm 33 days after the gas release started. The numerical simulated maximum concentrations of He and Kr (about 39 200 and 46 000 ppm, respectively) were about 1.22 and 1.05 (respectively for He and Kr) lower than the experimental ones at the end of the gas release period since the actual gas mixture was enriched in these elements compared to the ordered (and simulated) composition. The numerical simulation showed that the concentrations in He should decrease faster than those in Kr, due to higher molecular diffusivity for He than for Kr.

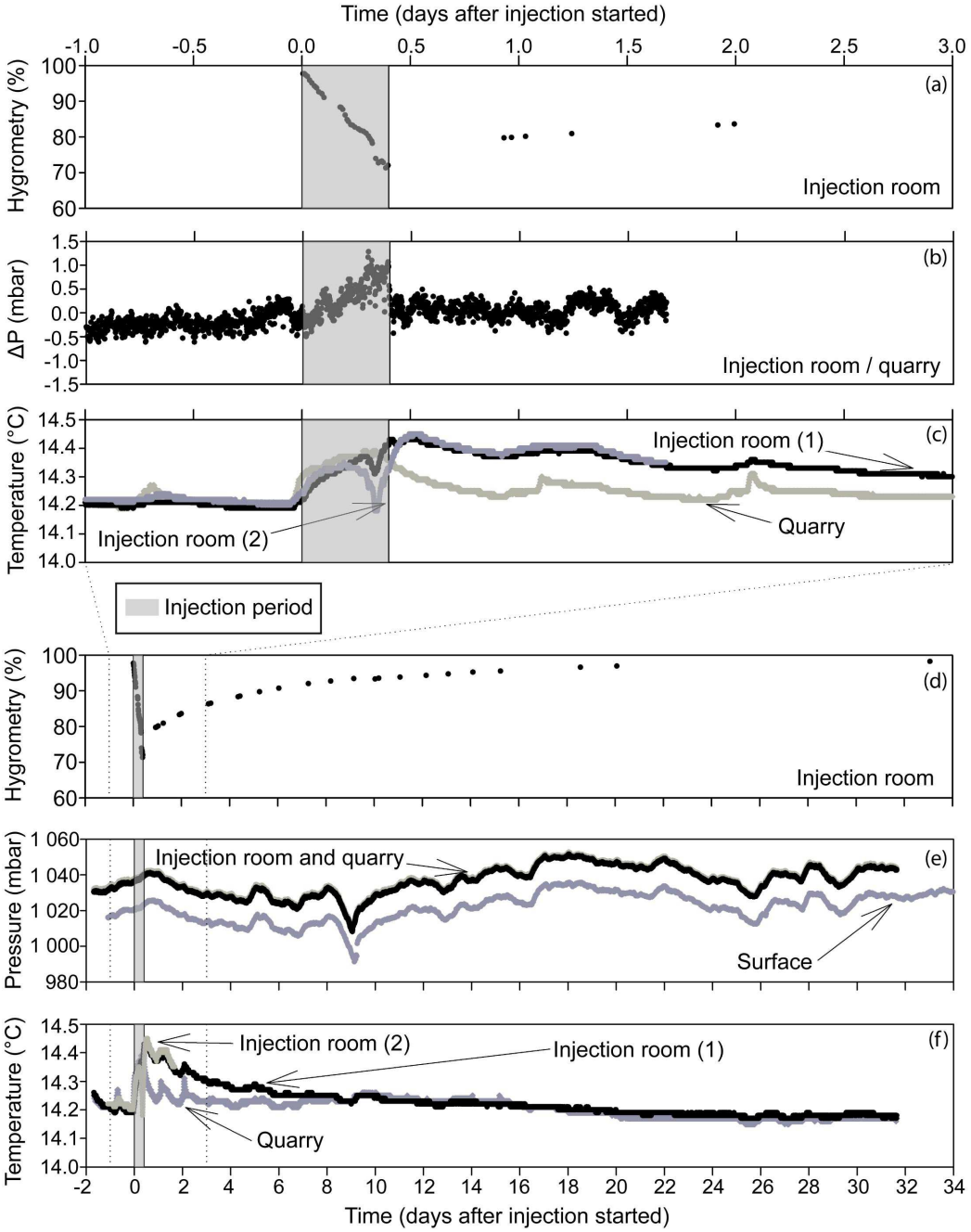

Figure 6: Evolution of the climatic parameters during CO_2 and tracers experiment with zoom on gas release period (a, b and c): (a and d) evolution of hygrometry inside the cavity; (b) evolution of the pressure difference between inside and outside the experimental cavity; (c and f) evolution of temperature in the quarry and inside the cavity with an acquisition time of 2 min (1) and 10 s (2); (e) evolution of pressure inside cavity, in the quarry, and at the surface of the experimental site. The gas release period is represented with the grey zone on every graphics.

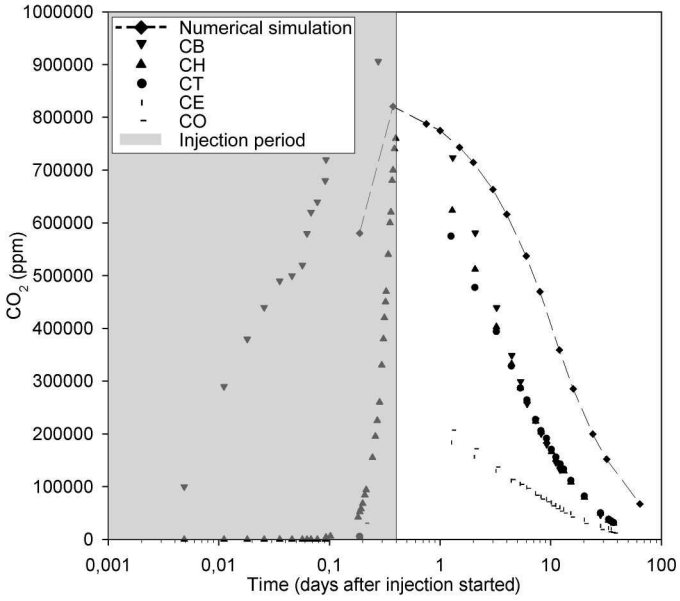

Figure 7: Evolution of simulated (dot line) and experimental CO_2 concentrations during CO_2 and tracers gas release experiment in the cavity: inside (CB and CH, at the bottom and the top of the cavity, respectively) and around (CE, CO: in the wall of the cavity in the carbonate formation and CT: in the roof of the cavity in the carbonate formation). The gas release period is represented with the grey zone.

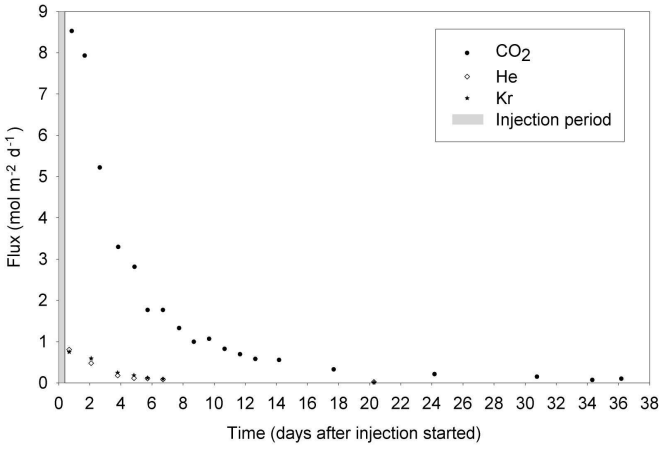

Figure 8: Experimental CO_2, He and Kr fluxes through the roof of the experimental cavity during CO_2 and tracers gas release experiment. The gas release period is represented with the grey zone.

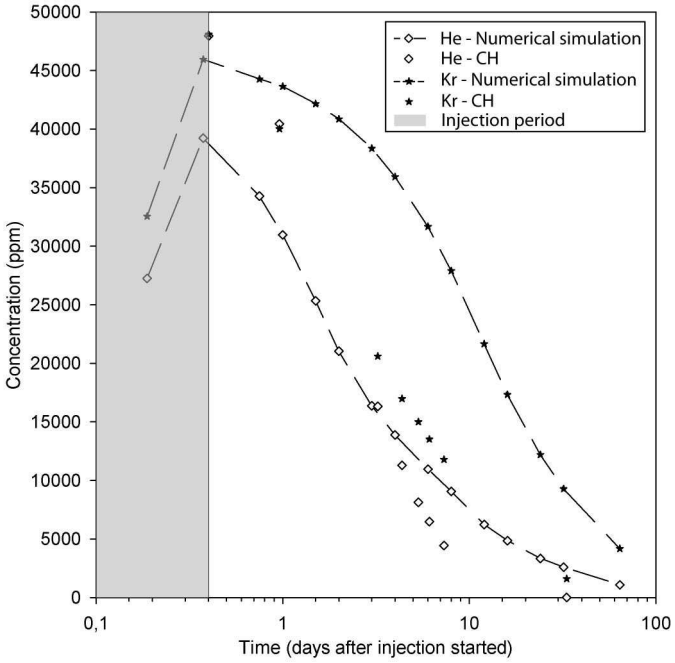

Figure 9: Evolution of He and Kr concentrations inside the experimental cavity (CH, at the top of the experimental cavity) and results from the numerical simulation (dot line) during CO_2 and tracers experiment. The gas release period is represented with the grey zone.

That was validated with the experiment. The difference between numerical and experimental decrease rates can be explained by a lower limestone tortuosity factor, water-saturation level and/or a bigger limestone permeability or porosity in the neighbourhood of the cavity than the average values used for the simulation (Table 2). Despite these differences, the numerical simulation was generally in agreement with the experimental observations for the tracers in the experimental cavity.

The CO_2 and tracer concentration evolution measured at the LH sampling point (about 3.6 m from the experimental cavity) as well as numerical results for that point are presented in Figure 10 and summarised in Table 1. The results are slightly different between experimental and simulation results. According to gas measurement, He maximum was delayed of about 0.2 day compared with numerical simulation while Kr maximum was observed 3.7 days before simulation expectation. However, no gas measurement was made during the night so that real He maximum could have been missed which was not the case for Kr since the whole increase was registered. The obtained tracer concentrations were between 8.4 and 6.6 times lower than the simulated results, respectively for He and Kr. The CO_2 arrival time was observed 21 days later than in the simulation and its concentration was 26.2 times lower than the simulated results. The tracers earlier arrival and concentration differences can be mostly explained by the complexity and heterogeneity of natural limestone compared

to the homogeneity of the simulated case. As for the cavity results, the same parameters controlling the rates of diffusion can explain these differences. Moreover, the differences may be amplified since the measurements were made in the free air from the cavity and not in situ gas measurements in limestone. The delayed arrival and concentration difference for CO_2 at the LH sampling point show that this compound was more impacted by physico-chemical interactions with the porous media than the tracers. However, the behaviour of CO_2 at LH sampling point was different from other probes located in the neighbouring wall.

The CO_2 concentrations in the limestone with time on a logarithmic scale are shown in Figure 11. The CO_2 evolved from values between 390 and 470 ppm just before the gas release period to between 700 and 11 000 ppm depending on the probe. The characteristics and differences from the numerical simulation of the CO_2 peaks in limestone are described in Table 1. The CO_2 and tracers began to migrate into the limestone just after the gas release started. Thanks to the CO_2 and the noble gases natural baseline established prior to the gas mixture release (Loisy et al., in press; Garcia et al., in press), clearly higher CO_2 or tracer concentrations than the natural ones were observed in the limestone a few hours to a few days after the gas release started. The peaks observed represent a first compressive front (rising part) which was delayed in time according to the distance to the cavity, and a second dispersive front (downward part) depending on the distance and the highest concentration value reached. The highest responses were observed closest to the experimental cavity meaning that the most important chemical processes took place close to the experimental cavity. The nearer the probes were to the cavity, the sharper and the higher the observed peaks were (Figure 11 and Table 1). Moreover, the further the probes were, the more dispersed the first observed front and muted the peaks were. The limestone characteristics played an important role in the gas transfer, especially for the CO_2. Indeed, lower CO_2 concentration variations were observed on the west wall, but different responses at different time were observed for probes located almost at the same distance from the source, meaning that preferential pathways were used by the gas, probably depending on ground characteristics, limestone facies (Figure 12) and the water saturation level. The results show that the CO_2 arrivals were delayed 5 to 34 days compared to the simulation, with measured concentrations 13 to 52 times lower than those simulated. As for the tracers, the delay and concentration differences could be explained by the complexity and heterogeneity of the natural limestone compared to the homogeneous simulation conditions. However, the concentration differences show that the CO_2 interacted with the porous media, inducing a higher delay factor and a higher maximum concentration ratio than for the tracers, compared to numerical simulation results, meaning that the carbon dioxide transport in carbonates is different from the noble gases and varies more from the simulated case.

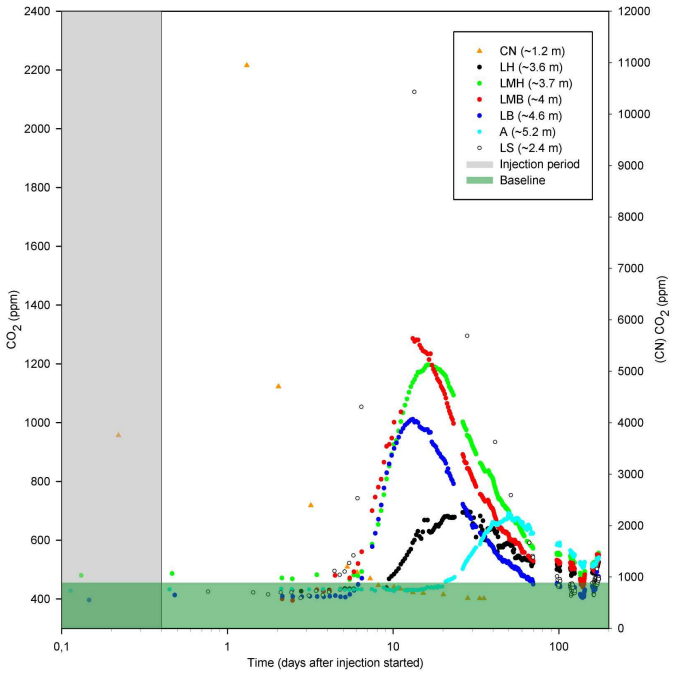

Figure 11: Evolution of the CO_2 concentrations in the carbonate vadose zone around the experimental cavity. Distance to the cavity of each probe is mentioned. The natural CO_2 base line is represented with the green zone and the gas release period with the grey zone.

No significant physical or chemical variations were observed on limestone aliquots sampled before and after the CO_2 and tracer release experiment at the top of the cavity, near LS or on the lateral wall. If porosity modifications occurred due to gas exchanges and calcite dissolution, the reactions were reversed after the gas moved away thanks to no water movement. The heterogeneity of the limestone did not permit to observe small modifications, like the porosity size displacement, that could have occurred during that experiment.

5. Discussion

The experimental release of the CO_2 and tracers was done after the first Ar and He test experiment and some pre-modelling which determined the probe locations. The experience gained from the first test experiment allowed setting up a fine and precise gas release into the experimental cavity. The improvements made after the first experiment permitted to obtain successful results thanks to precise sampling and analysing protocols. Moreover, the baseline establishment permitted to discriminate the experimental variations from the natural ones. The results obtained with the numerical simulation were different from the experimentally obtained results mostly because of the heterogeneity and complexity of the carbonate formation which were averaged for the numerical simulation. However, these experiments show that He and Kr can be

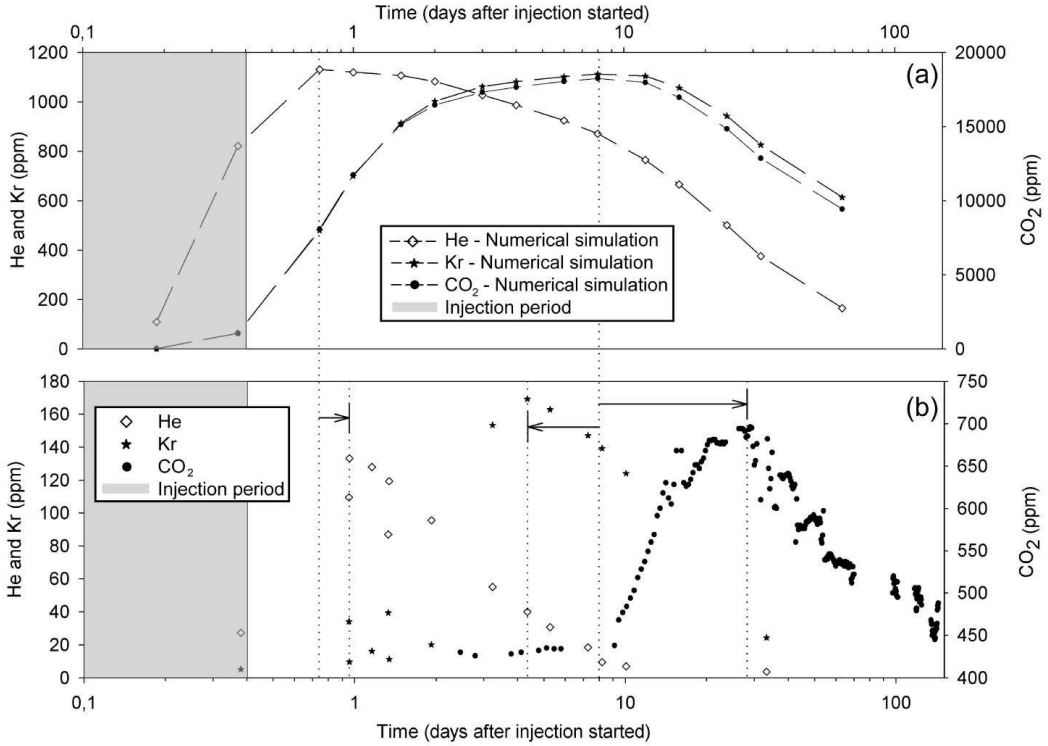

Figure 10: Evolution of (a) simulated and (b) experimental CO_2, He and Kr concentrations at LH sampling point (located about 3.6 m away from the experimental gas release cavity) during CO_2 and tracers gas release experiment. The gas release period is represented with the grey zone.

used as tracers for the carbon geologic sequestration, so that they can be used as precursors for the CO_2 leakage in the subsurface area. It also highlighted the fact that the numerical simulation needs to incorporate the CO_2 interactions with the porous media, to adjust its transport in carbonates, which differs from the transport of noble gases in the limestone, in order to predict more precisely the subsurface plume dispersion. It finally pointed out the importance of the measurement techniques and strategy. These points will be further investigated in the following discussion.

The present study demonstrates that a numerical modelling was helpful in designing a monitoring strategy which allowed the measurements of CO_2 and tracer release in a carbonate vadose zone. The Ar and He first test experiment was helpful for the subsequent CO_2 and tracer experiment. It highlighted the fact that a naturally high concentration level for an element can hide tiny concentration variations if the sampling method and strategy as well as the measurements themselves are not of high quality. The first experiment also suggested the presence of an impermeable zone above the experimental cavity preventing gas transfer to the surface. This was first validated by surface geophysics measurements developed in *Le Roux et al.* (2013) and then by further ground investigations which determined this impermeable area to be a clay zone. Most of all, this first test experiment allowed sampling problems to be identified and the tracer mixture composition changed for the CO_2 and tracer experiment so that another noble gas, easier to detect in the carbonate vadose zone, was ordered. According to *Jeandel et al.* (2010), noble gas tracers allow dissolution, solubilisation and/or precipitation processes to be identified. Due to their chemically inert behaviour, they will only be delayed by their ability to dissolve into water and by the petrologic characteristics of the rock matrix. They will give information about the distance of the leakage source. As the noble gases will diffuse more quickly than CO_2 which will dissolve and react with carbonates, they could allow leakage possible pathways to be determined so that these pathways could be monitored for CO_2. The tracers could although reach the surface but not the CO_2 leakage as it would be buffered by the carbonates. Even if Ar was not relevant in this study case, it could still be recommended as a tracer with Ne for CCS thanks to its relevant information about dissolution processes provided by isotopic ratio measurements of $^{20}Ne/^{36}Ar$ and/or $^{84}Kr/^{36}Ar$ (*Gilfillan et al.*, 2008). Isotopic measurements could provide characteristic isotope ratio fingerprints, meaning that any difference between the natural and stored CO_2 isotopic composition could be documented and later used to reveal the source of any escaping gas. This was outlined by *Gilfillan et al.* (2011) who illustrated for the first time that the CO_2 can be fingerprinted from source to surface

using noble gases and particularly He. However, other approach was proposed by *Romanak et al.* (2012) to separate, in the vadose zone above geologic carbon storage sites, leakage signal from relatively complex natural CO_2 cycling processes, without the need of background data, using three major soil gas concentration relationships (O_2 vs. CO_2, CO_2 vs. N_2 and CO_2 vs. N_2/O_2) to identify and discriminate the vadose zone processes of biologic respiration, CH_4 oxidation, soil carbonate and CO_2 dissolution, atmospheric mixing, and input of exogenous gas.

The study shows the importance of establishing a baseline before the gas release. This permitted to discriminate the natural variations from the induced leakage ones. As shown in *Loisy et al.* (2013), this has a particular importance in the CO_2 production zone, where natural CO_2 concentrations have spatial and temporal variations, by up to more than 20 000 ppm, depending on the season.

The study also highlighted the importance of the measurement techniques and strategies. Because natural CO_2 concentrations vary a lot, techniques and strategies had to be adapted. The multiplicity of CO_2 measurement techniques allowed high quality analyses to be made over different concentration ranges. The micro-GC was useful for high CO_2 concentrations ($>$ 20 000 ppm corresponding to 2 %) but, since it was a discrete measurement at a point in time, was not as adapted as the in situ CO_2 measurement system to observe concentration variations with accuracy. More importantly, this analysis is destructive and the apparatus needs carrier gas which enhances its cost. The climatic conditions in the quarry (Humidity $\approx$ 100 %) damaged the separation column, requiring column conditioning, and so, preventing analyses during the operation. QuadSoil apparatus was neither adapted for a high frequency monitoring, but it proved to be really useful to make individual analyses of the noble gases. The device does not need carrier gas but it is also a destructive analytical method. The new experimental in situ CO_2 measurement system was the most relevant for the CO_2 concentration variations study. Indeed, this non-destructive measurement system was (i) controllable automatically, (ii) facile to set up and (iii) really easy to maintain since it just needs to be linked to the probe with a functioning pump and to be clean and calibrated to operate efficiently. This device had the cheapest maintenance and most of the problems encountered were caused by general electric failure. Low frequency measurements were sufficient to observe concentration variations but missed the maximum concentrations which were detected by the continuous measurements. Actually, high concentration variation of several percent were recorded closer to the CO_2 leakage source that did not required a high precision method, but that was needed for the tiny variations of a few to thousands of ppm observed farther from the CO_2 leakage source. The multiple sampling points guaranteed that concentration variations were detected despite the anisotropy of the porous system which was not described as well as it might have been by the numerical simulations. This was

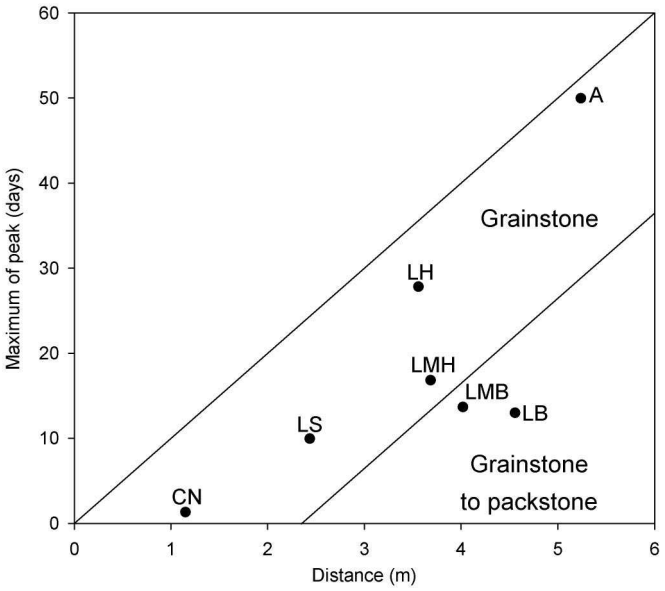

Figure 12: CO_2 peak maximum (in days) in function of the distance to the cavity during CO_2 and tracers gas release experiment.

also noticed in *Lewicki et al.* (2008). It might have been the case for the sampling point located on the west wall of the gas release cavity (LH, LMH, LMB and LB). As shown on Figure 11 and Figure 12, the CO_2 concentration variation was different from one probe to another, even if these probes were close (Figure 1), and also different from the simulation results. To conclude on the analytical issues, different strategy and analytical methods have to be used to be as complete as possible regarding the frequency of the analyses, the precision required and the costs.

The results of this study show good agreement in places but also differences between the numerical and field data (Table 1), which point out the difficulty in building geological models relevant to diffuse migration of gases, even at a decametre scale. The numerical modelling was successful in defining the extent of migration of the diffusive gas plume, considering the signal to noise ratio given by the baseline characterisation and the instrumental design. However, there were major differences in the timing and amplitude of gas migration. It was found that more attenuation of the gas migration was observed than predicted in the simulations. Model predictions of the He concentrations in the limestone were closely matched by the field measurements at the LH sampling point. The He maximum concentration was predicted to occur 0.75 d after the gas release started, and was observed before 0.956 d although the precise maximum concentration time was not recorded. But there were key differences between predicted and observed leakage concentration signals. The model predictions for maximum Kr and CO_2 concentrations suggested both would occur 8 days after the gas release started at the LH sampling point, but they were ob-

served after 4.35 and 28.97 days, respectively. The results show that the measured CO_2 concentrations were about 13 to 52 times lower than the simulated ones, compared with factors of 8.5 and 6.6 factors for the He and Kr, respectively. It seems that the model was overestimating the arrival time for the noble gases but underestimating that of CO_2 at the LH sampling point. The CO_2 time delays were smaller for sampling points farther from this area (eg. LMH, LMB and LB with a delay time of 8.3, 5.2 and 5.1 d, respectively: cf Table 1) showing that the behaviour of this compound was different in the LH sampling area. The shortest time delay was still about 60 % different from model predictions, instead of the about 30 % breakthrough time difference with model predictions observed by *Lewicki et al.* (2008). This difference might come from the fact that *Lewicki et al.* (2008) injected gas under the water table and so had to pass through a saturated porous media which was not the case of the present study. Moreover, *Lewicki et al.* (2008) worked with a several days continuous flow rate inducing an advective transport instead of the present diffusive gas mixture release. The delay for the Kr and CO_2 could be explained by the anisotropy of the carbonate vadose zone differing from the uniform properties used for the model. The heterogeneities of porosity (28 - 42 %), absolute permeability (4 - 12 %) and water saturation (15 - 50 %) values were not reproduced in the numerical model (Table 2). The tortuosity chosen in the model (1.5) was probably different from reality, depending on the facies. Actually, a different water-air saturation level in the neighbourhood of the LH sampling point could explain time delay differences since the Kr and especially CO_2 are greatly impacted by this parameter because of their greater solubility coefficients than that of He (7.1×10^{-6}, 5.7×10^{-5} and 8.2×10^{-4} at 15 °C and 1 atm for He, Kr and CO_2, respectively (*Lide*, 2003)). The difference in water content was highlighted by underground electrical measurements described in *Le Roux et al.* (2013). An effective diffusion coefficient estimated from laboratory experiments would probably have permitted the model to be adjusted.

The CO_2 interactions with the carbonate have to be taken into account to represent the CO_2 plume transport and delayed arrival time compared to the tracers. Indeed, CO_2 interactions with water and its impact on the limestone are likely to have been the main factors leading to this delay. This is illustrated in Figure 13 which represents the simulated flux of He and CO_2 with and without dissolution. This clearly shows that CO_2 is impacted by dissolution while He is not. This process delays the maximum CO_2 flux of about 3 days and decreases its value by about 5 mmol m^{-2} d^{-1}, 7 m away from the leakage source. The interactions with water are the key reaction. They would determine thermodynamic equilibrium and kinetic rates of CO_2 dissolution-degassing and $CaCO_3$ dissolution-precipitation phenomena which influence CO_2 transport in the carbonate vadose zone. As no water movement was observed in this part of the quarry, reactions occurred in a

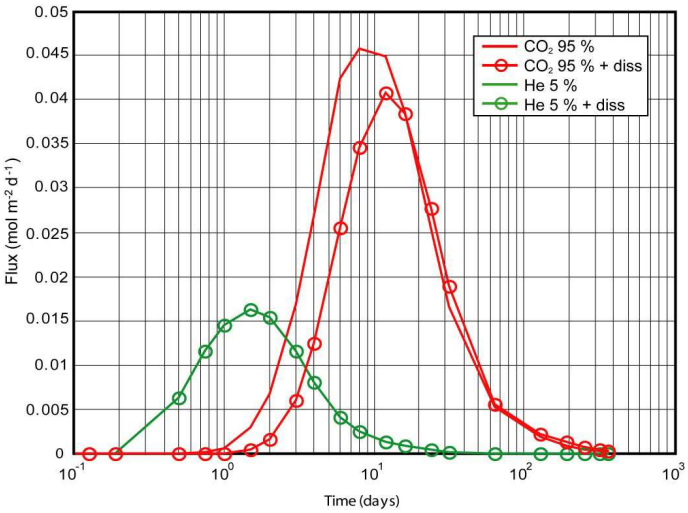

Figure 13: Simulated CO_2 and He fluxes with or without dissolution 7 m away from the leakage source (95 % CO_2 and 5 % He).

system which could revert to the initial equilibrium state once the gas moved away. Since the calcite dissolution rate depends strongly on stirring (*Pokrovsky et al.*, 2009, 2005) water movement can have a different impact on this kind of reaction. Indeed, according to *Pokrovsky et al.* (2005), calcite dissolution is controlled by mass transport for pH = 4 - 8 and NaCl = 0.1 - 1 M, which was the case here. They also demonstrated that the effect of P_{CO_2} is insignificant compared to that of pH for carbonate mineral dissolution rates. This statement should however be balanced as P_{CO_2} will determinate thermodynamic equilibrium states. Moreover, water saturation variations in the limestone would have an impact on gas diffusion blocking the pore for a time and releasing trapped gas later in a ventilation process (*Cuezva et al.*, 2011). The gas transfer would be changed depending on the diffusion in water and solubility coefficients. The lack of water in this part of the quarry avoided water sampling ability and so did not permit to study water properties modifications during these experiments.

The results of this CO_2 and tracers leakage experiment show that, in the case of CO_2 subsurface leakage, the CO_2 plume breakthrough in the vadose zone can be anticipated thanks to the use of tracer such as He and Kr, in geological storage. These noble gases can be easily detected thanks to their natural low concentration in this kind of environment. The use of two different noble gas tracers in CCS, like He and Kr, would allow the arrival of the CO_2 plume in a subsurface area to be anticipated (*Bachu and Bennion*, 2009). They could be used as subsurface indicators giving time for corrective actions to be carried out as described in *Le Guénan et al.* (2011) which is important for social acceptance and for security of storage. A CO_2 global delay factor could be introduced as first information to schedule the CO_2 plume arrival with He and Kr as references. Since

the different gas plumes should follow the same pathway to the subsurface area, this pathway could be interpreted as being similar to a chromatography separation column inducing retention depending on gas and porous media interactions. A global delay factor would take into account the heterogeneities of the porous media such as the water-air saturation, porosity, permeability and tortuosity, per meter of porous media ridden through by the gas. This global delay factor $R_{A/B}$ (m^{-1}) of the A gas versus the B gas could be expressed by the following equation:

$$R_{A/B} = \frac{1}{d} \times \frac{Tr_A}{Tr_B} \quad (2)$$

where: d is the distance ridden through by the gases (m), Tr_A is the retention time of gas A (time unit), Tr_B is the retention time of gas B (time unit).

In the present study, the global retention factor was determined just for the LH sampling point (located about 3.6 m away from the gas release cavity) because it was the only point used to analyse the noble gases concentrations. The global delay factor of the CO_2 was experimentally found to be < 8.4 (since the maximum value of the He peak was not recorded) and 1.8 m^{-1} with He and Kr as reference, respectively. This is, to our knowledge, the first time that these kinds of indicators have been proposed to estimate the arrival of the CO_2 plume. This means that the noble gases could provide two indications of CO_2 leakage. As part of a monitoring plan, the detection of noble gas increase could lead to the surveillance of the monitored area with accuracy. If a leakage was detected near the fault or well of the sequestration site and then clogged, this delay factor could allow the seal of the well to be validated by authorities if no other peak would be detected in the time laps window obtained through this delay factor. This was illustrated in the present study by the different measurement frequency. The delay factor could only be useful in the case of diffusive leakage but not if advective flow was involved in the leakage inside a rock matrix. However, an advective movement scenario might lead to a diffusive leakage once the first leakage would have been fixed. These experimental findings are significant for better understanding the fate of a CO_2 and tracers leakage from a geologic storage arriving in shallow subsurface area. Also they can be useful in devising monitoring procedures and protocols, and in developing emergency response in case of CO_2 and associated tracers leakage in the carbonate vadose zone.

Acknowledgments

This research was conducted within the CO_2-Vadose Project and we thank the entire CO_2-Vadose team. This project is funded by ADEME and the Région Aquitaine, France. The authors are grateful to the IFPEN and research unit EA 4592 Géoressources et Environnement- ENSEGID, University of Bordeaux for creating a supportive and exciting research environment. The authors are particularly thankful to the reviewers whose comments considerably improved the quality of this article.

Bibliography

Amonette, J., J. Barr, L. Dobeck, K. Gullickson, and S. Walsh, Spatiotemporal changes in CO_2 emissions during the second zert injection, august-september 2008, *Environmental Earth Sciences*, *60*, 263–272, 10.1007/s12665-009-0402-0, 2010.

Bachu, S., CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment, *Progress in Energy and Combustion Science*, *34*(2), 254–273, 2008.

Bachu, S., and D. B. Bennion, Chromatographic partitioning of impurities contained in a CO_2 stream injected into a deep saline aquifer: Part 1. effects of gas composition and in situ conditions, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *3*(4), 458–467, 2009.

Battani, A., et al., Geochemical study of natural CO_2 emissions in the french massif central: How to predict origin, processes and evolution of CO_2 leakage, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*, *65*(4), 615–633, 2010.

Cook, F. J., S. M. Thomas, F. M. Kelliher, and D. Whitehead, A model of one-dimensional steady-state carbon dioxide diffusion from soil, *Ecological Modelling*, *109*(2), 155–164, 1998.

Cortis, A., C. M. Oldenburg, and S. M. Benson, The role of optimality in characterizing CO_2 seepage from geologic carbon sequestration sites, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *2*(4), 640–652, 2008.

Cuezva, S., A. Fernandez-Cortes, D. Benavente, P. Serrano-Ortiz, A. Kowalski, and S. Sanchez-Moral, Short-term CO_2(g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer: Role of the surface soil layer, *Atmospheric Environment*, *45*(7), 1418–1427, 2011.

de Lary, L., A. Loschetter, O. Bouc, J. Rohmer, and C. Oldenburg, Assessing health impacts of CO_2 leakage from a geological storage site into buildings: Role of attenuation in the unsaturated zone and building foundation, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *9*(0), 322–333, 2012.

Esposito, A., and S. M. Benson, Remediation of possible leakage from geologic CO_2 storage reservoirs into groundwater aquifers, *Energy Procedia*, *4*(0), 3216–3223, 2011.

Esposito, A., and S. M. Benson, Evaluation and development of options for remediation of CO_2 leakage into groundwater aquifers from geologic carbon storage, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *7*(0), 62–73, 2012.

Gal, F., et al., Surface gas geochemistry above the natural CO_2 reservoir of montmiral (drme, france), source tracking and gas exchange between the soil, biosphere and atmosphere, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*, *65*(4), 635–652, 2010.

Garcia, B., P. Delaplace, V. Rouchon, C. Magnier, C. Loisy, G. Cohen, C. Laveuf, O. Le Roux, and A. Cerepi, The CO_2-vadose project: Numerical modeling to perform a geochemical monitoring methodology and baseline performance assessment for various geochemical variables (gas flux, gas composition, stable isotopes and noble gases) in the carbonate vadose zone, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *14*(0), 247–258, 2013.

Gaus, I., Role and impact of CO_2-rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *4*(1), 73–89, 2010.

Gilfillan, S. M., C. J. Ballentine, G. Holland, D. Blagburn, B. S. Lollar, S. Stevens, M. Schoell, and M. Cassidy, The noble gas geochemistry of natural CO_2 gas reservoirs from the colorado plateau and rocky mountain provinces, usa, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(4), 1174–1198, 2008.

Gilfillan, S. M., M. Wilkinson, R. S. Haszeldine, Z. K. Shipton, S. T. Nelson, and R. J. Poreda, He and ne as tracers of natural CO_2 migration up a fault from a deep reservoir, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *5*(6), 1507–1516, 2011.

Holloway, S., J. Pearce, V. Hards, T. Ohsumi, and J. Gale, Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide, *Energy*, *32*(7), 1194–1201, 2007.

IPCC, Stabilisation de gaz atmosphriques effet de serre : consquences physiques, biologiques et socio-conomiques, 1997.

IPCC, *Special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.*, Cambridge University Press, 2005.

Jeandel, E., A. Battani, and P. Sarda, Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbon dioxide, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *4*(6), 890–909, 2010.

Kapiluto, Y., D. Yakir, P. Tans, and B. Berkowitz, Experimental and numerical studies of the ^{18}O exchange between CO_2 and water in the atmosphere-soil invasion flux, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(11), 2657–2671, 2007.

Kharaka, Y., et al., Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO_2 at the zert field site, bozeman, montana, *Environmental Earth Sciences*, *60*(2), 273–284, 2010.

Le Gallo, Y., O. Bildstein, and E. Brosse, Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions, *Journal of Hydrology*, *209*(14), 366 – 388, doi:10.1016/S0022-1694(98)00183-8, 1998.

Le Gallo, Y., L. Trenty, A. Michel, S. Vidal-Gilbert, T. Parra, and L. Jeannin, Longterm flow simulation of CO_2 storage in saline aquifer, in *Proceedings of the 8th Conference on Greenhouse Gas Technologies, IEA, Trondheim, Norway, June 1923*, 2006.

Le Guénan, T., and J. Rohmer, Corrective measures based on pressure control strategies for CO_2 geological storage in deep aquifers, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *5*(3), 571–578, 2011.

Le Guénan, T. L., J.-C. Manceau, O. Bouc, J. Rohmer, and A. Ledoux, Gerico: A database for CO_2 geological storage risk management, *Energy Procedia*, *4*(0), 4124–4131, 2011.

Le Roux, O., G. Cohen, C. Loisy, C. Laveuf, P. Delaplace, C. Magnier, V. Rouchon, A. Cerepi, and B. Garcia, The CO_2-vadose project: Time-lapse geoelectrical monitoring during CO_2 diffusion in the carbonate vadose zone, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *16*(0), 156–166, 2013.

Lewicki, J., C. Oldenburg, L. Dobeck, and L. & Spangler, Surface CO_2 leakage during the first shallow subsurface CO_2 release experiment. lawrence berkeley national laboratory: Lawrence berkeley national laboratory. retrieved from:, 2008.

Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, vol. 84, CRC Press, 2003.

Locke II, R. A., I. G. Krapac, J. L. Lewicki, and E. Curtis-Robinson, Characterizing near-surface CO_2 conditions before injectionperspectives from a ccs project in the illinois basin, usa, *Energy Procedia*, *4*(0), 3306–3313, 2011.

Loisy, C., G. Cohen, C. Laveuf, O. Le Roux, P. Delaplace, C. Magnier, V. Rouchon, A. Cerepi, and B. Garcia, The CO_2-vadose project: Dynamics of the natural CO_2 in a carbonate vadose zone, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *14*(0), 97–112, 2013.

Oldenburg, C., and J. Lewicki, On leakage and seepage of CO_2 from geologic storage sites into surface water, *Environmental Geology*, *50*(5), 691–705, 2006.

Oldenburg, C. M., and A. J. Unger, Coupled subsurface-surface gas transport and dispersion for geologic carbon sequestration seepage simulation, *Proceedings of TOUGH Symposium 2003, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, May 12-14, 2003.*, 2003a.

Oldenburg, C. M., and A. J. A. Unger, On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites: Unsaturated zone attenuation, *Vadose Zone Journal*, *2*(3), 287–296, doi:10.2113/2.3.287, 2003b.

Oldenburg, C. M., and A. J. A. Unger, Coupled vadose zone and atmospheric surface-layer transport of carbon dioxide from geologic carbon sequestration sites, *Vadose Zone Journal*, *3*(3), 848–857, doi:10.2113/3.3.848, 2004.

Oldenburg, C. M., J. L. Lewicki, and R. P. Hepple, Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification, 2003.

Oltra, C., R. Sala, R. Sol, M. Di Masso, and G. Rowe, Lay perceptions of carbon capture and storage technology, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *4*(4), 698–706, 2010.

Parra, T., E. Kohler, A. Michel, and J. Moutte, Clayey cap-rock behavior in H_2O-CO_2 media at low pressure and temperature conditions: a numerical approach, in *CMS 2007 (poster)*, 2007.

Plummer, L., and E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *46*(6), 1011–1040, 1982.

Pokrovsky, O. S., S. V. Golubev, and J. Schott, Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm p_{CO_2}, *Chemical Geology*, *217*(3-4), 239–255, 2005.

Pokrovsky, O. S., S. V. Golubev, J. Schott, and A. Castillo, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral ph, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm p_{CO_2}: New constraints on CO_2 sequestration in sedimentary bassins, *Chemical Geology*, *265*(1-2), 20–32, 2009.

Polson, D., A. Curtis, and C. Vivalda, The evolving perception of risk during reservoir evaluation projects for geological storage of CO_2, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *9*(0), 10–23, 2012.

Romanak, K. D., P. C. Bennett, C. Yang, and S. D. Hovorka, Process-based approach to CO_2 leakage detection by vadose zone gas monitoring at geologic CO_2 storage sites, *Geophys. Res. Lett.*, *39*(15), L15,405–, 2012.

Schilling, F., G. Borm, H. Wrdemann, F. Mller, and M. Khn, Status report on the first european on-shore CO_2 storage site at ketzin (germany), *Energy Procedia*, *1*(1), 2029–2035, 2009.

Spangler, L. H., et al., A controlled field pilot for testing near surface CO_2 detection techniques and transport models, *Energy Procedia*, *1*(1), 2143–2150, 2009.

Tans, P., Trends in atmospheric carbon dioxide, 2010.

Teng, H., and A. Yamasaki, Mass transfer of CO_2 through liquid CO_2water interface, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, *41*(24), 4315–4325, 1998.

Tillier, E., A. Michel, and L. Trenty, Coupling a multiphase flow model and a reactive transport model for CO_2 storage modelling, in *International Conference on Computational Methods for coupled problems in science and engineering, Santa Eulalia, Ibiza, Spain*, 2007.

Trenty, L., A. Michel, E. Tillier, and Y. Le Gallo, A sequential splitting strategy for CO_2 storage modelling, in *Proceedings of 10th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery, EAGE, Amsterdam, the Netherlands, September*, 2006.

Würdemann, H., F. Mller, M. Khn, W. Heidug, N. P. Christensen, G. Borm, and F. R. Schilling, Co2sinkfrom site characterisation and risk assessment to monitoring and verification: One year of operational experience with the field laboratory for CO_2 storage at ketzin, germany, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, *4*(6), 938–951, 2010.

Annexe E

Impact of an experimental CO_2 diffusive gas leakage on the carbonate reservoir system in vadose zone

Grégory Cohen[a], Corinne Loisy[a], Michel Franceschi[a], Olivier Le Roux[a], Bruno Garcia[b], Virgile Rouchon[b], Philippe Delaplace[b], Adrian Cerepi[a,*]

[a] *EA 4592 G&E, ENSEGID, University of Bordeaux, 1, allée F. Daguin, 33 607 Pessac Cedex, France*
[b] *IFP Energies Nouvelles 1&4, Avenue de Bois Préau, 92 500 Rueil-Malmaison, France*

Abstract

Numerical simulations of an atypical experiment of CO_2 and tracers diffusive gas leakage, carried out in a carbonate vadose zone, were performed. The aim of these simulations was to highlight the impact of the CO_2 diffusive leakage experiment on water and limestone geochemical and petrophysical properties. The simulations were achieved using a 1D diffusive gas transport model programmed in Python coupled with the aqueous geochemical modelling code PHREEQC. This article presents the characterisation of the porous media using petrophysical (Hg-porosimetry and analysis of images from microscopy) and chemical (XRD, calcimetry and BET measurements) criteria. It also focuses on the theoretical chemical reactions which occurred during the diffusive gas leakage experiment, their kinetics and the main parameters which are involved in a carbonate vadose zone to buffer a CO_2 diffusive leakage. The dissolution was investigated in a carbonate porous media with a porosity of 25-40 %, water saturation of 25-90 % and calcite surface over water volume (A/V) ratio of 10^5-10^9 m^{-1} for calcite dissolution kinetic. Results show that dissolution has a weak influence on gas transport and that limestone petrophysical characteristics are impacted depending on water content (defined by water saturation and porosity) and A/V ratio. The study also highlights that CO_2 vertical transport in the vadose zone is driven by advection while lateral transport can be assimilated to diffusion. A CO_2 leakage in a carbonate vadose zone could lead to the modification of limestone porosity distribution, increasing macroporosity where gas transfers and decreasing mesoporosity filled with water.

Keywords: CO_2 gas leakage, carbonate vadose zone, Python-PHREEQC modelling, calcite dissolution precipitation

1. Introduction

Carbon capture and storage in deep geologic formations (or CO_2 geologic sequestration) is one of the options being considered to reduce the anthropogenic emissions of greenhouse gases to the atmosphere (e.g. Bachu (2000); Bachu and Adams (2003); IPCC (2005); Bergmann et al. (2010); Herzog (2011)). Indeed, geological sequestration has the potential capacity and longevity to significantly decrease the amount of anthropogenic CO_2 emissions, effectively sequestering it away from the atmosphere where it would otherwise act as a greenhouse gas (Oldenburg and Unger, 2003; Holloway et al., 2007; Amonette et al., 2010). According to Hepple and Benson (2002), for stabilisation at 350, 450 and 550 ppmv, surface leakage or seepage rates must be less than 0.01 % per year to be acceptable for all of the scenarios. Because the ultimate failure of geologic CO_2 storage occurs when CO_2 seeps out of the ground into the atmospheric surface layer, and because elevated concentrations of CO_2 near the ground surface can cause health, safety and environmental risks, monitoring needs to be carried out in the near-surface environment (Oldenburg et al., 2003; Esposito and Benson, 2012). An exposure to a concentration higher than 10 % can lead to respiratory distress, convulsion, coma and even death (Bonnard et al., 2005; Vendrig et al., 2003). So, a major risk factor and potential barrier to widespread deployment of geologic CO_2 sequestration is leakage of CO_2 from the storage (Holloway et al., 2007; Bachu, 2008). The unsaturated zone (or vadose zone), defined as the part of Earth between the land surface (the top of the ground surface) and the top of the phreatic zone (water table), has the potential to attenuate leaking CO_2 and decrease seepage and near-surface CO_2 concentrations with attenuation processes such as permeability trapping, ponding as dense CO_2 spreads out on the water table, solubility trapping by infiltrating or residual water and dilution through mixing with ambient soil gas (Oldenburg and Unger, 2003). In case of CO_2 diffusive leakage in a carbonate vadose zone, CO_2 will interact with the porous media through water solvent and increase the attenuation effect of the vadose zone, depending on several parameters such as water content and composition, as well as reaction kinetics. Therefore, more studies on the buffering capacity of a carbonate vadose zone on a CO_2 diffusive leakage is needed.

*Corresponding author

The purpose of the CO_2-Vadose project is to set up an experimental site in a natural carbonate quarry in France in order to: (i) study the natural limestone CO_2 dynamics, (ii) study the ability of the limestone to buffer any CO_2 leakage, (iii) allow adjustment of a 3D-multiphase model simulating the behaviour of carbonate-water-gas interactions and (iv) to develop protocols, methods and coupled geophysical / geochemical monitoring tools in the subsurface vadose zone in case of CO_2 subsurface leakage or seepage. Experimental site characterisations, near surface detection techniques, natural CO_2 dynamics in the vadose zone and preliminary modelling using the COORES^{TM}code have already been reported (Garcia et al., 2013; Loisy et al., 2013). Gas leakage experiments were carried out in the vadose zone in December 2011; the geochemical monitoring results were reported in Cohen et al. (2013), as geophysical results (Le Roux et al., 2013). The goal of these atypical experiments was to release a mixture of CO_2 and tracer compounds in a cavity, located at about 7 m in depth in an abandoned limestone quarry, to follow their diffuse migrations in the carbonate vadose zone, and to assess the buffering capacity of the vadose zone with respect to this diffuse CO_2 leakage. This is, to our knowledge, the first experimental site looking at CO_2 diffusive leakage in the vadose zone in carbonates. The present article aims to determine the impact on water and limestone during the CO_2 diffusive leakage experiment. It presents the petrophysic and chemical composition of the porous media, the theoretical reactions which occurred during this experiment, their kinetics and the main parameters which are involved in a carbonate vadose zone to buffer a CO_2 diffusive leakage.

2. Gas transport in the vadose zone and calco-carbonic geochemical system

Traditionally, gas transport in porous media used to be described by molecular diffusion laws. Determination of gaseous phase diffusion through unsaturated media is of main importance for estimating the transport of gaseous contaminants in the vadose zone (Schaefer et al., 1997). In vadose zone deeper than 2 m, gas phase diffusion transport is mostly dominating (Kristensen et al., 2010). Due to its simplicity, Fick's law is the most popular approach to gas diffusion (Webb and Pruess, 2003). The molar diffusive flux of component i resulting from molecular diffusion J_{iM}^m can be described with (Abu-El-Sha'r and Abriola, 1997; Scanlon et al., 2000):

$$J_{iM}^m = -D_i^e C \nabla x_i \tag{1}$$

where D_i^e is the effective molecular diffusion coefficient of component i, C the total molar concentration and x_i the i molar gas fraction. As Fick's law only apply to open system and not to porous media, few approaches were used to calculate the effective diffusion coefficient based on correction of free air diffusion coefficient and corrected with different factors such as tortuosity, porosity, water or gas content. The formula for this correcting factor can be expressed as (Scanlon et al., 2000):

$$D^e = Q \times D^a \tag{2}$$

where Q is the correcting factor and D^a the free air diffusion coefficient. A variety of equations, ever theoretical or experimental, have been proposed to calculate Q (Abu-El-Sha'r and Abriola, 1997; Scanlon et al., 2000; Zalc et al., 2004; Armatas, 2006).

Thermodynamic carbonates sorption/ dissolution/ precipitation laws have been widely studied (Langmuir, 1968; Jacobson and Langmuir, 1974; Plummer and Busenberg, 1982; Hamrouni and Dhahbi, 2003). The behaviour of carbonic system is intimately involved in the control of the pH and precipitation phenomena. According to these works, calco-carbonic system can be described with the following equations (Plummer and Busenberg, 1982; Hamrouni and Dhahbi, 2003):

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3^* \tag{3}$$

$$H_2CO_3^* \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \tag{4}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \tag{5}$$

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \tag{6}$$

The term $H_2CO_3^*$ refers to composite form, which is the sum of the activities of molecularly dissolved carbon dioxide CO_2(aq) and the hydrated form CO_2,H_2O.

Carbonates dissolution/precipitation kinetic aspect has also been deeply studied (e.g. Dreybrodt (1980); Sjöberg and Rickard (1983, 1984a,b, 1985); Buhmann and Dreybrodt (1985a,b, 1987); Dreybrodt et al. (1992); Dreybrodt (1998); Arvidson et al. (2003); Pokrovsky et al. (2005); Kaufmann and Dreybrodt (2007); Pokrovsky et al. (2009)) and several reviews have been published about this theme (Plummer et al., 1979; Morse and Arvidson, 2002). Even if the literature is in good agreement on thermodynamic processes, different approaches have been used to model kinetic general results and a major challenge is to find better ways to integrate bulk solution measurements and surface studies approaches into meaningful and practically useful models (Morse and Arvidson, 2002). For example, many studies discussed about the fact that for high calcite surface over water volume ratio ($\frac{A}{V}$ ratio), the hydration/dehydration kinetics of dissolved CO_2 are sufficiently slow that under some circumstances they may play an important role in dissolution reactions (Dreybrodt and Buhmann, 1991; Dreybrodt et al., 1997; Liu and Dreybrod, 1997; Dreybrodt, 1998; Zhang and Grattoni, 1998). The

influence of inhibitors was also studied in numerous articles listed by Morse and Arvidson (2002). According to their review, the main problem is that these studies were not realised with the same experimental protocols and are so very difficult to compare ones with the others. However, the dissolution rates of calcite, as function of pH and P_{CO_2}, can be divided into three regions (Sjöberg and Rickard, 1983; Morse and Arvidson, 2002). The first region is confined to pH values below 3.5, where the rate is proportional to $[H^+]$. At these low pH values, a strong dependence on the stirring rate is indicating that transport of H^+ to the calcite surface is rate controlling. At higher pH, the rate becomes independent of pH but instead dependent on P_{CO_2}. Here, the rate appears to be controlled by both transport and surface reaction (Rickard and Sjöberg, 1983). The third region indicates a sharp drop of the dissolution rate when pH of saturation is approached, depending on the specific CO_2 pressure. Sjöberg (1978), Rickard and Sjöberg (1983) and Morse (1983) described calcite dissolution kinetics in seawater by empirical rate expression of the type:

$$R = k \cdot \frac{A}{V} \cdot (1 - \Omega^n) \tag{7}$$

where A is the calcite surface area, V the volume of the solution, Ω is the calcite saturation state and k and n are coefficients which depend on the composition of the solution and are obtained by fitting with observed rates (Appelo and Postma, 2010). Plummer et al. (1978) developed a rate model for calcite dissolution permitting to determine the kinetic of reactions of the $CaCO_3$-H_2O-CO_2 system, based on an empirical equation relating the dissolution rate at a $CaCO_3$ surface to the activities of (H^+), (Ca^{2+}), (HCO_3^-) and $(H_2CO_3^*)$, where $(H_2CO_3^*)$ is $(CO_2(aq) + CO_2,H_2O)$, the total amount of CO_2 dissolved in the water (Dreybrodt, 1980). The PWP equation developed from these reactions is the following:

$$\begin{aligned} R =& \kappa_1 \times /H^+/ + \kappa_2 \times /H_2CO_3^*/ \\ &+ \kappa_3 \times /H_2O/ - \kappa_4 \times /Ca^{2+}/ \times /CO_3^{2-}/ \end{aligned} \tag{8}$$

where R is given in mol cm^{-2} s^{-1}, the activities of the ions in round brackets are given in mol cm^{-3}. Using the equations of mass balance and the one of electroneutrality, as well as the fact that all carbonate species result from the CO_2 that is present in the solution and from the dissolved $CaCO_3$, it is possible to express the activities of (H^+), $(H_2CO_3^*)$ and (HCO_3^-) as functions of the initial condition of the pure CO_2-H_2O solute and the concentration of the dissolved Ca^{2+} ion (Dreybrodt, 1980).

3. Site and experiment description

The experimental site is an abandoned underground limestone quarry in the Gironde department in Aquitaine, France. The age of the carbonate formation is upper 1b Oligocene and it is about 30 m thick. The vadose zone, of about 21 m in depth, overlies the water table (Fig. 1). The top of the gas injection cavity is about 7 m below the surface. From the top of the cavity to surface, the gas injection room is covered by 0.6 m of limestone, 2.5 m of clay, 3.2 m of limestone and 0.7 m of soil. More details on the geological properties can be found in Loisy et al. (2013). The injection room has a volume of about 9 m^3. The walls and the floor of the cavity were sealed. The roof of the cavity allows gas transfer through an approximately surface of 3.8 m^2. Around the injection room, the cross-thickness of the walls varies from 1.3 to 9 m. The equipment used during the experiments was installed adjacent to the cavity.

An atypical experiment of CO_2 and tracer gas diffusive leakage experiment was performed in a carbonate vadose zone in December 2011. Before performing the gas diffusive leakage experiment, an array of probes (gas probes, pressure and temperature cells, TDR, weather station located at the surface) was set up on the experimental site. A map showing the implantation of the gas probes and TDR is presented in Fig. 1. The gas probe measurements permitted the establishment of a baseline of CO_2 natural variations in time during about a year before gas leakage experiment. More details can be found in Loisy et al. (2013) and Cohen et al. (2013). The gas composition introduced into the experimental cavity during the experiment was as follows: CO_2 = 855500 ppm, He = 58115 ppm, Kr = 74800 ppm, N_2 = 7400 ppm, O_2 = 3850 pm, Ar = 335 ppm. This gas mixture was released in the experimental cavity for about 9.6 h from 8 pressurized gas bottles. The mixture release rate was estimated between 0.3 and 4.2 m^3 h^{-1}, with an average of 1.16 m^3 h^{-1}. At the end of the release period, about 11.2 m^3 of gas was released inside the cavity, corresponding to about 17.9 kg of CO_2. The limestone CO_2 concentrations were followed thanks to a micro-gas chromatograph (Micro-GC CP-4900, Varian, Inc., USA) for CO_2 concentrations above 20000 ppm and Li-Cor analysers for CO_2 concentrations lower than 20000 ppm. The gas mixture injection was finely controlled in order to allow gas transfer to be only diffusive. Due to the clay zone above the injection cavity, gas transfer was mainly lateral. The CO_2 concentrations observed in limestone during the experiment are presented in Table 1 (Cohen et al., 2013).

4. Material and methods

4.1. Petrological and mineralogical characterisation of carbonate vadose zone

Petrological limestone parameters are of main importance to determinate the matter quantities present in the different phases of the vadose zone. Depending on porosity and water saturation, the amount of solid, liquid

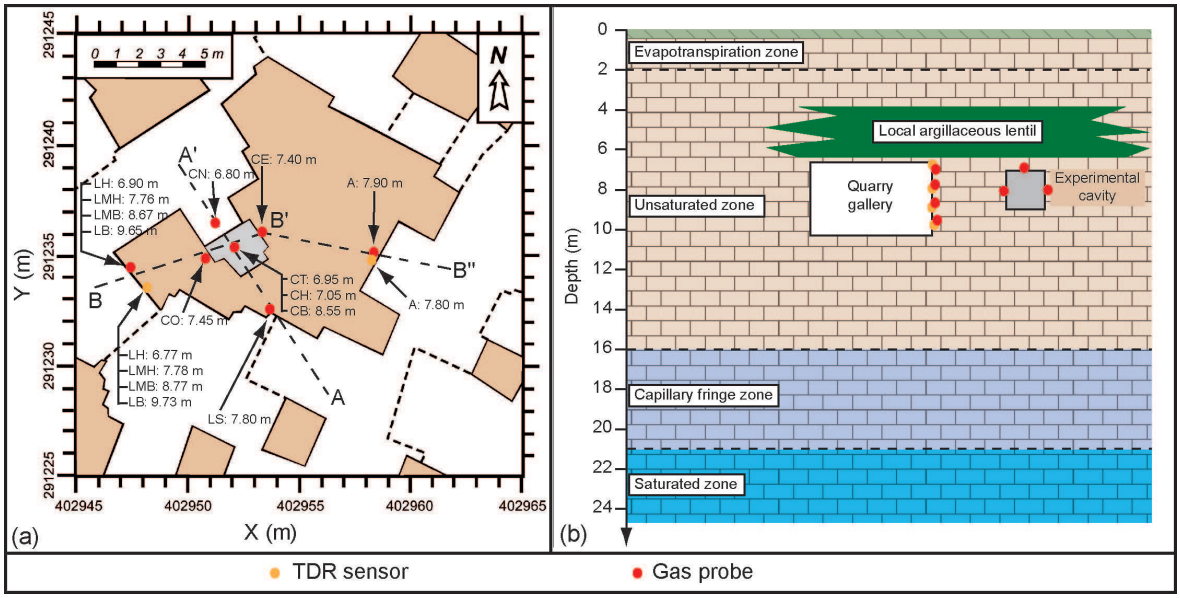

Figure 1: Map of the injection zone: underground quarry view (a) and vertical scheme (b). Gas probes (red dot) and TDR sensor (orange dot) are indicated. The experimental cavity is represented in grey and the quarry galleries in white.

Table 1: CO_2 and associated tracers diffusive leakage experiment main results. C_{min} is the average of concentrations (ppm) measured two days before diffusive gas leakage experiment, C_{max} the maximum concentration (ppm) observed after the experiment started and retention time is the centre of the period for which the normalised gas peak value was over 99 % (days) with gas release beginning as reference (Cohen et al., 2013).

Probe	Distance from the source (m)	Gas	C_{min} (ppm)	C_{max} (ppm)	Retention time (days)
LH	3.56	He	5	133	<0.956
		Kr	1	169	4.35
		CO_2	423	696	28.97
LMH	3.68	CO_2	466	1 196	16.30
LMB	4.02	CO_2	395	1 286	13.15
LB	4.56	CO_2	393	1 011	13.14
A	5.24	CO_2	427	692	49.78

and gas can be calculated in a certain limestone volume (mass balance). Moreover, pore radius will determine the pores volume and also the pore-surface of the solid phase which can be primordial for kinetic aspect (Dreybrodt et al., 1997; Morse and Arvidson, 2002). Two different methods of porous media characterisation were used in order to figure out limestone porosity and pore radius: mercury porosimetry and images analyses provided by optical microscopy. The first method permitted to determinate the samples global porosity as much as the porosity distribution and associated pore radii. The second method allowed the observation of limestone samples macroporosity and to estimate porosity and average pore radii. The two methods are presented below.

The porosity of limestone from the quarry, where the diffusive gas leakage experiment was carried out, was investigated. The method of Mercury Injection Porosimetry (MIP) is a method of indirect volume measurement (3D) largely used to measure porosity and the distribution of the average radii of pores connection (Abell et al., 1999). The Hg-injection is used to obtain the pore-throat size by the Washburn relationship applied to cylindrical pores (Washburn, 1921; Cerepi et al., 2001). Hg-injection curves give the pore structure measurements such as mercury porosity, the distribution of the Hg-saturation versus the pore-throat size and the specific surface area. The porosimeter used (Autopore IV) can reach pressures of 228 MPa. This apparatus can detect pores whose diameter of access varies between 360 μm and 0.005 μm (Galaup et al., 2012). The pore network was divided into three categories according to their connexion radius (Cerepi et al., 2002):

- macroporosity-A (Φ_{MA}: $R_c \geq 7.5$ μm),
- macroporosity-B (Φ_{MB}: $0.05 < R_c < 7.5$ μm) and
- mesoporosity (Φ_{Meso}: $R_c \leq 0.05$ μm).

Limestone porosity was also investigated using images analyses. Limestone samples from the quarry were prepared in thin microscope slides and observed with trinocular polarising microscope (Olympus BH2). Images were captured with PEGASE PRO software and analysed using ImageJ software (ImageJ 1.43u, National Institute of Health, USA). This permitted to corroborate porosity measurements done with Hg porosimetry device and to observe macroporosity to determine surface of calcite in contact with water in the limestone pore network. Series of 17 pictures with 5× focus were done. The images were then converted into 8 bit (binary conversion), threshold adjusted to fill the porosity. The particles were analysed after the three following operation steps (Ferreira and Rasband, 2012):

- "close" (performs a dilation operation, followed by erosion. With binary images, this smooths objects and fills in small holes.),
- "open" (performs an erosion operation, followed by dilation. With binary images, this smooths objects and removes isolated pixels.) and
- "fill holes" (This command fills holes (4 connected background elements) in objects by filling the background).

Surface area was determined by the multi-point Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938) using a ASAP 2020 (Micromeritics, France). Calcimetry measurement were performed following Calcimeter Bernard Method. The mineralogy of limestone samples was characterised using X-ray powder diffraction (XRD) providing information such as type and nature of crystalline phases present or structural make-up of phases. Analyses were carried out using SIEMENS D500 X-ray diffractometer. The device has a $\theta/2\theta$ goniometer and works with a Copper anode (Cu K_α= 1.5406 Å).

4.2. Carbonate vadose zone pore water content and characterisation

In order to monitor the water content through time in the vadose zone, an array of 5 Time-Domain Reflectometers (TDRs; TRIME®-PICO 64, IMKO, Germany) was installed around the injection cavity. The water saturation S_w is defined as:

$$S_w = \frac{\Theta_w}{\Phi} \tag{9}$$

with Θ_w and Φ the limestone water content and porosity, respectively. Besides, the chemistry of the vadose zone water was analysed on a monthly basis. The vadose zone pore water was sampled in another part of the quarry, at the same depth than the experimental cavity, thanks to porous PTFE/silica suction lysimeter (PRENART SUPER QUARTZ, PRENART Equipment ApS, Denmark). This solution collector combines the inert characteristics of PTFE, which prevents any external chemical contamination of the soil solution with the good hydrological conductivity of classic porous ceramics. The vadose zone pore water samples were analysed for major cations and anions with ionic chromatography (DIONEX IC-25, DIONEX SA, France).

4.3. PHREEQC numerical simulations of CO_2 diffusive leakage impact on pore water

In order to figure out chemical reactions which occurred in limestone pore water during CO_2 diffusive leakage experiment, numerical simulations were carried out thanks to an aqueous geochemical modelling software PHREEQC (PHREEQC 3.0.2, USGS). The conceptual chemical model implemented in PHREEQC is explained in Parkhurst and Appelo (2003). The aim of simulations done in this study is to determinate the CO_2 or calcite quantities which were

dissolved into water during CO_2 diffusive leakage experiment. To achieve that goal, different informations have to be integrated in the simulation such as elements in solution concentrations, solid phase and gas phase compositions. Several aspects were investigated:

- porosity and water saturation influence on CO_2 dissolution,
- water composition on CO_2 dissolution,
- calcite dissolution kinetics,
- quantification of the buffering effect of a carbonate vadose zone

The two first aspects are driven by thermodynamic laws while the third one deals with kinetic. The PHREEQC numerical simulations were done with "wateq4f" database which contains all parameters for the present study case. According to the carbonates chemical composition which are presented below, the chemical impact of the clay zone was not investigated in this study. Moreover, the aim of the present work is to understand what occurred in the area where CO_2 concentration variations were observed (cf. Cohen et al. (2013)).

The whole system was first considered as a closed reactor with a certain amount of solid, liquid and gas phase, represented by the calcite, the pore water and the injected gas mixture, respectively. An investigation volume of about 10 m^3 of limestone around the gas injection cavity was selected. This volume permitted to deal with quantities of matter easier to be simulated with the software. The porosity characteristics observed on experimental field permitted to calculate the volume of calcite and pore in limestone. The limestone density permitted to calculate the quantity of calcite and water saturation indices, given by TDR measurements, permitted to determinate water content. The parameters used for this first approach are presented in Table 2. The composition of vadose zone water (described below) was used for these simulations. The extremums parameters of porosity and water saturation were used to determinate maximum and minimum of water, gas and calcite quantities.

In order to complete the results obtained with the previous approach, other numerical simulations were carried out. The aim of these simulations was to figure out what is the influence of water composition on CO_2/calcite dissolution during a CO_2 diffusive leakage experiment. An average water composition was chosen from results obtained by analysis of water aliquots sampled in the neighbourhood of the injection cavity. The influence of the most variable elements along the vadose zone profile (alkalinity (TAC), Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations) was investigated to determine their influence on CO_2/calcite dissolution. The average water composition and the elements variations range is detailed in Table 3.

Table 2: PHREEQC input parameters for global dissolution approach

Porosity (%)	Water Saturation (%)	Gas Volume (m^3)	Water (kg)	$CaCO_3$ (mol)
15	15	1.28	225.0	196247
15	30	1.05	449.6	196247
15	40	0.9	599.5	196247
15	50	0.75	749.0	196247
15	60	0.6	899.2	196247
15	75	0.38	1124.0	196247
28,5	15	2.42	427.1	165079
28,5	30	2.00	854.2	165079
28,5	40	1.71	1139.0	165079
28,5	50	1.43	1423.7	165079
28,5	60	1.14	1708.5	165079
28,5	75	0.71	2136.0	165079
41,5	15	3.53	621.9	135064
41,5	30	2.91	1243.9	135064
41,5	40	2.49	1658.5	135064
41,5	50	2.08	2073.1	135064
41,5	60	1.66	2487.8	135064
41,5	75	1.04	3110.0	135064

Table 3: Carbonate vadose zone water averaged composition and variations applied for geochemical numerical simulations with PHREEQC

Parameter	Value	Unit	Variation
Temperature	15.0	°C	-
pH	8.3	-	-
pe	4.0	-	-
redox	pe	-	-
density	1.0	kg L^{-1}	-
Alkalinity	1.67	meq L^{-1}	0.2 - 5.2
Ca^{2+}	74.55	mg L^{-1}	4 - 400
Mg^{2+}	8.55	mg L^{-1}	-
Na^{+}	60.99	mg L^{-1}	-
K^{+}	42.09	mg L^{-1}	-
SO_4^{2-}	143.16	mg L^{-1}	2 - 1 300
NO_3^{-}	74.41	mg L^{-1}	-
Cl^{-}	99.04	mg L^{-1}	-
F^{-}	0.1	mg L^{-1}	-

The kinetic of CO_2 and $CaCO_3$ dissolution was investigated in order to figure out the time needed for the reactions to reach equilibrium. The influence of foreign ion in calco-carbonic system was not investigated in this part of the study. Indeed, according to Buhmann and Dreybrodt (1987), for foreign ions concentrations range like ones encountered in most natural waters, calcite dissolution rate is similar to the one observed in CO_2-H_2O-$CaCO_3$ pure system. PHREEQC calcite rate block was used to achieve this goal. The equation used in PHREEQC software comes from Plummer et al. (1978). It is an adaptation of the empirical rate expression of equation 7. The pore structure of limestone was rebuilt according to Hg-porosimetry results and microscopy observations. Starting from the

statement that CO_2 diffusion in air is faster than in water ($D^a_{CO_2} = 0.160$ cm^2 s^{-1},$D^w_{CO_2} = 1.67 \times 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}, Lide (2003)), it was assumed that reaction would mostly occur where CO_2 is diffusing, in the unsaturated macropores containing gas and water phases, instead of microporosity containing only water phase. According to limestone water saturation data collected on experimental site, water distribution was incremented from mesoporosity to macroporosity B and A, to determine the amount of water in unsaturated pores. This amount was then identified as percentage of water in the last filled pore category to determine amount of gas and water. Considering a spherical or an open h length cylindrical pore with a r radius and that water is localised at the pore surface for low water saturation, invading the middle of the pore when water saturation increases, the $\frac{A}{V}$ ratio required in PHREEQC calcite dissolution kinetic can be expressed for a cylindrical or a spherical pore as followed:

$$\frac{A}{V}_{Spherical} = \frac{4\Pi r^2}{S_w \times \frac{4\Pi r^3}{3}} = \frac{3}{S_w \times r} \quad (10)$$

$$\frac{A}{V}_{Cylindrical} = \frac{2\Pi r \times h}{S_w \times \Pi r^2 \times h} = \frac{2}{S_w \times r} \quad (11)$$

4.4. 1D diffusive transport equation coupled with PHREEQC

In order to study chemical interactions involved during the CO_2 diffusive gas leakage experiment, a 1D reactive diffusion transport numerical model was developed. Since no water movement was recorded during gas leakage experiment, it was assumed that there was no water movement and that only the gas phase transferred as shown in Fig. 2a. The gas phase diffusion was simulated using a finite difference scheme backward in time and centred in space. This model was validated with steady-state solutions and transient analytical solutions developed for a semi-infinite medium (Carslaw and Jaeger, 1959; Crank, 1979; Incropera and DeWitt, 2002). Since it remains stable for wide range of times steps, the implicit approach was preferred. For the reactive process, this model was coupled with PHREEQC following Fig. 2b. At each time step, the concentration is updated from PHREEQC output. The model was implemented with Python 2.7 and the coupling with Iphreeqc 3.0.2. was achieved with the Phreeqpy module (Charlton and Parkhurst, 2011; Müller et al., 2011). Initial water composition was calculated considering that pore water is in equilibrium with calcite and atmospheric P_{CO_2}. The $\frac{A}{V}$ ratio was calculated according to experimental results (Hg-porosimetry, images analyses and BET results) and was estimated between 1×10^5 and 1×10^9 m^{-1}. Temperature was set up at 15 °C. For each gas injected during diffusive gas leakage experiment, a linear interpolation of the concentration measured at the top of the cavity was imposed as left boundary condition.

Table 4: 1D reactive model input parameters

Porosity (%)	Water Saturation (%)	Molecular diffusion in air (m^2 s^{-1})	$\frac{A}{V}$ ratio (m^{-1})
25 - 40	25 - 90	He: 5.8×10^{-5} Kr: 1.49×10^{-5} CO_2: 1.6×10^{-5}	/ / 10^5 - 10^9

At the right boundary, the gas concentration was fixed to the atmospheric value. Model input parameters are presented in Table 4.

5. Results

This section presents the chemical characteristics of the porous media in vadose conditions and especially: (i) the influence of limestone porosity and water saturation on CO_2 dissolution, (ii) the influence of water composition on CO_2 dissolution and (iii) the kinetics of calcite dissolution for different $\frac{A}{V}$ ratio. In the last part are presented the results obtained with the 1D reactive diffusion transport numerical model.

5.1. Porous media characterisation

The results of porous media characterisation are presented in Table 5. According to Hg-porosimetry results, the global porosity of samples collected around the injection cavity is between 33 and 40 %. The marcoporosity-A is between 21 and 25 %, macroporosity-B between 7 and 12 % and mesoporosity between 3 and 4 %. Since it represents about 60 % of total porosity, macroporosity-A is the main porosity, while macroporosity-B and mesoporosity represent about 30 % and 10 % of total porosity, respectively. The calculated pore radii are about 82 and 105 nm for global analyse, about 10 nm for mesoporosity, between 192 and 242 nm for macroporosity-B and between 27 and 42 μm for macroporosity-A. According to images analysis results, the porosity of samples collected around the injection cavity is between 19 and 33 %. The pore radii estimated from images analysis are between 1 and 3.37 μm. The specific area of samples collected in the neighbourhood of the injection cavity is between 1.67 and 2.08 m^2 g^{-1}. Calcimetry measurements revealed a $CaCO_3$ content of 98 ± 2 % in the limestone strata around the injection cavity has.

The diffractogram obtained by X-ray diffraction has characteristics peaks of two phases: quartz and calcite. The calcite was identified in its rhomboedric pure form. The sample does not present particular orientation. The quartz was identified in its alpha (hexagonal) form. This phase is in lower amount (under 6 %). This analyse clearly shows that carbonate located around the injection cavity is almost pure calcite, in agreement with calcimetry results.

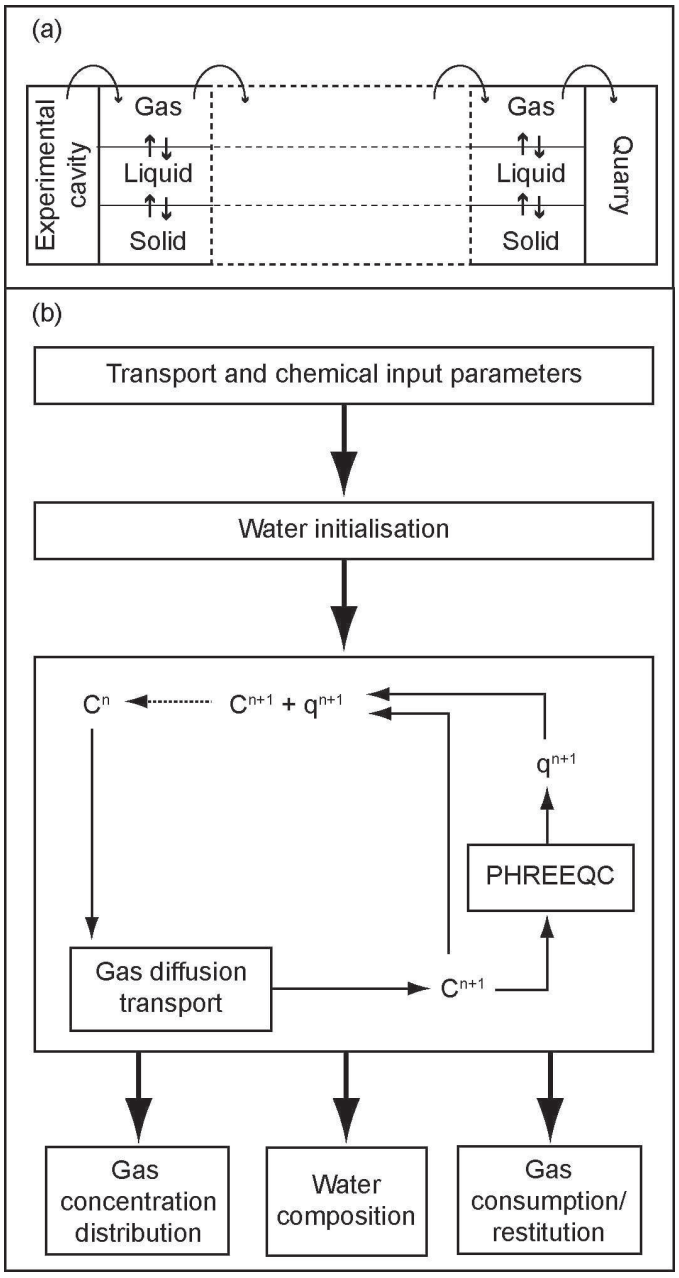

Figure 2: Conceptual scheme of reactive transport model achieved with Python and PHREEQC: gas transport and phases interactions (a); program execution (b). C^n is the gas concentration at $t = n$, C^{n+1} the gas concentration after diffusion transport and q^{n+1} the gas dissolution or release after PHREEQC simulation.

Table 5: Carbonate vadose zone porous media characteristics

		Sample		STE-1	STE-2	STE-3
Hg-porosity	Tot	Porosity	%	36	40	33
		r_p	nm	82.6	104.8	72.3
	MA	Porosity	%	23	25	21
		r_p	nm	37 534	27638	42011
	MB	Porosity	%	10	12	7
		r_p	nm	196	242	206
	m	Porosity	%	4	3	4
		r_p	nm	9.2	10.3	9.4
Images analysis	Porosity	avg	%	33	19	32
		min	%	7.7	7.2	17.9
		max	%	69.9	37.0	52.2
		STD	%	14.4	8.6	8.6
	r_p	avg	μm	2.13	1.24	1.85
		min	μm	1.19	1.00	1.33
		max	μm	3.37	1.51	2.65
		STD	μm	0.54	0.15	0.35
BET		Specific area	$m^2\ g^{-1}$	1.67	1.90	2.08

5.2. The influence of porosity and water saturation on CO_2 dissolution

The results of PHREEQC simulations concerning global dissolution (with input parameters given in Table 2) are presented in Fig. 3. This shows the amount of dissolved CO_2 in function of water saturation for different porosity values. The irreducible water fraction is presented as much as the buffering effect domain of the experimental carbonate vadose zone (determined with porosity and water saturation observed on experimental field). These results clearly show the influence of porosity and water saturation on the CO_2 amount possibly soluble in the vadose zone. As a matter of fact, once water saturation is above 50 %, the dissolved CO_2 amount decreases because associated gas volume is getting lower. The potentially trapped CO_2 amount in a carbonate vadose zone is directly related to water saturation, until the limit induced by porosity. At fixed water saturation, CO_2 dissolution can be multiplied by 1.4 considering porosity variations from 28.5 to 41.5 %, highlighting the difficulties for estimating the capacity of an heterogeneous porous media, such as the presented experimental site limestone, to dissolve CO_2. Depending on water distribution, this buffering capacity can be overestimated because of the "accessibility" of the gas to water. Indeed, the water distribution is of high importance because reactions occur mainly in unsaturated pores, where gas transfers.

5.3. The influence of water composition on CO_2 dissolution phenomena

The Fig. 4 shows the results from PHREEQC numerical simulations about the influence of water composition on CO_2 dissolution. It can be seen a CO_2 dissolution over Ca^{2+}, SO_4^{2-} and alkalinity on a logarithmic scale. The amount of $CaCO_3$ (resp. CO_2) dissolved is between

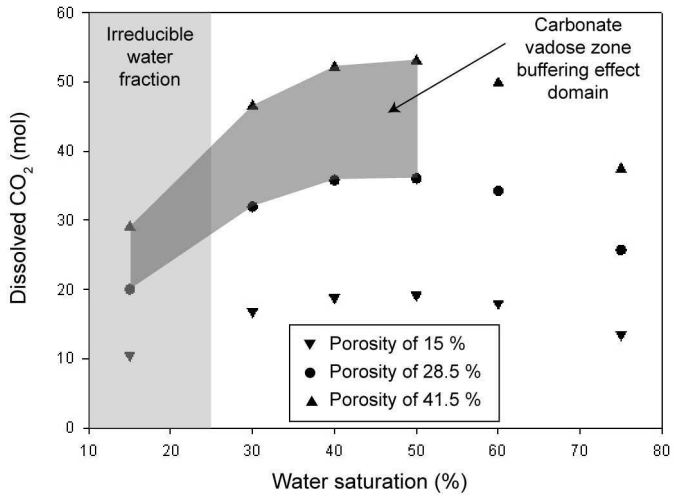

Figure 3: Relationship between CO_2 dissolution and water saturation for different porosity (15 % (triangles down), 28.5 % (circles) and 41.5 % (triangles up)) in a carbonate vadose zone with vadose pore water composition. The irreducible water fraction is represented in light grey. The carbonate vadose zone buffering effect domain is represented in dark grey. At same water saturation, an increase in porosity increases dissolved CO_2. A maximum of dissolved CO_2 is localised at 50 % of water saturation.

74.72 and 57.93 mol (resp. 242.6 and 235.9 mol) for alkalinity varying between 0.2 and 5.2 meq L^{-1}. For Ca^{2+} concentration varying between 4 and 400 mg L^{-1}, the amount of $CaCO_3$ (resp. CO_2) dissolved is between 74.51 and 55.56 mol (resp. 242.7 and 234.4 mol). The amount of $CaCO_3$ (resp. CO_2) dissolved is between 68.01 and 81.08 mol (resp. 239.9 and 245.4 mol) for SO_4^{2-} concentration varying between 2 and 1300 mg L^{-1}. These results show a low influence of water with this kind of composition on $CaCO_3/CO_2$ dissolution compared with theoretical pure water. Indeed, even when the concentrations are hundred times higher (eg. Ca^{2+}, SO_4^{2-}), the difference with theoretical pure water is lower than 3 %. The alkalinity, Ca^{2+} and SO_4^{2-} concentrations measured in the carbonate vadose zone are localised at the intersection between theoretical pure water solvent line and the observed parameter plot.

5.4. Dissolution kinetics

The results of PHREEQC numerical simulations about dissolution kinetics are presented in Fig. 5. The curves presents the amount of calcite dissolved over time, for different P_{CO_2} and $\frac{A}{V}$ ratio. The potential Ca concentration in vadose zone pore water obtained during the experiment is localised for P_{CO_2} values between atmospheric level ($\approx 10^{-3.4}$ atm) and 1 atm, for $\frac{A}{V}$ kinetic ratio between 1×10^5 and 1×10^9 m^{-1}. It is clearly shown that for this scale of $\frac{A}{V}$ ratio, reactions reach equilibrium in different time scales. Indeed, they reach equilibrium in few minutes for simulations with $\frac{A}{V}$ ratio equal to 1×10^9 m^{-1} and in few weeks for reactions with $\frac{A}{V}$ ratio equal to 1×10^5 m^{-1}. The variations of P_{CO_2} have a strong effect on the final amount of dissolved Ca (from calcite dissolution) and a weak one on reaction kinetics.

5.5. Model results

The results obtained from 1D diffusion transport numerical model for sampling point located 3.6 m away from the source (defined as LH in Cohen et al. (2013)) are presented in Fig. 6 - 8. These figures present the results from experimental and numerical simulations results for He, Kr and CO_2, respectively. Concerning He results (Fig. 6), the experimental observed peak arrived earlier than numerical simulation one ($<$ 0.956 and 1.21 days after gas release started for experimental and numerical simulation, respectively). This delay can be explained by the fact that the left boundary condition was set up from experimental measurements and that He concentration measurement was only achieved twice, at the beginning and at the end of the gas release period. Due to its lower density and its higher diffusion coefficient, He might have transferred to the top of the cavity faster than Kr and CO_2, so that He concentrations were higher earlier at the source. Indeed, higher concentrations of CO_2 than injected gas concentration were observed at the bottom of the injection room during the gas release period (Cohen et al., 2013). The maximum He concentration from numerical simulation is higher than the experimental one (133 ppm and 2100 ppm for experimental and numerical simulation, respectively). To fit on concentration scale, a dilution factor of 16 has to be applied. A first explanation can be that the model is 1D and does not take into account dilution due to three dimension transfer. Moreover, the nature of gas sampling during experiment can also explain part of the difference, diluting gas sample with air.

Concerning Kr results (Fig. 7), the peak from numerical simulation perfectly matches with experimental observations for an effective diffusion coefficient of about 8×10^{-6} m^2 s^{-1} (1.86 times lower than free air diffusion coefficient). The maximum Kr concentration from numerical simulation is higher than experimental one (169 ppm and 1203 ppm for experimental and numerical simulation, respectively). To fit on concentration scale, a dilution factor of 7 has to be applied. This can also be explained by the fact that the 1D model does not take into account dilution due to three dimension transfer and the nature of gas sampling during experiment. The simulated compressive front (rising part) fits with the experimental observations. The same is observed for the downward part.

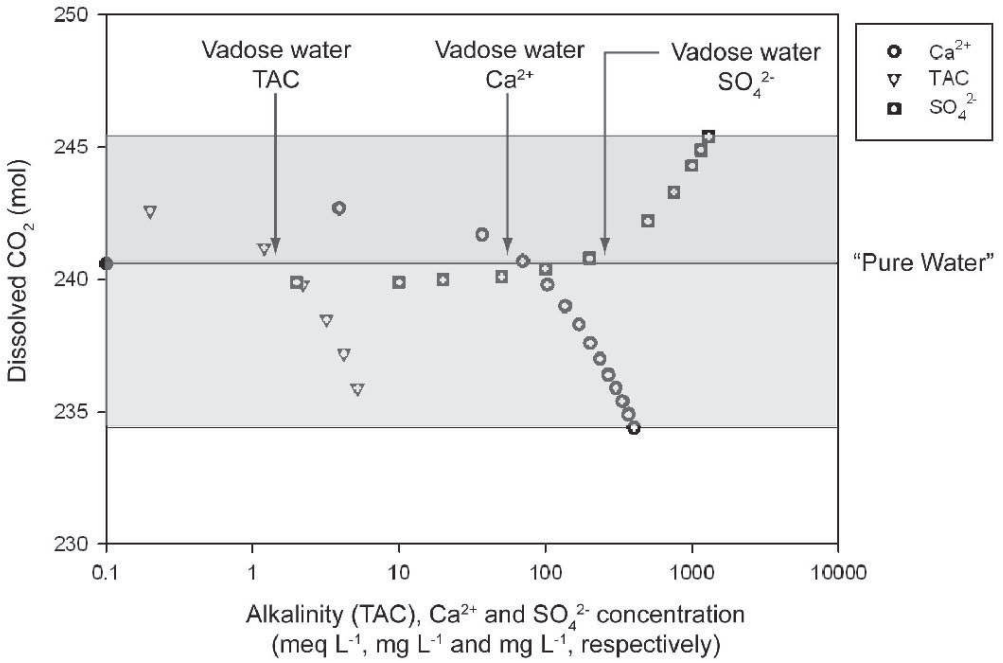

Figure 4: Influence of alkalinity (TAC, down triangle), Ca^{2+} (circles) and SO_4^{2-} (squares) on CO_2 dissolution. The variations of these elements do not change the content of dissolved CO_2 more than 3 % in comparison with theoretical pure water solvent.

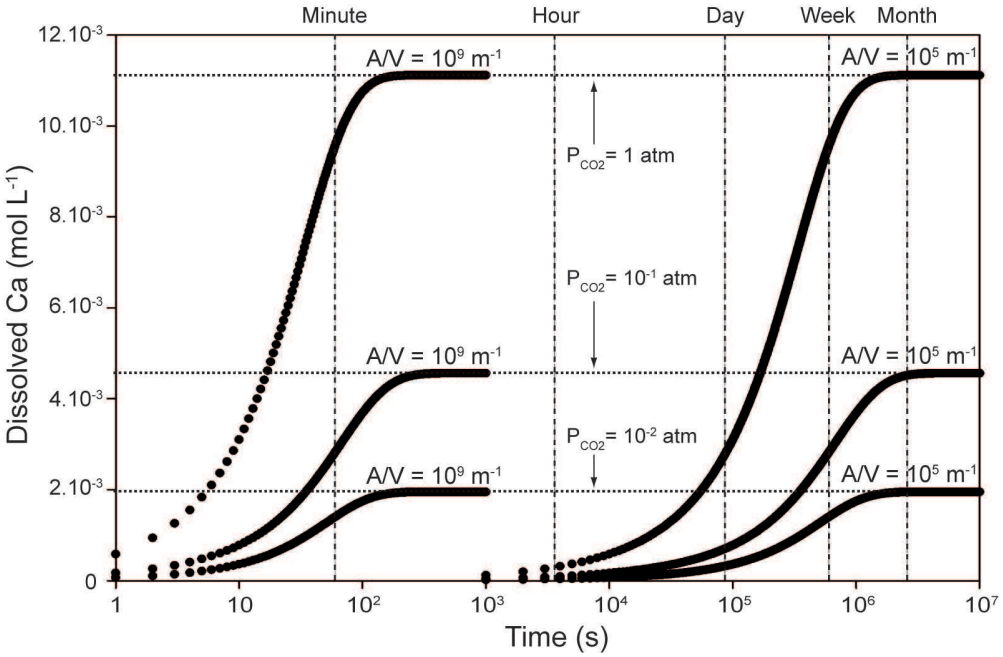

Figure 5: Calcite dissolution kinetics for different P_{CO_2} (10^{-2}, 10^{-1} and 1 atm) and $\frac{A}{V}$ ratio of 10^5 and 10^9 m^{-1}. Reactions reach equilibrium in few minutes with highest $\frac{A}{V}$ ratio and in few weeks with lowest $\frac{A}{V}$ ratio.

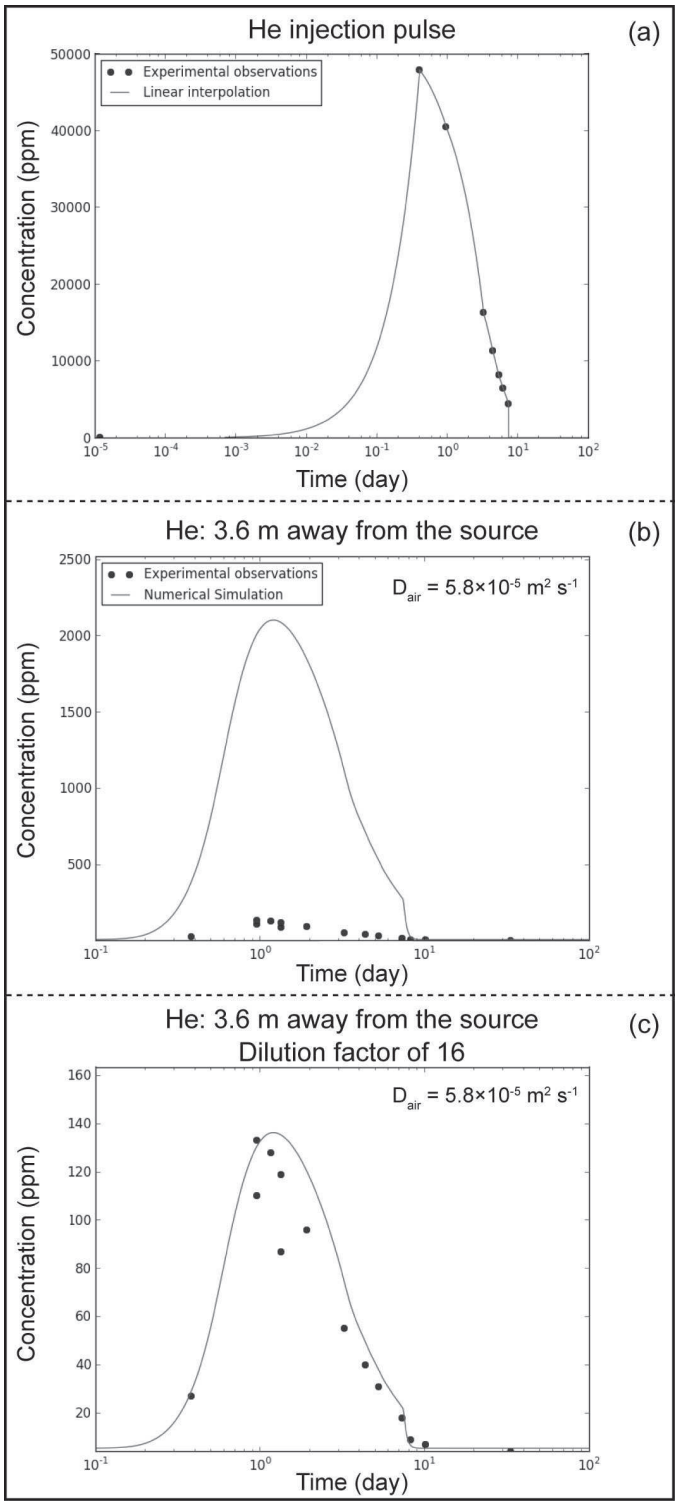

Figure 6: Numerical simulations and experimental observations for He. The graphic (a) presents the He injection pulse for numerical simulation which comes from linear interpolation of experimental observations. Graphics (b) and (c) present numerical and experimental results 3.6 m away from the source, with a dilution factor of 16 for graphic (c).

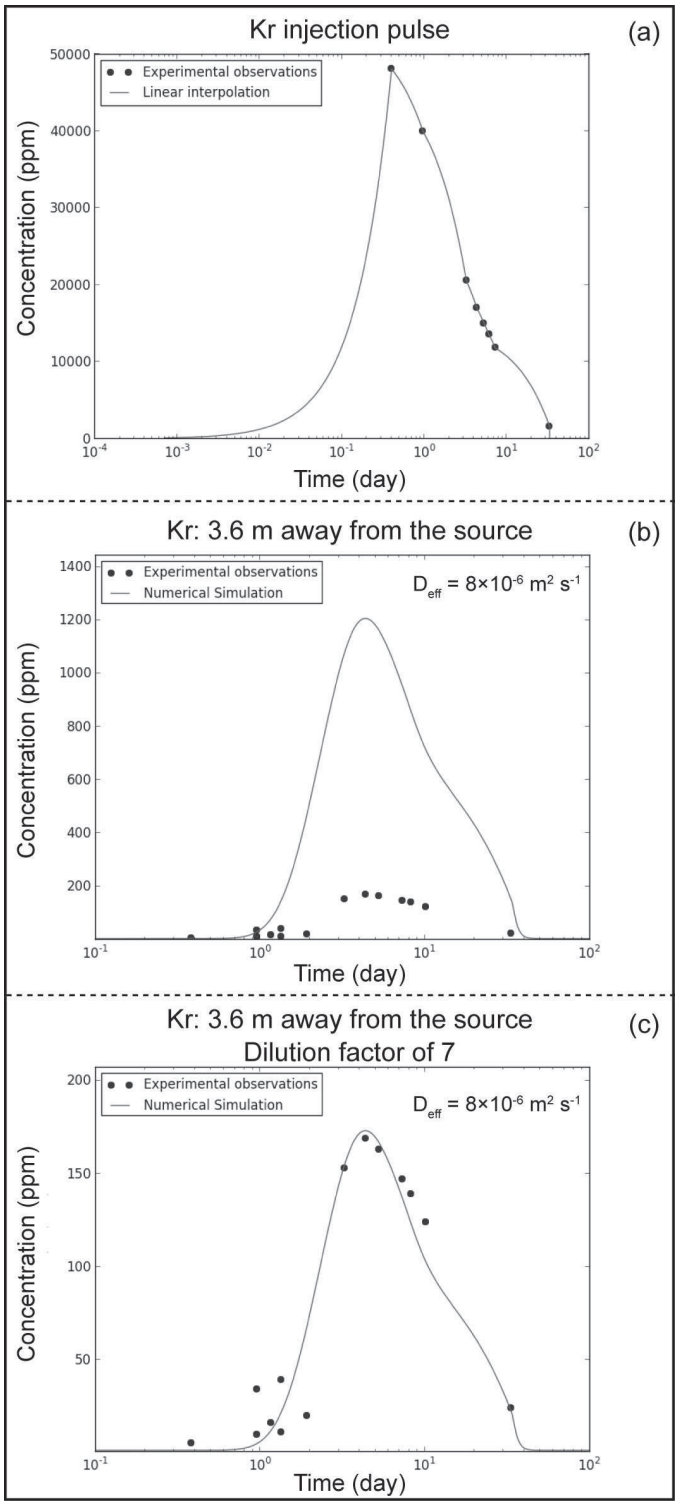

Figure 7: Numerical simulations and experimental observations for Kr. The graphic (a) presents the Kr injection pulse for numerical simulation which comes from linear interpolation of experimental observations. Graphics (b) and (c) present numerical and experimental results 3.6 m away from the source, with a dilution factor of 7 for graphic (c).

Concerning CO_2 results at LH sampling point (3.6 m away from the cavity) (Fig. 8), the experimental peak matches with experimental observations for an effective diffusion coefficient of 1×10^{-6} m^2 s^{-1} (16 times lower than free air diffusion coefficient). The maximum CO_2 concentration from numerical simulation is higher than experimental one (696 ppm and 7393 ppm for experimental and numerical simulation, respectively). To fit on concentration scale, a dilution factor of 22 has to be applied. This can be explained with the same reasons than developed for He and Kr. The simulated compressive front fits well with the experimental observations. However, this is not the case for the downward part highlighting that interactions with porous media occurred during gas diffusion.

Concerning CO_2 results at LB sampling point (4.6 m away from the cavity) (Fig. 9), the experimental peak matches with experimental observations for an effective diffusion coefficient of 3.5×10^{-6} m^2 s^{-1} (4.57 times lower than free air diffusion coefficient). The maximum CO_2 concentration from numerical simulation is higher than experimental one (1011 ppm and 9263 ppm for experimental and numerical simulation, respectively). To fit on concentration scale, a dilution factor of 15 has to be applied. This can be explained with the same reasons than developed earlier. In contrast with Fig. 8, the simulated compressive front does not fit well with the experimental observations, but the downward part fits well. This shows that advection transport processes occurred between the source and the sampling point, highlighting vertical advective transport probably due to the CO_2 higher molar mass compared with air.

The results obtained from 1D reactive diffusion transport numerical model for CO_2 are presented in Fig. 10. This shows the influence and interactions between CO_2 gas transfer, water characteristics and limestone dissolution/precipitation such as CO_2 gas phase consumption/ restitution, $CaCO_3$ dissolution/precipitation or water pH and alkalinity variations, 3.6 m away from the source with an effective diffusion coefficient of 1×10^{-6} m^2 s^{-1}, a porosity of 40 %, a saturation of 50 % and a $\frac{A}{V}$ ratio of 1×10^{8} m^{-1}. The results show that water and limestone characteristics are following CO_2 gas phase variations. The CO_2 gas phase is dissolved during the upward part of the curve and release during the downward part with a low amplitude of about 0.012 ppm at the maximum value of CO_2 of about 7400 ppm. Calcite dissolution and precipitation occur during the upward and the downward part, respectively, with an amplitude of about 10 mmol. The $CaCO_3$ consumption turn back to its initial value due to the non circulation of water, allowing dissolution and precipitation phenomena at the same place. Alkalinity and pH variations are following CO_2 gas phase concentrations too, with variations of about 1.25 to

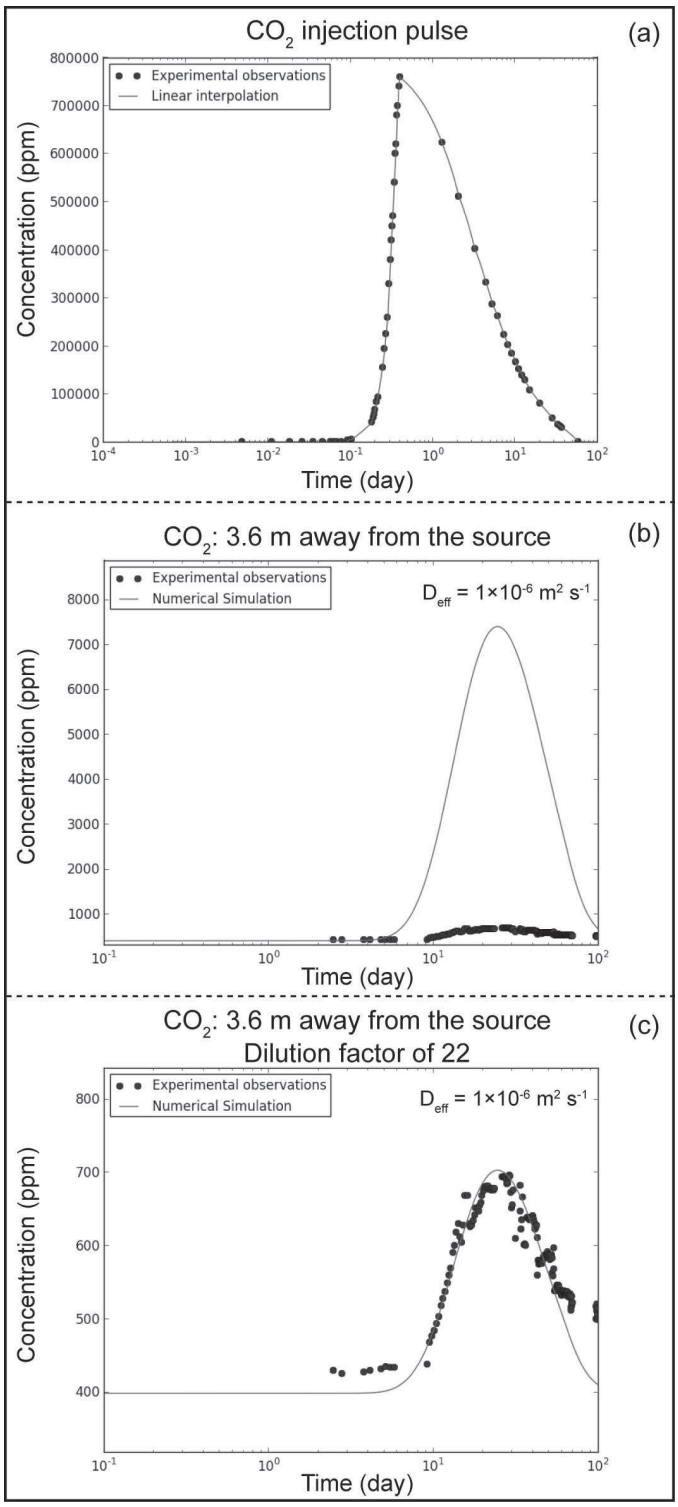

Figure 8: Numerical simulations and experimental observations for CO_2 at 3.6 m away from the experimental cavity. The graphic (a) presents the CO_2 injection pulse for numerical simulation which comes from linear interpolation of experimental observations. Graphics (b) and (c) present numerical and experimental results 3.6 m away from the source, with a dilution factor of 22 for graphic (c).

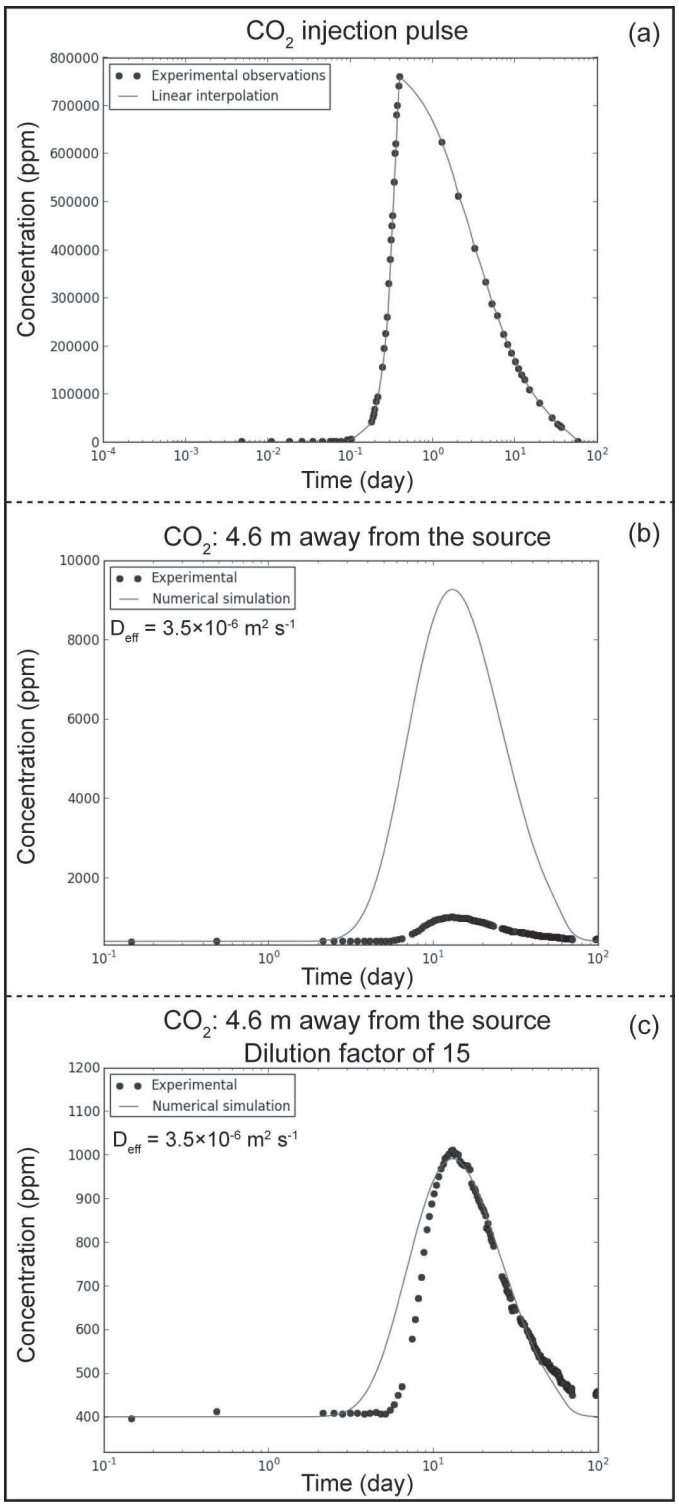

Figure 9: Numerical simulations and experimental observations for CO_2 at 4.6 m away from the experimental cavity. The graphic (a) presents the CO_2 injection pulse for numerical simulation which comes from linear interpolation of experimental observations. Graphics (b) and (c) present numerical and experimental results 4.6 m away from the source, with a dilution factor of 15 for graphic (c).

3.5 meq L^{-1} and 8.3 to 7.4, respectively.

The gas transfer in porous media in mainly controlled by the effective diffusion coefficient. The results of several simulations with the same effective diffusion coefficient (1×10^{-6} m^2 s^{-1}) and different porosity (25-40 %) or water saturation (25-90 %) show that for this distance of the source, the maximum value is delayed few hours and CO_2 maximum concentrations are modified few hundreds of ppm. However, when the distance increases, delay and concentration difference should be amplified. As shown in Fig. 11, the porosity and water saturation setting up water content are of main importance concerning CO_2 gas consumption. Indeed, a shift of water saturation from 25 to 90 % modifies CO_2 consumption of about 5×10^{-3} ppm to 0.1 ppm. The variations of $\frac{A}{V}$ ratio has no significant effect on CO_2 gas transfer. These modifications due to dissolution do not explain entirely the differences observed between numerical simulation and experimental observations, especially for the sampling point located 3.6 m away from the source, suggesting that others reactions occurred in limestone. This will be developed in the following discussion.

6. Discussion

6.1. Thermodynamic aspect

The water content of a carbonate vadose zone is of main importance concerning the attenuation of a CO_2 diffusive leakage. Even if the composition of water localised in the carbonate vadose zone is also an important parameter, it was shown in this study that this factor has a low influence in case of weakly mineralised water, which can be assimilated to theoretical pure water as first approximation. Indeed, even if the water composition change in the rank presented in this study (Ca^{2+} 4-400 mg L^{-1}, SO_4^{2-} 2-1300 mg L^{-1} and alkalinity 0.2-5.2 meq L^{-1}), the amount of dissolved CO_2 into water does not vary more than 3 %. As shown in the results section, the water content of carbonate vadose zone is determinant for retention ability of CO_2 during a CO_2 diffusive leakage. Because gas mostly transfers through unsaturated pores, most reactions occur in unsaturated macroporosity. Depending on water saturation, three dissolution areas (very reactive area with low water content and lots of gas, half-reactive area with almost equal volumetric proportions amount of gas and solvent, low reactive area with large content of solvent and low content of gas) can be discriminated as shown in Fig. 12a. Depending on water distribution, the buffering capacity can be overestimated because of the accessibility of the gas to water Fig. 12b. Therefore, pore distribution has a main importance to determine which quantity of solid will be impacted by a CO_2 diffusive leakage, in function of reactions kinetics.

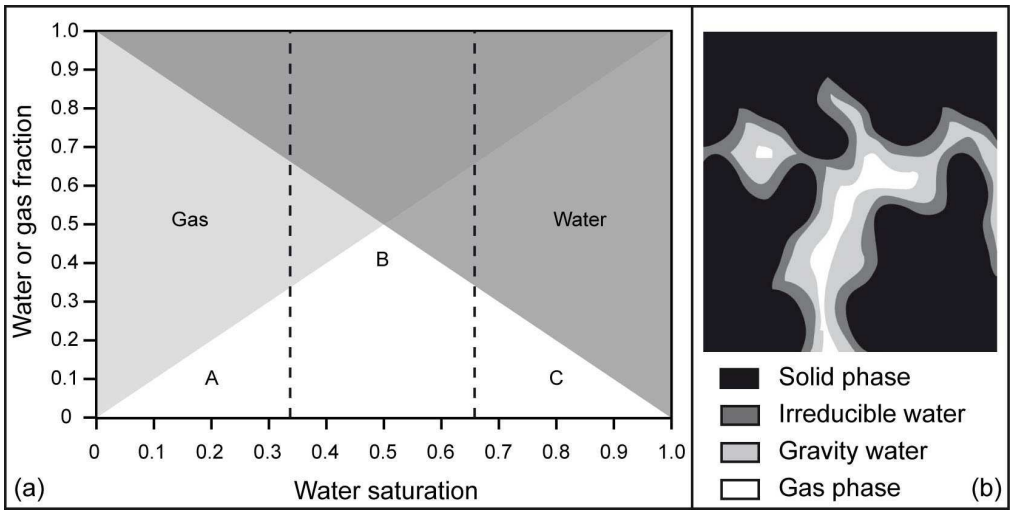

Figure 12: Gas-water fraction in the vadose zone (a) and its schematic pore distribution (b). (a) Depending on water saturation, three reactivity areas can be discriminated: (A) very reactive area with low content of solvent and lots of gas, (B) half-reactive area with almost equal volumetric proportions amount of gas and solvent, (C) low reactive area with large content of solvent and low content of gas. (b) Depending on pore size distribution and water content, the gas phase does not access to the whole porosity.

6.2. Kinetic aspect

Even if thermodynamic laws are setting up the maximum amount of matter which will be impacted by a CO_2 diffusive leakage, it is important to distinguish reactions kinetics which will define the real impact on water and carbonate, depending on gas transfer velocity inside the carbonate vadose zone. Reactions will occur depending on porous media CO_2 residence time. As shown earlier, the size and geometry of porous media is an important factor since they will determinate $\frac{A}{V}$ ratio which is driving gas-water-limestone reactions kinetics. So, in order to determinate the kinetic parameters, the information about water content should be completed with pore size and distribution.

6.3. Geochemical impact of CO_2 diffusive leakage

Globally, the numerical simulations were in good agreement with experimental results. Indeed, applying the right effective diffusion coefficient and a dilution factor led to reproduce the gas concentration curves obtained during diffusive gas leakage experiment and presented in Cohen et al. (2013). The difference of correcting factors applied on the different gas can be explained by the chemical interactions involved during gas diffusion. Since solubility in particular and interactions in general are not the same, the correcting factors applied to noble gases can not be the same as for CO_2. Concerning the dilution factors applied to each gas, it can also be explained by the differences of interactions between limestone and Kr and CO_2. Concerning He, it is difficult to compare the results because the experimental maximum value was not record. The results of numerical simulations clearly show that limestone dissolution follows CO_2 gas diffusion, with dissolution phenomena during the upward part of the leakage and precipitation during the downward part. The water content, set up by porosity and water saturation, determines the amplitude of calcite dissolution (Fig. 11). The turn back to $CaCO_3$ initial amount is due to the non transfer of water in the vadose zone. Water circulation in the vadose zone would increase the vadose zone buffering ability due to renew water, leading to dissolved calcite transport. Even if water is not circulating, it seems possible that there is a matter displacement. Indeed, the dissolution of calcite is following CO_2 gas concentration, dissolving calcite in pores with high $\frac{A}{V}$ ratio or pores with thin water layer. The downward part is smoother, allowing precipitation in pores with lower $\frac{A}{V}$ ratio or pores with larger water layer. This would lead to the openings of macroporosity and the closing of mesoporosity. This was not validated yet with experiment because of the weak amplitude of phenomena and the difficulty to obtain precise and reproducible results on porosity measurement. However, few limestone samples collected in the cavity after experiment and laboratory experiments done at IFPEN (personal communication) seem to follow this trend. The differences observed at LH and LB sampling point can be explained by the fact that these sampling points are not located at the same altitude. Indeed, LH sampling point is located almost at the same level than the top of the experimental cavity while LB sampling point is located 2.7 m below this level. Since CO_2 is a heavy gas (heavier than air), it seems that advection processes occurred for sampling points located below the top of the experimental cavity. This highlights the fact that advective transport has to be taken into account to describe CO_2 transport in the vadose zone. It seems that other reactions occurred in limestone between cavity and sampling point located 3.6 m away from the source. Indeed, the

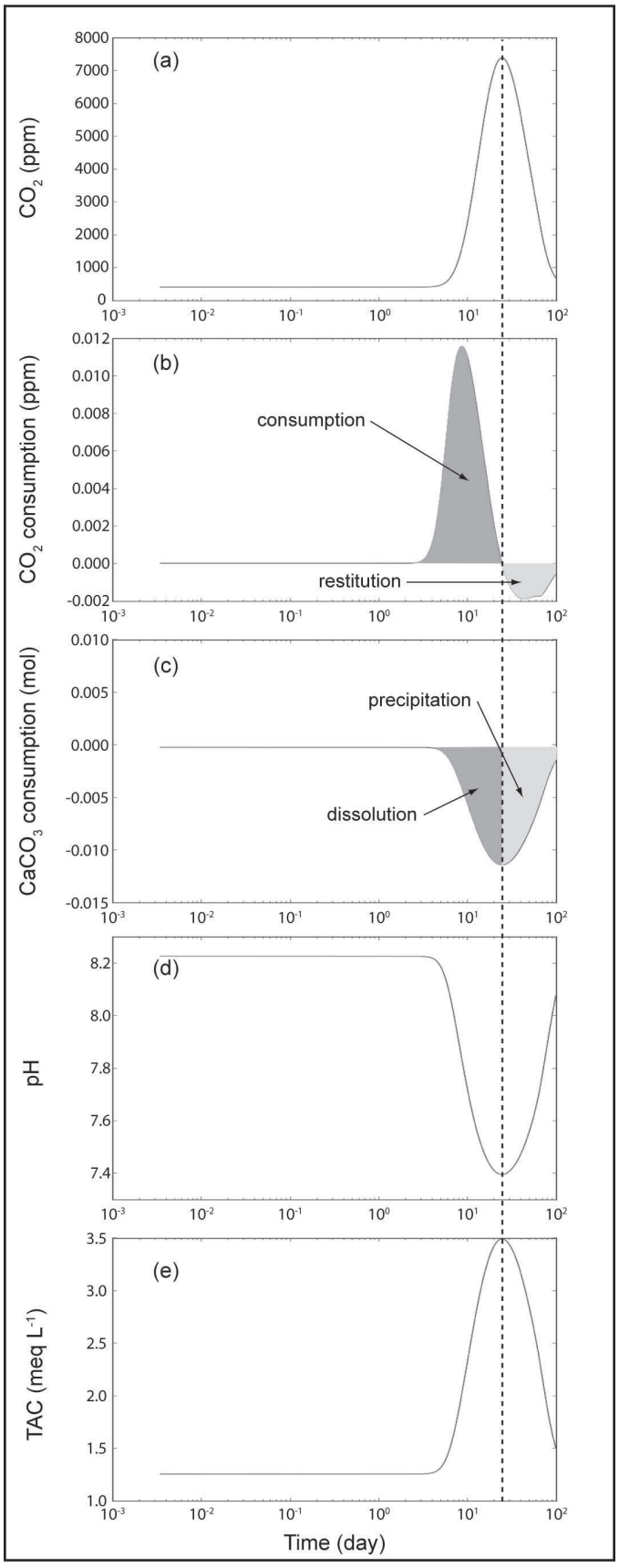

Figure 10: Influence of CO_2 transfer on water and calcite at 3.6 m away from the source ($D_{eff} = 1{\times}10^{-6}$ m^2 s^{-1}, $\Phi = 40$ %, $S_w = 50$ % and A/V=$1{\times}10^8$ m^{-1}). The CO_2 concentrations (ppm) variations over time are presented in graphic (a), CO_2 consumption/restitution (mol) over time in graphic (b), $CaCO_3$ dissolution/precipitation (mol) over time in graphic (c) and water pH and alkalinity variations over time in graphics (d) and (e), respectively.

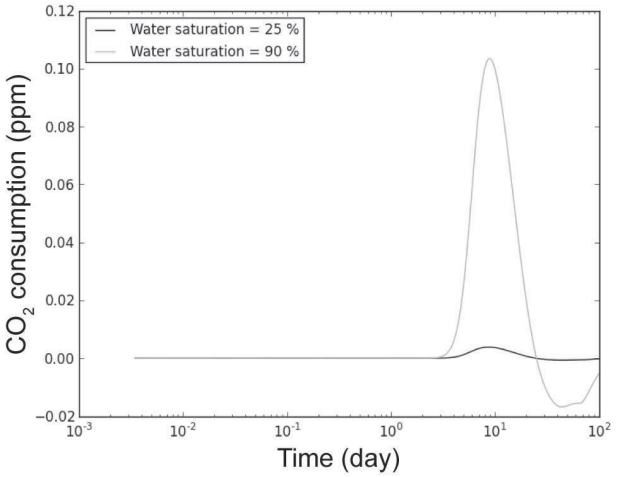

Figure 11: Influence of water saturation on CO_2 consumption at 3.6 m away from the source ($D_{eff} = 1{\times}10^{-6}$ m^2 s^{-1}, $\Phi = 40$ %, A/V = $1{\times}10^6$ m^{-1}, $S_w = 25$ % (black) and $S_w = 90$ % (grey)). The consumption of CO_2 is directly related to water content.

downward part of the experimental curves is slower than simulated one, indicating that other retention process than dissolution happened, such as sorption/desorption on the argillaceous area highlighted by Le Roux et al. (2013).

7. Conclusion

The impact of a CO_2 diffusive leakage on water and limestone was studied with a 1D diffusive gas transport, programmed in Python, coupled with the aqueous geochemical modelling code PHREEQC. The petrological characterisation of porous media permitted to set up porosity, pore size, pore distribution as well as calcite specific area. The mineralogical characterisation of porous media permitted to distinguish the theoretical chemical reactions that occurred during the CO_2 gas release in a carbonate vadose zone. The analyse of the vadose zone water permitted to determinate its composition. The PHREEQC results show that for this kind of low mineralised water, the system can be first approximated to pure $CaCO_3$-H_2O-CO_2 system. They also show that with the range of $\frac{A}{V}$ ratio estimated from petrological characterisation and water saturation measurements, calcite dissolution kinetics have several order of magnitude and equilibrium is reached in few minutes to several weeks. The results of 1D diffusive model show that this model can be relevant for horizontal diffusion but would not be efficient to determinate vertical CO_2 transport because of advection processes involved in the transport of this gas. This model could be used in case of a horizontal leakage in a well which upper extremity was sealed, avoiding vertical diffusion. The results of reactive 1D diffusive gas transport model show that dissolution has a weak influence on gas transport and that limestone is impacted depending on water content, defined by water

saturation and porosity. A CO_2 leakage in a carbonate vadose zone could lead to the modification of limestone porosity distribution, increasing macroporosity where gas transfers and decreasing mesoporosity filled with water.

Bibliography

Abell A. B., Willis K. L. and Lange D. A. (1999) Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. *J. Colloid Interface Sci.* **211**, 39–44.

Abu-El-Sha'r W. and Abriola L. M. (1997) Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media: Parameter evaluation. *Water Resour. Res.* **33**, 505–516.

Amonette J., Barr J., Dobeck L., Gullickson K. and Walsh S. (2010) Spatiotemporal changes in CO_2 emissions during the second zert injection, august-september 2008. *Environ. Earth Sci.* **60**, 263–272.

Appelo C. A. J. and Postma D. (2010) *Geochemistry, groundwater and pollution*. Taylor & Francis.

Armatas G. S. (2006) Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks. *Chem. Eng. Sci.* **61**, 4662 – 4675.

Arvidson R. S., Ertan I. E., Amonette J. E. and Luttge A. (2003) Variation in calcite dissolution rates: a fundamental problem? *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1623–1634.

Bachu S. (2000) Sequestration of CO_2 in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energ. Convers. Manag.* **41**, 953–970.

Bachu S. (2008) CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Prog. Energy Combust. Sci.* **34**, 254–273.

Bachu S. and Adams J. (2003) Sequestration of CO_2 in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO_2 in solution. *Energ. Convers. Manag.* **44**, 3151–3175.

Bergmann P., Lengler U., Schmidt-Hattenberger C., Giese R. and Norden B. (2010) Modelling the geoelectric and seismic reservoir response caused by carbon dioxide injection based on multiphase flow simulation: results from the CO2SINK project. *Chem. Erde-Geochem.* **70**, 173–183.

Bonnard N., Brondeau M. T., Falcy M., Jargot D., Miraval S., Protois J. C. and Schneider O. (2005). Fiche toxicologique du dioxyde de carbone.

Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.

Buhmann D. and Dreybrodt W. (1985a) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas: 1. open system. *Chem. Geol.* **48**, 189–211.

Buhmann D. and Dreybrodt W. (1985b) The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas: 2. closed system. *Chem. Geol.* **53**, 109–124.

Buhmann D. and Dreybrodt W. (1987) Calcite dissolution kinetics in the system H_2O—CO_2—$CaCO_3$ with participation of foreign ions. *Chem. Geol.* **64**, 89–102.

Carslaw H. S. and Jaeger J. C. (1959) *Conduction of heat in solids*. Oxford: Clarendon Press.

Cerepi A., Durand C. and Brosse E. (2002) Pore microgeometry analysis in low-resistivity sandstone reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* **35**, 205–232.

Cerepi A., Humbert L. and Burlot R. (2001) Petrophysical properties of porous medium from petrographic image analysis data. *Colloids Surf., A* **187–188**, 233–256.

Charlton S. R. and Parkhurst D. L. (2011) Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Comput. Geosci.* **37**, 1653–1663.

Cohen G., Loisy C., Laveuf C., Le Roux O., Delaplace P., Magnier C., Rouchon V., Garcia B. and Cerepi A. (2013) The CO_2-vadose project: Experimental study and modelling of CO_2 induced leakage and tracers associated in the carbonate vadose zone. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **14**, 128–140.

Crank J. (1979) *The mathematics of diffusion*. Oxford University press.

Dreybrodt W. (1980) Kinetics of the dissolution of calcite and its applications to karstification. *Chem. Geol.* **31**, 245–269.

Dreybrodt W. (1998) Reply to the comment by y. zhang and c. a. grattoni on: "precipitation kinetics of calcite in the system $CaCO_3$-H_2O-CO_2: the conversion to CO_2 by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step" by W. Dreybrodt, L. Eisenlohr, B. Madry, and S. Ringer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3791–3792.

Dreybrodt W. and Buhmann D. (1991) A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chem. Geol.* **90**, 107 – 122.

Dreybrodt W., Buhmann D., Michaelis J. and Usdowski E. (1992) Geochemically controlled calcite precipitation by CO_2 outgassing: field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chem. Geol.* **97**, 285–294.

Dreybrodt W., Eisenlohr L., Madry B. and Ringer S. (1997) Precipitation kinetics of calcite in the system $CaCO_3$—H_2O—$C0_2$: The conversion to CO_2 by the slow process $H^+ + HCO_3^- \rightarrow CO_2 + H_2O$ as a rate limiting step. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3897–3904.

Esposito A. and Benson S. M. (2012) Evaluation and development of options for remediation of CO_2 leakage into groundwater aquifers from geologic carbon storage. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **7**, 62–73.

Ferreira T. and Rasband W. S. (2010 - 2012.). *ImageJ User Guide IJ 1.46*.

Galaup S., Liu Y. and Cerepi A. (2012) New integrated 2D3D physical method to evaluate the porosity and microstructure of carbonate and dolomite porous system. *Microporous Mesoporous Mater.* **154**, 175–186.

Garcia B., Delaplace P., Rouchon V., Magnier C., Loisy C., Cohen G., Laveuf C., Le Roux O. and Cerepi A. (2013) The CO_2-vadose project: Numerical modeling to perform a geochemical monitoring methodology and baseline performance assessment for various geochemical variables (gas flux, gas composition, stable isotopes and noble gases) in the carbonate vadose zone. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **14**, 247–258.

Hamrouni B. and Dhahbi M. (2003) Calco-carbonic equilibrium calculation. *Desalination* **152**, 167–174.

Hepple R. P. and Benson S. M. (2002). Implications of surface seepage on the effectiveness of geologic storage of carbon dioxide as a climate change mitigation strategy.

Herzog H. J. (2011) Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons. *Energ. Econ.* **33**, 597–604.

Holloway S., Pearce J., Hards V., Ohsumi T. and Gale J. (2007) Natural emissions of CO_2 from the geosphere and their bearing on the geological storage of carbon dioxide. *Energy* **32**, 1194–1201.

Incropera F. P. and DeWitt D. P. (2002) *Fundamentals of heat and mass transfer* (5th ed.). John Wiley & Sons.

IPCC (2005) *Special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.* Cambridge University Press.

Jacobson R. L. and Langmuir D. (1974) Dissociation constants of calcite and $CaHC0_3^+$ from 0 to 50 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 301–318.

Kaufmann G. and Dreybrodt W. (2007) Calcite dissolution kinetics in the system $CaCO_3$-H_2O-CO_2 at high undersaturation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1398–1410.

Kristensen A. H., Thorbjrn A., Jensen M. P., Pedersen M. and Moldrup P. (2010) Gas-phase diffusivity and tortuosity of structured soils. *J. Contam. Hydrol.* **115**, 26 – 33.

Langmuir D. (1968) Stability of calcite based on aqueous solubility measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 835–851.

Le Roux O., Cohen G., Loisy C., Laveuf C., Delaplace P., Magnier

C., Rouchon V., Cerepi A. and Garcia B. (2013) The CO_2-vadose project: Time-lapse geoelectrical monitoring during CO_2 diffusion in the carbonate vadose zone. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **16**, 156–166.

Lide D. R. (2003) *Handbook of Chemistry and Physics*, Volume 84. CRC Press.

Liu Z. and Dreybrod W. (1997) Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H_2O-CO_2 solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H_2O + CO_2 -> H^+ + HCO_3^-. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2879 – 2889.

Loisy C., Cohen G., Laveuf C., Le Roux O., Delaplace P., Magnier C., Rouchon V., Cerepi A. and Garcia B. (2013) The CO_2-vadose project: Dynamics of the natural CO_2 in a carbonate vadose zone. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **14**, 97–112.

Morse J. W. (1983) The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. *Rev. Mineral. Geochem.* **11**, 227–264.

Morse J. W. and Arvidson R. S. (2002) The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Sci. Rev.* **58**, 51–84.

Müller M., Parkhurst D. L. and Charlton S. R. (2011) Programming phreeqc calculations with c++ and python a comparative study. *Exchange* **1**, 40.

Oldenburg C. M., Lewicki J. L. and Hepple R. P. (2003) Near-surface monitoring strategies for geologic carbon dioxide storage verification.

Oldenburg C. M. and Unger A. J. A. (2003) On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites: Unsaturated zone attenuation. *Vadose Zone J.* **2**, 287–296.

Parkhurst D. and Appelo C. A. J. (2003). User's guide to phreeqc. Technical report.

Plummer L. and Busenberg E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2-H_2O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$-CO_2-H_2O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1011–1040.

Plummer L. N., Parkhurst D. L. and Wigley T. M. L. (1979) Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. *Chemical Modeling in Aqueous Systems: American Chemical Society, Washington* **93**, 537–573.

Plummer L. N., Wigley T. M. L. and Parkhurst D. L. (1978) The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water systems at 5 degrees to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO_2. *Am. J. Sci.* **278**, 179–216.

Pokrovsky O. S., Golubev S. V. and Schott J. (2005) Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm p_{CO_2}. *Chem. Geol.* **217**, 239–255.

Pokrovsky O. S., Golubev S. V., Schott J. and Castillo A. (2009) Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm p_{CO_2}: new constraints on CO_2 sequestration in sedimentary bassins. *Chem. Geol.* **265**, 20–32.

Rickard D. and Sjöberg E. L. (1983) Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. *Am. J. Sci.* **283**, 815–830.

Scanlon B. R., Nicot J. P. and Massmann J. W. (2000) Soil gas movement in unsaturated systems. *Handbook of soil science*, A277–A319.

Schaefer C., Arands R., van der Sloot H. and Kosson D. (1997) Modeling of the gaseous diffusion coefficient through unsaturated soil systems. *J. Contam. Hydrol.* **29**, 1 – 21.

Sjöberg E. (1978) *Kinetics and Mechanism of Calcite Dissolution in Aqueous Solutions at Low Temperature*. Stockholm contributions in geology.

Sjöberg E. and Rickard D. (1983) The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2281–2285.

Sjöberg E. and Rickard D. T. (1984a) Calcite dissolution kinetics: surface speciation and the origin of the variable pH dependence. *Chem. Geol.* **42**, 119–136.

Sjöberg E. and Rickard D. T. (1984b) Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 485–493.

Sjöberg E. and Rickard D. T. (1985) The effect of added dissolved calcium on calcite dissolution kinetics in aqueous solutions at 25 °C. *Chem. Geol.* **49**, 405–413.

Vendrig M., Spouge J., Bird A., Daycock J. and Johnsen O. (2003). Risk analysis of the geological sequestration of carbon dioxide. Report R246 DTI/Pub URN 03/1320.

Washburn E. W. (1921) The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.* **17**, 273–283.

Webb S. W. and Pruess K. (2003) The use of Fick's law for modeling trace gas diffusion in porous media. *Transp. Porous Media* **51**, 327–341.

Zalc J. M., Reyes S. C. and Iglesia E. (2004) The effects of diffusion mechanism and void structure on transport rates and tortuosity factors in complex porous structures. *Chem. Eng. Sci.* **59**, 2947 – 2960.

Zhang Y. and Grattoni C. A. (1998) Comment on "precipitation kinetics of calcite in the system $CaCO_3$-H_2O-CO_2: the conversion to CO_2 by the slow process H^+ + HCO_3^- –> CO_2 + H_2O as a rate limiting step" by w. Dreybrodt, L. Eisenlohr, B. Madry, and S. Ringer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3789–3790.