

## Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO -eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique

Kévins Rhino

#### ▶ To cite this version:

Kévins Rhino. Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO -eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique. Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2017. Français. NNT: 2017BOR30040. tel-01738355

### HAL Id: tel-01738355 https://theses.hal.science/tel-01738355

Submitted on  $27~{\rm Apr}~2018$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ BORDEAUX MONTAIGNE

Ecole Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

Discipline : Sciences et Technologie Spécialité : Sciences de la Terre

Présentée par

**Kévins RHINO** 

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Bordeaux Montaigne

Caractérisation, quantification et modélisation des processus de transfert et des interactions CO<sub>2</sub>-eau-roche en milieu poreux non saturé en contexte de forage lors d'un stockage géologique

Directeurs de thèse : Mme Corinne LOISY et M. Adrian CEREPI

Soutenance réalisée le 7 Décembre 2017 devant le jury composé de :

M. Henri BERTIN
Mme Magali ADER
M. Bernard LAVIELLE
M. Bruno GARCIA
Mme Corinne LOISY
M. Adrian CEREPI
Mme Aïcha EL KHAMLICHI

Directeur de recherche Professeur des Universités Directeur de recherche CNRS Ingénieur de Recherches (HDR) Professeur des Universités Professeur des Universités IR, ADEME Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Directeur de Thèse Co-Directeur de Thèse Invité

## <u>Remerciements</u>

Il y a environ 5 ans de cela à une rencontre du GBU... Yohana : Je t'assure, une thèse c'est bien et formateur. Moi : -\_- Hahaha... Oui mais... Non non j'aime trop la vie pour faire une thèse... Y (souriant ironiquement) : on verra, on verra... M (l'air de rien) : Je ne suis pas contre hein ? Si je dois en faire une, je le ferai sans hésiter mais sinon... so be it !!

Je ne le savais pas, mais cette phrase allait changer ma vie....

Qui l'eut cru 5 ans plus tard que je me retrouverai dans un bureau de l'ENSEGID à passer des heures devant mon PC à triturer des données de concentrations de gaz !

Et voilà, maintenant c'est le point final de ces trois ans de labeur. Bien sûr cela n'a pas été de tout repos et parfois j'ai bien cru craquer, mais je ne regrette en rien ces 3 dernières années à travailler pour essayer d'apporter ma petite contribution au monde de la recherche. J'en aurai fait des trajets Bordeaux-Saint Emilion. Si bien que je crois que je suis un peu blasé de cette ville. J'en aurais également fait des « Kévinades ». Marian et Léa s'en souviendront toujours de « l'incident du  $CO_2$  ». Ou encore quand je suis rentré dans le camion d'une parfaite inconnue parce que je l'avais confondu avec le camion de Corinne. Bref...

L'aventure ne se termine pas là (les Kévinades, si j'espère). Au contraire c'est un paragraphe qui se termine pour laisser la place à un autre.

Adrian, Corinne vous savez que je suis un admirateur de la foi. Vous ne m'en voudrez donc pas de remercier Dieu en premier pour m'avoir donné la force de poursuivre cette aventure jusqu'au bout. Je tiens à vous remercier tout particulièrement, Corinne et Adrian, pour m'avoir fait confiance en me laissant gérer ces travaux de thèse. Vos conseils et votre encadrement ont été des plus précieux. Merci de m'avoir fait découvrir le resto LA PUCE !

Kevins' mind : Dois-je vous remercier également pour les kilos que j'ai pris ?

Bien entendu tout ce travail n'aurait été possible sans l'aide financière de l'ADEME et de la région Nouvelle Aquitaine qui a rendu possible le projet Demo- $CO_2$  dans lequel s'inscrit cette thèse. A ce titre je tiens particulièrement à remercier Aïcha.

Je tiens également à remercier les collègues de l'IFPEN à savoir Bruno, Virgile et Sonia qui m'ont accueilli dans leurs locaux, former sur l'analyse des gaz et aider pour la rédaction des articles. Votre expertise m'a beaucoup aidé.

Merci à Nathalie, ma fiancée, pour ton soutien surtout dans les derniers mois. Bien sûr, j'ai une pensée particulière pour ma famille : mon père, ma mère, mes deux sœurs et ma future belle famille pour leur soutien, leurs prières et leurs encouragements en tout temps. Merci à Yohana, Anita, Carolina, Medhi, Adrien et Wei et tous les autres doctorants pour les délires que l'on a pu avoir. Merci pour les pauses qui étaient toujours fun avec vous !! Merci Seb pour la pause Geek ! Merci à Léa et Marian pour votre aide au labo ! Merci à Florence pour ton amitié et à Chantal pour ta bonne humeur tous les matins. Merci à tous les collègues de l'ENSEGID, pour les parties de Babyfoot et la bonne humeur qui règnent au sein de l'école. Merci Jean-Marie pour m'avoir laissé intégrer ton bureau et profiter de ta sagesse et ton humour.

Une mention particulière pour mes amis : Loïc, Mattrix, Joker, JN, Nina, Tag, Tim, Maeva et tous les autres membres de la team IMPULSION. Merci pour votre soutien et vos prières <sup>©</sup>.

Anélia, la suite de l'étude du CO<sub>2</sub> à Bordeaux est entre tes mains... Bon courage !!

# Résumé

Le stockage géologique du carbone est l'une des techniques les plus prometteuses pour réduire le taux de  $CO_2$  dans l'atmosphère. La séquestration géologique possède la capacité et la longévité potentielles pour diminuer les émissions de  $CO_2$  vers l'atmosphère. Dans le cadre d'injections à l'échelle industrielle, les réservoirs carbonatés peuvent faire partie des sites aptes à stocker du  $CO_2$ .

Toutefois, ces injections à grandes profondeurs sont sujettes à des risques de fuites du piège géologique lui-même ou des infrastructures liés à l'exploitation du site de stockage. Ainsi, il existe principalement deux types de fuite : brutale et diffuse. Dans les deux cas, elles sont susceptibles d'entrainer des risques pour l'environnement et de mettre en danger les populations. Il est ainsi nécessaire de développer des outils capables de prévenir une fuite de  $CO_2$  quel que soit son type.

Par ailleurs, il est particulièrement indispensable de comprendre les mécanismes de transport réactif qui rentrent en jeu lors de l'arrivée de cette fuite en contexte de proche surface (zone vadose) et ainsi d'essayer d'étudier comment cette fuite peut s'amortir.

Ces travaux de thèse traitent donc de la caractérisation, de la quantification et de la modélisation des processus de transferts et des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> dans la zone vadose en contexte de fuite à partir d'un puits de forage. Cette problématique a été d'abord abordée par une approche expérimentale sur un site pilote à Saint-Emilion. Puis, les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> ont été étudiées au travers d'une approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire.

L'approche expérimentale a conduit à la réalisation de deux fuites dans la zone vadose du site pilote : une fuite diffuse et une fuite ultra diffuse. Elles furent réalisées dans la continuité des expériences qui avaient déjà eu lieu auparavant.

Une comparaison de l'ensemble des fuites a montré la nécessité d'utiliser des gaz nobles comme précurseurs de l'arrivée en surface du CO<sub>2</sub>. Selon le type de fuite, l'hélium peut servir de précurseur temporel du CO<sub>2</sub>, tandis que le krypton prévient de l'étendue du panache de gaz durant la fuite. Plus la pression d'injection du CO<sub>2</sub> est importante et plus le gaz migre par advection. Par ailleurs, une pression d'injection importante favorise l'existence de passage préférentiel dans la zone vadose.

L'utilisation d'isotopes tels que ceux de l'hélium et du carbone permet de mettre en évidence la présence locale de phases aqueuses dans le massif et de déterminer l'origine biologique ou anthropique du CO<sub>2</sub>.

Les expériences à l'échelle de la carotte permettent d'estimer le pouvoir tampon des calcaires oligocènes en fonction du faciès de la roche. La perméabilité et la porosité de celle-ci conditionnent la dissolution des calcaires. De même, la réactivité des carbonates en contexte de fuite dépend du pH de la phase aqueuse, du débit qui traverse le réseau poreux, de la saturation en eau et des caractéristiques pétro-physiques des carbonates.

# Abstract

Carbon storage is one of the most encouraging methods to decrease  $CO_2$  concentration into the atmosphere. Carbon storage provides the longevity and the capacity needed to decrease  $CO_2$  emissions toward the atmosphere. When dealing with storage on an industrial scale, carbonated reservoirs can be among the most suitable storage sites.

However, these high depth injections are subject to leakage risks from the geologic trap itself or from the framework created by the establishment of the site. Two main types of leakage exist: brutal and diffusive leakage. In both cases, they are likely to endanger the environment and the population. Therefore, it is essential to develop tools that are able to anticipate any types of  $CO_2$  leakage.

Furthermore, it is also necessary to understand the reactive transport mechanism that take place when the leakage arrives in the shallow subsurface (vadose zone)and to see how the leakage can be buffered.

This work deals with the characterization, the quantification and the modelling of transfer processes and  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> interactions into the vadose zone in a context of a leakage from a drilling well. This issue was first dealt through field experiment on the site of Saint Emilion. Then, the  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> interactions were studied through an experimental approach in laboratory.

Two leakage experiments were performed on the site: a diffusive leakage and an ultradiffusive leakage. They were performed as a sequel of former experiments carried on the pilot site.

A comparison of all the leakage experiments revealed the necessity to use noble gases as precursor of the  $CO_2$  arrival at the surface. Depending of the type of the leakage, helium can be a temporal precursor while krypton can anticipate the spread of the  $CO_2$  gas plume. The higher the injection pressure, the more the gas migrates through advective flux. Moreover, a high injection pressure favors the existence of preferential paths in the vadose zone.

The use of helium and carbon isotopes makes it possible to reveal the presence of a local aqueous phase within the porous media and to identify the origin of  $CO_2$ .

The core scale experiments lead to the estimation of the buffering power of Oligocene limestone according to the rock facies. The permeability and the porosity influence the dissolution of the limestone. The reactivity of carbonates during a leakage depends on the pH of the aqueous phase, the flow rate that goes through the porous media, the water saturation and petrophysical characteristics of the carbonates.

#### Abréviation Nature Unité C<sub>i</sub>ou [i] mol.m<sup>-3</sup> Concentration de l'espèce i D $m^2.s^{-1}$ Coefficient de diffusion D m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> Débit volumique Da Nombre de Damkhöler Ea I Energie d'activation F mol.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> Flux de matière Η М Charge hydraulique m.s<sup>-1</sup> Κ Conductivité hydraulique К Constante d'équilibre mol.atm<sup>-1</sup> $\mathbf{k}_{\mathrm{H}}$ Constante de Henry М g.mol<sup>-1</sup> Masse molaire Pe Nombre de Peclet $P_i$ Bars ou Pa Pression partielle de l'espèce i Q m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> Débit d'écoulement $R_d$ Coefficient de corrélation de la décroissance de concentration Ri Coefficient de corrélation de l'augmentation de concentration R<sub>P/C</sub> Rapport diamètre des pores sur connexion des pores $S_w$ Saturation de l'eau μουα S-1 Coefficient exponentiel de l'équation de diffusion Φ Porosité $\Phi_{\rm f}$ Porosité fermée $\Phi_{\text{MA}}$ Macroporosité A $\Phi_{\text{MB}}$ Macroporosité B $\Phi_{m\acute{e}so}$ Mésoporosité $\Phi_0$ Porosité ouverte Ω Indice de saturation

#### Liste des symboles et annotations

# Table des matières

Liste des symboles et annotations	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
1- Introduction	1
2- Contexte scientifique à la compréhension de cette étude	9
2.1- Introduction	9
2.2- Définition des caractéristiques de la zone vadose	9
2.3- Caractérisation de la phase solide du milieu poreux	12
2.4- Description de la phase gazeuse	17
2.5- Caractérisation de la phase liquide dans le milieu poreux	20
2.6- Mode de transport dans la zone non saturée	22
2.7- Modèle de transport réactif – Interaction CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCO <sub>3</sub>	27
2.8 Conclusions partielles	35
	00
3- Contexte et configuration du site expérimental	37
3.1- Introduction	37
3.2- Caractéristique géographique et géologique du site pilote	37
3.3- Configuration du site pilote	48
3.4- Instrumentation du site expérimental	49
3.5- Conclusion partielles	56
4- Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO <sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage dans la zone vadose carbonatée du site expérimental de Saint-Emilion 4.1- Introduction	<b>57</b>
4.1- Introduction	57
subsurface $CO_2$ leakage experiments with gas tracer associated in the	
carbonate vadose zone	57
4.3- Résultats complémentaires	86
4.4- Conclusions partielles	104
5- Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra-diffuse de CO <sub>2</sub> , de CH <sub>4</sub> et	
dans la zono violoso conhonotés du site conférimental de Soint Emilier	3e 10e
Lans la zone vauose carbonatee uu site experimental de Saint-Emilion	105
5.1- IIIII OUUCIIOII	102
5.2- Monitoring of a shallow subsurface CO <sub>2</sub> and CH4 co-leakage experiments	100
with gus tracers associated in the carbonate valoese zone	100
5.5- Conclusions partielles	14/

et de traceurs associés dans la zone vadose en contexte de pu	its de forage	
sur le site pilote de Saint Emilion	_	149
6.1- Introduction		149
6.2- Résultats des différentes simulations de fuite dans la zone vac	dose	150
6.3- Discussion sur la comparaison des simulations de fuite dans l	a zone vadose	170
6.4 Conclusion		181

7- Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose	
carbonatée: approche expérimentale à l'échelle de la carotte en	400
laboratoire	183
7.1- Introduction	183
7.2- Les différentes étapes de l'étude expérimentale	184
7.3- Détails du protocole expérimental	185
7.4- Dispositif expérimental	186
7.5- Méthodes et outils d'analyse utilisés	191
7.6- Description de la phase solide utilisée lors des expériences	196
7.7- Plan d'expérience	196
7.8- Résultats expérimentaux	199
7.9- Validation des expériences de quantification du pouvoir tampon	
par un modèle de transport réactif par advection dans les carbonates	
à l'aide du logiciel PhreeqC	227
7.10- Conclusion sur la quantification du pouvoir tampon des	
calcaires stampiens	243

8- Conclusion générale	245
8.1- Grands résultats obtenus par l'étude	245
8.2- Fonctionnement conceptuel de la ZNS carbonatée en cas de fuite de CO <sub>2</sub>	253
<ul> <li>a la surveillance de site de stockage géologique de CO<sub>2</sub></li> <li>8 4- Perspectives</li> </ul>	257 258
Références	261
Annexe	279

# Liste des figures

1.1	Concentration atmosphérique du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> , vert), du méthane (CH <sub>4</sub> , rouge) et de protoxyde d'azote (N <sub>2</sub> O, orange) déterminées à partir de carotte glaciaire (pointillés) et de mesures directes dans l'atmosphère (ligne pleine), (IPCC, 2014)	2
1.2	Représentation schématique des possibilités de stockage géologique du carbone (IPCC, 2005)	3
1.3	Fiche récapitulative des grands projets de CSC dans le monde (Humez, 2012)	6
2.1	Représentation schématique de la zone vadose ou zone non saturée (ZNS) (Cohen, 2013)	11
2.2	Représentation schématique des différents types de pores	13
2.3	Photographie des différentes formes de carbonates.	15
2.4	Illustration des textures des faciès carbonatés selon la classification de Dunham (1962)	17
2.5	Courbe de saturation en fonction du potentiel de succion pour différents types de sol (de Marsily, 2004, d'après Bear, 1972)	21
2.6	Profil de saturation en eau de la zone non saturée à la zone saturée (de Marsily, 2004)	22
2.7	Représentation schématique de la répartition de la phase solide, liquide et gazeuse dans un milieu poreux en fonction de la saturation	24
2.8	Représentation graphique de la tortuosité du milieu poreux.	26
2.9	Répartition des espèces dissoutes dans une solution carbonatée pour un Ct = 1	30
2.10	Courbe d'équilibre calco-carbonique établies avec une eau à 25ºC provenant d'un perméat dans le Sud de la Tunisie (Hamrouni et Dhabbi, 2003)	32

Description des régimes cinétiques de dissolution de la calcite en fonction de la température et du pH (Sjöberg et Rickard, 1984)	34
Localisation géographique du site expérimental. a) Localisation de Saint-Emilion en France. b) localisation du site pilote dans la ville de Emilion.	Saint- 38
Bloc diagramme du bassin Aquitain présentant la distribution en surface et en profondeur des principaux dépôts sédimentaires (BRGM, 1995) : la couleur orange représente l'Oligocène dans lequel se localise notre site expérimental de Saint-Emilion	39
Cadre géologique du site pilote de Saint-Emilion (extrait de la carte géologique de Libourne 1/50 000, Dubreuilh, 1995)	40
Répartition des environnements sédimentaires au cours de l'Oligocène (modifié par Cerepi 1997). La position de Saint-Emilion est représentée par un point rouge	41
Variations des lignes de rivage au Tertiaire (Fabre, 1939)	45
Représentation du contexte architectural, hydrogéologique et lithologique depuis la surface jusqu'à la nappe du site pilote de Saint-Emilion.	47
Cartographie des fractures et des karsts du niveau 2 de la carrière et localisation de l'emplacement du puits de forage (ANTEA, 2005)	47
Coupe schématique du site pilote de Saint-Emilion. La zone saturée commence à environ 21m de profondeur	49
Vue du dessus de la répartition des profils de sondes à gaz dans la zone vadose	51
Schéma d'installation des sondes à gaz en surface	52
Photographie du prototype d'analyse de la phase gazeuse de la zone vadose.	53
Schéma du système d'analyse du site expérimental	55
Map of gas probes implementation on the experimental site and Southwest – Northeast vertical profile of the vadose zone with its geological features	61
	Description des régimes cinétiques de dissolution de la calcite en fonction de la température et du pH (Sjöberg et Rickard, 1984)

4.2	Diagram of the gas analysis device.	63
4.3	Time series of the climatic parameters recorded on the surface between 30th January 2015 and 4th March 2015	66
4.4	Time series of the CO2 concentrations after the injection period at the borehole profile measured by the mass spectrometer (Quadripole)	68
4.5	Vertical evolution of the daily $CO_2$ , He and Kr concentrations in t he profile C.	70
4.6	Evolution of $CO_2$ , He and Kr concentrations within the East-West transect of the vadose zone and Evolution of $CO_2$ , He and Kr concentrations within the South-North transect of the vadose zone.	73
4.7	Evolution of isotopic <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He ratio in the time as a function of total He concentration and Results and comparison of the CO <sub>2</sub> and isotopic $\delta$ 1 <sup>3</sup> C (‰) composition measured during the experiment of March 2014 (Rillard et al., 2015) and February 2015	75
4.8	Graphical representation of element/element ratios within the limestone for the probes of the well	79
4.9	Graphical representation of $CO_2/Kr$ and $CO_2/He$ ratios within the limestone for N and E probes	81
4.10	Chroniques temporelles du CO <sub>2</sub> , de l'He et du Kr dans toutes les sondes	88
4.11	Evolution des profils de concentration en CO <sub>2</sub> en fonction des différentes sondes.	96
4.12	Evolution des profils de concentration en He en fonction des différentes sondes	98
4.13	Evolution des profils de concentration en Kr en fonction des différentes sondes	100
5.1	Architecture of the experimental device (a) Map of gas probes implementation on the experimental site (b) South–North vertical profile of the vadose zone with its geological features	110
5.2	Schematic representation of the gas analysis device	112

5.3	Time variation of natural climatic parameters recorded on the surface between the 1 <sup>st</sup> March 2017 and 3 <sup>rd</sup> May 2017	115
5.4	Concentration of $CO_2$ , Kr and $CH_4$ into the vadose zone prior the leakage experiment	117
5.5	Time series of He, Kr and $CH_4$ concentrations after the injection period at the borehole profile measured by the mass spectrometer	120
5.6	Time series of $CO_2$ concentration in the probe of the well measured by the mass spectrometer	123
5.7	Time series of He concentration out side of the well	126
5.8	Time series of Kr concentration outside of the well	127
5.9	Time series of $CO_2$ concentration outside of the well	128
5.10	Time series of $CH_4$ concentration outside of the well	129
5.11	Evolution of He and Kr concentrations within the North-South transect of the vadose zone of the pilot site	131
5.12	Evolution of $CO_2$ and $CH_4$ concentrations within the North-South transect of the vadose zone of the pilot site	133
5.13	Representation of $CO_2/He$ (a), $CH_4/Kr$ (b) and $CO_2/CH_4$ (c) as a function of $CO_2$ concentration within the limestone for the probes of the well	136
5.14	a) Graphical representation of $CO_2/He$ as a function of $CO_2/Kr$ within the limestone for the probes of the well. b) Graphical representation of $CH_4/He$ as a function of total He concentration within the limestone for the probes of the well	n 138
5.15	a) Time series of <sup>84</sup> Kr/ <sup>82</sup> Kr isotopic ratio and Kr enrichment. b) <sup>86</sup> Kr/ <sup>84</sup> Kr isotopic ratio evolution as a function of total <sup>82</sup> Kr. All the measurement are done in at E1C sampling point	140
6.1	Coupe schématique Nord-Sud du site pilote de Saint-Emilion. CK4 est le point d'injection lors de la fuite brutale. CK3 est le point d'injection utilis lors de la fuite diffuse et de la fuite ultra diffuse	sé 150
6.2	Comparaison des chroniques temporelles de la concentration en $\rm CO_2$ durant les trois simulations de fuite	159

6.3	Interpolations numériques réalisées à l'aide de Surfer et représentant l'évolution des panaches des espèces gazeuses 48 h, 120 h et 240 h après l'injection	160
6.4	Comparaison de l'évolution du retard global CO <sub>2</sub> /Kr lors de la fuite ultra diffuse (losange bleu), diffuse (triangle vert) et brutale (croix violette)	167
7.1	Schéma de l'expérience du pouvoir tampon de la zone vadose	187
7.2	Etapes de mise en place de la cellule Hasseler	190
7.3	Etape finale de mise en place des entrées et sorties de la cellule Hasseler	191
7.4	Schéma fonctionnel de la chromatographie ionique	194
7.5	Carotte de faciès packstone (a) et grainstone (b) issue des calcaires stampiens du site pilote de Saint-Emilion	198
7.6	Vue microscopique du faciès grainstone (a) et packstone (b)	198
7.7	Diagramme montrant l'influence du pH sur la modification de la perméabilité en Darcy des faciès grainstones	202
7.8	Diagramme montrant l'influence du pH sur la modification de la perméabilité des faciès packstones	203
7.9	Comparaison des mesures de la porosité des faciès grainstones par injection de mercure avant et après expériences de l'influence du pH	207
7.10	Comparaison des mesures de la porosité des faciès packstones par injection de mercure avant et après expériences de l'influence du pH	209
7.11	Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume injecté pour des échantillons de type grainstone	211
7.12	Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume injecté pour des échantillons de type grainstone	213
7.13	Diagramme montrant l'influence du débit d'injection sur la modification de la perméabilité des faciès grainstones. Les perméabilités sont exprimées en Darcy	216

7.14	Diagramme montrant l'influence du débit d'injection sur la modification de la perméabilité des faciès packstones. Les perméabilités sont exprimées en Darcy	216
7.15	Comparaison des mesures de la porosité des faciès grainstones par injection de mercure avant et après expériences de l'influence du débit	219
7.16	Comparaison des mesures de la porosité des faciès packstone par injection de mercure avant et après expériences de l'influence du débit	220
7.17	Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume de solution chargée en CO <sub>2</sub> ayant circulée dans les échantillons de type grainstone	223
7.18	Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume de solution chargée en $CO_2$ ayant circulée dans les échantillons de type packstone	224
7.19	Comparaison entre les courbes d'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps établi par PhreeqC et les résultats expérimentaux pour les échantillons de faciès grainstone	231
7.20	Modélisation inverse de l'évolution du pH dans les échantillons grainstones C1a, C1f et C1g	232
7.21	Modélisation du pH et de la concentration en Ca <sup>2+</sup> dans chaque cm de la carotte grainstone.	233
7.22	Comparaison entre les courbes d'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps établi par PhreeqC et les résultats expérimentaux pour les échantillons de faciès packstone	234
7.23	Modélisation inverse de l'évolution du pH dans les échantillons packstones C2b et C2f	235
7.24	Modélisation du pH et de la concentration en Ca <sup>2+</sup> dans chaque cellule centimétrique de la carotte packstone	236
7.25	Comparaison entre les courbes d'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps établi par PhreeqC et les résultats expérimentaux pour les échantillons de faciès grainstone	239

7.26	Modélisation de l'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps pour l'échantillon C2a, C2b et C2c	241
8.1	Schéma conceptuel des temps d'arrivée relatifs des gaz rares traceurs (He, Kr), du CH <sub>4</sub> et du CO <sub>2</sub> au niveau d'une sonde mise en place dans le cadre d'un plan de surveillance dans la ZNS carbonatée	248
8.2	Schéma conceptuel des mécanismes de transport par advection et diffusion du CO <sub>2</sub> et du pouvoir de rétention dans une zone non saturée carbonatée dans un contexte de fuite.	257

# Liste des tableaux

2.1	Caractéristique des principaux gaz utilisés et présent dans notre système vadose : diffusion moléculaire et constante de	
	solubilité des gaz	19
2.2	Récapitulatif des lois de déplacement d'équilibre	31
4.1	Peak characteristics of different probes for $CO_2$ He and Kr	71
4.2	Caractéristiques des pics de concentration en CO <sub>2</sub> , de l'He et du Kr dans toutes les sondes de l'expérience de fuite diffuse	91
4.3	Tableau récapitulatif des comportements des sondes en fonction des espèces gazeuses pour notre étude et celle de Cohen (2013)	94
4.3	Tableau des coefficients de corrélation relatifs aux régressions linéaires des concentrations en $CO_2$ entre chacune des sondes	94
4.4	Tableau des coefficients de corrélation relatifs aux regressions linéaires des concentrations en CO <sub>2</sub> entre chacune des sondes. Les cellules surlignées en marron clair représentent les coefficients de corrélation supérieurs à 0,5. Les tirets (-) représentent les coefficients de corrélation inférieurs à 0.3	96
5.1	Peak characteristics of the gas species during the experiment.	122
6.1	Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des trois simulations de fuites	152
6.2	Tableau récapitulatif de la constante d'Henry et du coefficient de diffusion du ${\rm CO}_2$ , He, Kr et ${\rm CH}_4$	154
6.3	Tableau récapitulatif des concentrations maximales Cmax (en ppm), du tem de rétention (en h) et du facteur d'enrichissement F (en %) atteints durant les 3 expériences de simulation de fuite	ips 158
6.4	Coefficients de corrélation des concentrations en $CO_2$ entre les sondes des profils C, N et S.	168
7,1	Tableau récapitulatif des conditions des expériences de quantification	

	du pouvoir tampon des calcaires stampiens	199
7.2	Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux concernant les propriétés pétrophysiques des calcaires	200
8.1	Tableau récapitulatif des conditions d'injection et des principaux résultats associés à chaque type de fuite	250

## Chapitre 1

# Introduction

Le dioxyde de carbone ou  $CO_2$  est un gaz qui est naturellement présent dans l'atmosphère terrestre. Tout comme le méthane (CH<sub>4</sub>) ou la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), le CO<sub>2</sub> retient la chaleur par absorption des infrarouges réfléchis ou émis par la Terre. Ce phénomène naturel, appelé effet de serre, permet de conserver la température moyenne de la Terre autour de 18 °C (Tremblay, 2005). Depuis la révolution industrielle, les teneurs en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère ont augmenté de 280 ppm en 1850 à 400 ppm en 2010 (Fig. 1.1, IPCC 2014) du fait d'un flux anthropique en CO<sub>2</sub> excessif (e.g. combustion des énergies fossiles). Le réchauffement du système climatique est indéniable. 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).



Fig. 1. 1 Concentration atmosphérique du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>, vert), du méthane (CH<sub>4</sub>, rouge) et de protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O, orange) déterminées à partir de carotte glaciaire (pointillés) et de mesures directes dans l'atmosphère (ligne pleine), (IPCC, 2014).

Afin de réduire ces effets, la stabilisation, voire la réduction des émissions de  $CO_2$  dans l'atmosphère est indispensable. Le développement de systèmes de production d'énergie propre, la décarbonation, l'intégration énergétique des systèmes industriels, les scénarios de bouquet énergétique etc., deviennent dès lors essentiels.

La capture et le stockage géologique du carbone (CSC) font partie des alternatives les plus prometteuses pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère. En effet, le stockage géologique possède la capacité et la longévité nécessaires pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> vers l'atmosphère (Oldenburg et Unger, 2003b). Le CSC consiste à piéger le CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques répondant à des critères efficaces de capacité, d'injectivité et d'intégrité. On parle alors de site de stockage de CO<sub>2</sub>. Il existe principalement deux types de site de stockage (Fig. 1.2) : les aquifères salins profonds et les gisements d'hydrocarbures (en cours d'exploitation, matures ou épuisés). Ces derniers sont souvent associés à une récupération assistée d'hydrocarbure (Anderson et al., 2017; Rouchon et al., 2011; Nickerson et Risk., 2013), appelé EOR (Enhanced Oil Recovery). Les deux types de formations géologiques sont considérés comme favorables en raison de leurs caractéristiques pétrophysiques (perméabilité, porosité, intégrité) permettant une séquestration efficace du carbone. L'injection de CO<sub>2</sub> dans des gisements de charbons inexploités est également étudiée (Krooss et al., 2002; Kumar et al., 2014; Wang et al., 2014). Néanmoins la technologie est moins mature que le CSC. De plus le stockage dans les gisements de charbon repose sur des procédés physico-chimiques complètement différents.



Fig. 1. 2 Représentation schématique des possibilités de stockage géologique du carbone (IPCC, 2005).

Les mécanismes de séquestration dans les aquifères profonds incluent le piégeage géologique (ou stratigraphique) au sein des caractéristiques géologiques, le piégeage par solubilité par dissolution dans la phase aqueuse ou dans les hydrocarbures, le piégeage minéral dans les formations minérales carbonatées, le piégeage hydrodynamique dû aux différences de viscosité entre le panache de  $CO_2$  et la phase aqueuse, et le piégeage par capillarité où le  $CO_2$  est retenu dans la formation sédimentaire par les forces capillaires (Bachu et al., 2003 ; Holloway et al., 2007).

Il est difficile d'évaluer la proportion de  $CO_2$  qui peut être séquestrée par un des mécanismes présentés. Néanmoins, plusieurs études (Metz et al., 2005 ; Bachu, 2008 ; Han et al., 2010) estiment que pour les aquifères profonds, le piégeage géologique serait dominant durant les premières années d'injection. Les piégeages hydrodynamique, minéral et par solubilité, deviendraient progressivement significatifs avec le temps. Plusieurs études suggèrent que le piégeage minéral deviendrait extrêmement faible (moins de 0.5 %) comparé aux autres types de piégeage dans les formations sédimentaires (Han et al., 2007 ; Gunter et al., 1997 ; Wilkinson et al., 2009 ; Moore et al., 2005).

Dès lors des contrôles sont nécessaires pour s'assurer de l'intégrité et de la sécurité des sites de stockage, notamment en ce qui concerne les fuites de  $CO_2$  vers l'atmosphère. Il existe deux principaux types de fuites. Les premières sont les fuites brutales qui consistent

en la migration soudaine d'une quantité très importante de CO<sub>2</sub> vers la surface sur une courte durée. Ces fuites se dérouleraient durant la phase d'enfouissement ou à l'occasion de rejet local dû à des fractures non identifiées au sein du massif rocheux (Harvey et al., 2012). En général ce type de scénario est prévu pour être relativement rare, avec des dommages environnementaux qui se limiteraient à une surface proche de la zone de fuite (Jordan et Benson, 2009; Holloway et al., 2007). Néanmoins, dans les cas où la concentration en CO<sub>2</sub> est assez importante, il existe un réel danger pour les hommes et les animaux (Hepple, 2005; Bachu, 2008). Les deuxièmes types de fuites sont diffus. Ces fuites consistent en une migration plus graduelle provenant de puits de forages abandonnés ou le long de fractures non identifiées. Ces types de fuites sont les plus préoccupants. Sans système de surveillance adéquat, les fuites diffuses peuvent se dérouler sur des périodes de temps prolongées sans être détectées. Elles possèdent la capacité d'infliger des dommages sur de très larges zones à la surface et peuvent induire des dégâts au niveau de l'agriculture, une baisse de la qualité de l'eau et même de la fertilité du sol (Metz et al., 2004; Bachu, 2008; Damen et al., 2005).

Le devenir de la fuite de  $CO_2$  dépend largement des caractéristiques physiques et chimiques de l'environnement en subsurface. D'un point de vue physique, la présence d'une couche restrictive en subsurface – tel qu'un aquitard par exemple ou d'une zone vadose soumise au régime du climat – réduirait le risque de migration du  $CO_2$  vers l'atmosphère. Ainsi, le  $CO_2$  pourrait modifier les paramètres physique et chimique d'un milieu poreux plus ou moins saturé en eau. Dans le cas de l'absence de couche restrictive, une quantité significative de  $CO_2$  anthropique migrerait éventuellement vers l'atmosphère (Klusman, 2003 ; Oldenburg et Unger, 2003b). L'étude des interactions eau-roche- $CO_2$  joue donc un rôle important et leur compréhension figure comme un argument fort de la maîtrise des effets indésirables de la technologie CSC.

Les autorités politiques et judiciaires ont ainsi dû mettre en place dans le milieu des années 2000 des textes et notions visant à règlementer le CSC (conventions internationales, directive européenne 2009/31/CE, loi 2010-788, décrets 2011-1411 et 2012-384). Ces textes portent notamment sur :

- la lutte contre le changement climatique ;
- le maintien à long terme du  $CO_2$  dans le milieu géologique adéquat ;
- l'autorisation d'exploitation d'un site au titre de la législation ICPE (installation classée pour la protection de l'environnement) ;
- l'obligation de l'exploitant et sa responsabilité vis-à-vis du site ;
- la maîtrise des risques et sécurité du site de stockage pour la protection de l'homme et de l'environnement ;
- la protection et la disponibilité des ressources souterraines, en particulier celle en eau.

Il existe actuellement une dizaine de sites de stockage en fonctionnement à travers le monde dont les plus importants sont situés en Norvège, Algérie ou encore en Australie (Fig. 1.3). Ce nombre bien que non exhaustif, reste très faible comparé au nombre de sites nécessaires pour réduire la concentration en  $CO_2$  dans l'atmosphère. Pour que le CSC puisse se développer à l'échelle industrielle, il est indispensable de montrer que la séquestration géologique peut être réalisée en toute sécurité. Plusieurs sites pilotes sont ainsi à l'étude dans le monde comme le site ZERT (Zero Emission Research and Technology center) aux Etats-Unis et particulièrement le site pilote de Saint-Emilion en France (Fig. 1.3). Néanmoins la technologie de surveillance de site de stockage est encore en plein développement tandis que les risques qu'engendre le CSC sont bien réels. A notre connaissance, il n'existe à ce jour que peu d'outils capables de prévenir une fuite de  $CO_2$ . Les évaluations des risques souffrent d'un manque de retours et les dangers liés au CSC restent ainsi très théoriques.





Il existe ainsi un besoin pressant de développer des outils qui peuvent prévenir une fuite de  $CO_2$  quel que soit son type. Cette étape passe nécessairement par le monitoring de la

phase gaz c'est-à-dire par le suivi des gaz au sein du milieu poreux afin de vérifier le bon déroulement du stockage.

Durant la dernière décennie, plusieurs études ont été réalisées sur la séquestration géologique du carbone (Oldenburg et Lewicki, 2006 ; Gaus, 2010 ; André et al., 2014 ;). D'autres se sont portées sur la surveillance des sites en proche surface, sur le monitoring du panache de  $CO_2$  dans le milieu poreux et sur la discrimination entre le  $CO_2$  d'origine naturelle et celui d'origine anthropique (Lewicki et al., 2008 ; Pruess, 2008 ; Gal et al., 2010 ; Kharaka et al., 2010 ; Jeandel et al., 2010 ; Locke II et al., 2011 ; Galfond et al., 2015). De même, peu d'études traitent de la fuite de  $CO_2$  et d'autres gaz déjà présent dans le reservoir carbonaté ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ) (Blodeau, 2003 ; Akbarabadi et Piri, 2014 ; Heeschen et al., 2014 ; Mohd Amin et al., 2014). Néanmoins ces études se sont toutes réalisées sur des sites différents.

L'intérêt de ce travail de thèse réside dans le fait qu'il se situe dans la continuité d'une série de travaux réalisés sur le site pilote de Saint-Emilion. Ainsi Cohen et al. (2013) ont réalisé des simulations de fuites diffuses de  $CO_2$  et de traceurs associés à faible profondeur à partir d'une cavité expérimentale. Ils ont pu caractériser l'évolution spatio-temporelle et ont mis ces résultats en relation avec l'influence des facteurs climatiques et pétro-physiques. S'ils ont également testé plusieurs techniques de détection telle que l'analyse en continu de la phase gazeuse, ils ont également développé des techniques de prévention de fuites telles que l'utilisation des gaz nobles comme traceurs des fuites de  $CO_2$ . Garcia et al. (2013) et Cohen et al. (2013) ont également pu comparer les résultats de ces expériences avec le modèle de transport géochimique COORES ( $CO_2$  Reservoir Environmental Simulator) et ont mis en évidence l'influence de l'hétérogénéité du massif carbonaté. Rillard et al. (2015) ont également réalisé une simulation de fuite brutale à partir d'un puits de forage et ont mis en évidence l'utilité de l'outil isotopique pour caractériser les interactions  $CO_2$ -eau-roche durant une fuite de  $CO_2$ .

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette problématique. Il a pour objectif la caractérisation, la quantification et la modélisation des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> et des processus de transfert au sein de la zone vadose en contexte de fuite. Afin d'apporter des éléments de réponse à cette problématique, ce manuscrit va présenter les différents axes de recherche qui seront abordés dans ce travail de thèse.

Le chapitre deux de ce manuscrit résumera un état de l'art des connaissances scientifiques en lien avec la problématique de ces travaux. Les différentes caractéristiques de la phase aqueuse, solide et gazeuse seront présentées. Les modes de transports et les modèles thermodynamiques et cinétiques du système des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> seront également abordés.

Le chapitre trois présentera le site expérimental de Saint-Emilion, dans son contexte géologique et géographique. L'instrumentation expérimentale sera également abordée.

Le quatrième chapitre présentera sous la forme d'un article publié dans *The International Journal of Greenhouse Gas Control* une simulation de fuite diffuse de  $CO_2$  et de traceurs associés (He et Kr) en contexte de puits de forage dans la zone vadose. Ce chapitre décrira l'évolution spatiale et temporelle des panaches gazeux et les outils isotopiques mis en place pour décrire les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> en contexte de fuite diffuse. Ce chapitre sera l'occasion d'introduire les premiers résultats d'un système de surveillance en proche surface de site de stockage.

Le chapitre cinq présentera également sous la forme d'un article en cours de publication dans *The International Journal of Greenhouse Gas Control* une simulation de fuite ultra diffuse de  $CO_2$  et de  $CH_4$  avec des traceurs associés (He et Kr) en contexte de puits de forage. Ce chapitre sera également l'occasion de finaliser l'outil de surveillance en proche surface de site de stockage.

Une comparaison des différentes simulations de fuite en contexte de puits de forage sera présentée dans le chapitre six. Une étude comparative quantitative sera réalisée afin d'identifier la réponse de la zone vadose à différents types de fuites.

Le septième chapitre présentera une étude expérimentale des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> à l'échelle de la carotte. Cette partie quantifiera les changements opérés à l'échelle du pore dans le milieu poreux et décrira le pouvoir tampon de la zone vadose en contexte de fuite dans la phase carbonatée. Une interprétation par modèle numérique de ces expériences sera présentée dans ce chapitre afin de valider les résultats expérimentaux.

Enfin, une conclusion générale clôturera ce mémoire en décrivant un modèle des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> pour le site de Saint-Emilion et de la réponse de la zone vadose à différents types de fuites.

# Chapitre 2

# Contexte scientifique à la compréhension de cette étude.

## 2.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les notions théoriques essentielles pour comprendre les concepts et enjeux scientifiques abordés par ce sujet de recherche. Les définitions, caractéristiques et modes de fonctionnement d'un système naturel en zone non saturée en contexte calco-carbonique seront donc abordés dans les paragraphes suivants. Dans un premier temps, la zone non saturée sera définie ainsi que les trois phases qui la caractérisent. Dans un second temps, les lois régissant les mécanismes de transport seront expliquées. Enfin, les différents modèles décrivant les processus et les intéractions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> seront détaillés, en abordant les aspects thermodynamiques et cinétiques du système calco-carbonique.

# 2.2. Définition et caractéristiques de la zone vadose2.2.1. Définition de la zone vadose

La zone vadose ou zone non saturée (ZNS) est située entre la surface du sol et la zone saturée. Elle est caractérisée par la présence d'eau et de gaz dans le milieu poreux. Son importance vient du fait qu'elle est le lieu de stockage des nutriments et de l'eau nécessaire à la biosphère (Nielsen et al., 1986). La ZNS est également le lieu de transfert de l'eau vers les aquifères mais également de transfert de gaz vers l'atmosphère (respiration des

racines, respirations des organismes hétérotrophes, diffusion de gaz naturel). Elle se compose de plusieurs sous-zones (Castany, 1982 ; Fig. 2.1) :

- la zone d'évapotranspiration qui est à la fois un lieu de transfert de l'eau vers l'atmosphère par l'évaporation au niveau du sol et la transpiration des plantes mais aussi le lieu de l'ensemble des transferts hydriques de la surface du sol vers la ZNS par l'infiltration de l'eau de pluie et l'interception de la canopée et les étendus d'eau. Sa profondeur varie en fonction du climat et de la végétation (Longman, 1980). Plus la différence entre la pression de vapeur d'eau de surface et la pression de vapeur d'eau saturante sera grande et plus l'évapotranspiration sera importante. Sous des conditions de température et de pression données, l'évapotranspiration est possible jusqu'à une limite supérieure qui n'est autre que la pression de vapeur saturante (Sigg et al., 2013).
- la zone de transition qui compose principalement la ZNS. C'est dans cette zone que transite l'eau de percolation vers la zone saturée. La teneur en eau est voisine de la capacité de rétention. Le potentiel de pression diminue rapidement à mesure que l'on se rapproche de la zone d'évaporation. L'écoulement se réalise dans le sens du potentiel décroissant (Musy et Souter, 1991).
- la frange capillaire qui est la partie inférieure de la ZNS dans laquelle l'eau de la zone saturée remonte par capillarité. Son épaisseur est fonction des propriétés pétro-physiques des milieux poreux. Le potentiel de pression diminue linéairement dans la frange capillaire ce qui traduit l'existence d'un écoulement vertical.



Fig. 2. 1 Représentation schématique de la zone vadose ou zone non saturée (ZNS) (Cohen, 2013). Elle est située entre la surface et la zone saturée. Cette zone peut être divisée en trois partie : la zone du sol et du proche sub-stratum 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.

La ZNS est continue et délimitée respectivement par la surface du sol et la frange capillaire. Les épaisseurs relatives de chacune de ses sous-zones sont dépendantes du climat, de la végétation ou encore de l'épaisseur du sol. Dans certaines régions, la zone de transition peut être presque inexistante avec une zone d'évapotranspiration qui rejoint directement la frange capillaire. Alors que dans d'autres, elle peut faire plusieurs centaines de mètres d'épaisseur (Daniel, 2012). Plusieurs paramètres dont la température et la teneur en eau dans la roche, sont des facteurs importants qui influent sur la dynamique physico-chimique de la ZNS. Ces paramètres évoluent en fonction de la profondeur. En réponse à leurs changements, la distribution microbienne, le développement des racines et les réactions chimiques qui les accompagnent peuvent varier. Ainsi par exemple, il existe une corrélation directe entre la distribution microbienne, la teneur en eau et la température (Smith et Erhenberg, 1989).

Trois phases coexistent dans la ZNS :

- la phase solide qui est le squelette et qui définira suivant son architecture les propriétés pétrophysiques du milieu poreux,

- la phase liquide dans laquelle se déroule une grande partie des réactions chimiques,
- la phase gazeuse issue de la diffusion de l'air dans le sol mais surtout de l'activité microbienne souterraine.

# 2.3. Caractérisation de la phase solide du milieu poreux

#### 2.3.1. Porosité du milieu poreux

Un milieu poreux est un milieu se composant d'une matrice solide et de son complément géométrique, l'espace poreux, ce dernier pouvant peut être occupé par un ou plusieurs fluides, sous une ou plusieurs phases. Dans ce cas, cet espace devient alors le lieu d'interactions physico-chimiques entre la phase solide et les fluides.

La caractérisation du milieu poreux passe par la connaissance de sa porosité ( $\Phi$ ) qui se définit comme le volume du vide sur le volume total de la phase solide du milieu poreux (de Marsily, 2004) :

$$\varphi = \frac{\text{volume du vide}}{\text{volume total de la roche}} \qquad (2.1)$$

La porosité d'un matériau est propre à ses caractéristiques sédimentologiques et tectoniques et à leur évolution dans le temps (diagénèse). La porosité peut être divisée en différentes classes suivant le diamètre des pores (Sing et al., 1985) :

- la microporosité, dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å,
- la mésoporosité, dont le diamètre des pores est compris entre 20 et 1 000 Å,
- la macroporosité, relative aux pores de diamètre supérieur à 1 000 Å.

La porosité se divisent suivant certaines auteurs en (Cerepi et al., 2002) :

- macroporosité A ( $\phi_{MA}$ ) relative à des pores de diamètre supérieur à 150 000 Å,
- macroporosité B ( $\varphi_{\text{MB}}$ ) relative à des pores de diamètre compris entre 150 000 et 1 000 Å,
- mésoporosité ( $\phi_{meso}$ ) relative à des pores de diamètre inférieur à 1 000 Å.

Par ailleurs, deux types de porosité peuvent être distingués (Fig. 2.2):

- la porosité fermée ( $\phi_f$ ), non accessible aux fluides extérieurs. Ces pores sont clos et non connectés entre eux. L'eau ne peut circuler librement d'un pore à l'autre.
- la porosité ouverte ( $\phi_0$ ) par opposition à la porosité fermée. Elle correspond aux vides existant entre les divers éléments de la roche qui sont connectés entre eux. Ils sont directement liés à la capacité de circulation de l'eau dans la roche.



Fig. 2. 2 Représentation schématique des différents types de pores. Les pores non connecté représentent la porosité fermée. Tandis que les pores interconnectés représentent la porosité ouverte (Lominé, 2007)

### 2.3.2. Perméabilité du milieu poreux

La caractérisation de la phase solide d'un milieu poreux passe également par la perméabilité (K exprimé en Darcy) du milieu c'est à dire par la capacité du milieu poreux à se laisser traverser par un fluide saturant l'ensemble des pores (Quintard et Whitaker, 1987). La perméabilité est directement liée à la porosité ouverte, mais aussi au diamètre de connexion des pores et à la complexité du réseau qui peuvent entraver ou faciliter l'écoulement de l'eau dans le milieu poreux. Elle se calcule suivant la loi de Darcy présentée au chapitre 7.

Les caractéristiques pétrophysiques des roches comme la porosité et la perméabilité dépendent de nombreux facteurs intrinsèques à leur formation sédimentologique, mais aussi à des facteurs postérieurs à leur formation (diagénèse). Ces deux types de facteurs sont à l'origine d'une hétérogénéité plus ou moins grande des roches. Ainsi, au cours du temps, les caractéristiques du milieu poreux des roches peuvent évoluer en fonction de l'environnement et de l'histoire auxquels elles ont été soumises (Matheron, 1967).

#### 2.3.3. La diagénèse des carbonates

La diagénèse désigne l'ensemble des processus physico-chimiques et biochimiques qui affectent les sédiments après leur dépôt, au cours de la lithification et durant l'enfouissement, avec des conditions de température et de pression ambiante qui évoluent dans le temps (Biju-Duval, 1999). Les processus de diagenèse sont variés et complexes. Les principaux processus diagénétiques sont la cimentation, la dissolution, la compaction, la dolomitisation et la recristallisation (Tucker et Wright, 1991) :

- la cimentation correspond à la précipitation de matière sur un substrat et à l'accroissement progressif des cristaux ainsi formés ;
- la dissolution d'un substrat ou d'une phase diagénétique préexistante peut jouer un rôle à diverses échelles, depuis celle du système karstique jusqu'à la porosité intra particulaire. Un processus de dissolution implique toujours le passage par une étape où existe un vide: ce vide peut être ensuite rempli par des sédiments internes, cimenté...
- la compaction des sédiments consiste en une réduction, par voie physique ou chimique, de leur épaisseur originelle. La compaction mécanique correspond à une perte de porosité associée à l'expulsion de fluides par réarrangement des grains sédimentaires tandis que la compaction chimique correspond à des processus de dissolution par pression ("pression-dissolution");
- la dolomitisation est un phénomène au cours duquel le calcaire (du carbonate de calcium) riche en carbonate de magnésium se transforme en dolomite. Ce phénomène implique non seulement un changement de cristallinité, mais également un changement chimique d'un minéral préexistant ;
- la recristallisation implique un changement de cristallinité de la phase préexistante, sans modification chimique.

La diagénèse des carbonates (qu'ils soient marins ou continentaux) a été largement étudiée dans la littérature (Moore, 1989 ; Tucker and Bathurst, 1990 ; Tucker et Wright, 1991). De manière succincte, lors de la diagenèse des carbonates, la cimentation et la compaction sont à l'origine de la diminution de porosité primaire intergranulaire (Tucker, 1991). 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 est donc possible de trouver là ou les relations qui existent entre les types de ciment et les phases diagénétiques successives que subit un sédiment. Il est ainsi possible de mieux comprendre les phénomènes qui dirigent la répartition spatiale des sédiments dans les réservoirs poreux (Cailleau, 1982).

### 2.3.4. Composition des carbonates

Les carbonates sont des minéraux caractérisés par la présence de l'ion  $CO_3^{2-}$ . Les minéraux carbonatés sont abondants sur Terre mais se retrouvent principalement sous la forme de :

- calcite : CaCO<sub>3</sub> (rhomboédrique) caractérise les calcaires et toutes les roches métamorphiques qui en dérivent (Fig. 2.3a) ;
- aragonite : CaCO<sub>3</sub> (orthorhombique) est un minéral métastable à température ambiante, qui a tendance à se transformer en calcite (Fig. 2.3b) ;
- dolomite : CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (rhomboédrique) est présent dans diverses roches sédimentaires (Fig. 2.3c);
- vatérite : CaCO<sub>3</sub> (hexagonale) est un minéral métastable à température ambiante, qui a tendance à se transformer en calcite (Fig. 2.3d).



Fig. 2. 3 Photographie des différentes formes de carbonates. a) calcite : CaCO<sub>3</sub> sous forme rhomboédrique, b) aragonite : CaCO<sub>3</sub> sous forme orthorhombique, c) dolomite CaMg(CO3)<sub>2</sub>, d) vatérite : CaCO<sub>3</sub> sous forme hexagonale
Le milieu poreux carbonaté se définit selon trois composantes qui sont dépendantes les unes des autres : les grains de la phase solide, les fluides interstitiels et le liant carbonaté (matrice ou ciment diagénétique colmatant plus ou moins les pores).

Les grains sont des fragments carbonatés d'organismes (grains squelettiques ou bioclastes) ou des grains d'autres origines (grains non squelettiques). Les grains squelettiques sont fournis par de nombreuses espèces biologiques qui varient selon les environnements de dépôt et la période géologique. Les grains non squelettiques comprennent les ooïdes, les péloïdes, les agrégats et les intraclastes (Flugel, 2004).

Les fluides interstitiels interviennent dans la croissance cristalline des carbonates en assurant le transport de matière ( $CO_2$  dissous, ions alcalino-terreux...) dans le milieu poreux.

Il existe deux types de phase de liaison. La matrice est une micrite qui correspond à une boue microcristalline déposée en même temps que les grains. Cette boue est généralement produite par la désintégration des algues fixant le calcaire l'érosion des bio-constructions par les organismes perforants et l'usure mécaniques des grains par l'agitation des algues (Flugel, 2004). Le deuxième type de phase de liaison est le ciment qui est formé de petits cristaux qui précipitent entre les grains après le dépôt (Flugel, 2004). La distribution de ces deux phases peut être hétérogène car elle dépend des conditions physico-chimiques nécessaires à leur formation (Moore, 1989).

## 2.3.5. Classification texturale des roches carbonatées

Dunham (1962) propose une classification texturale des roches sédimentaires carbonatées et distingue les faciès suivants (Fig. 2.4) :

- grainstone : ce faciès présente des grains jointifs liés par des ciments carbonatés dénués de boue micritique ;
- packstone : ce faciès est composé de grains jointifs liés par de la boue micritique lors du dépôt ;
- wackestone : ce faciès présente des grains non jointifs (plus de 10% en proportion) liés par une boue calcaire lors du dépôt ;
- mudstone : ce faciès est composé de grains non jointifs (moins de 10% en proportion) liés par une boue micritique carbonatée lord du dépôt (Fig. 2.4).



Fig. 2. 4 Illustration des textures des faciès carbonatés selon la classification de Dunham (1962)

D'autres types de classification existent, en particulier la classification de Folk (1959) qui est plus complexe et plus détaillée, prenant en compte la nature du ciment et des éléments figurés des roches carbonatées. Embry et Klovam (1971) apportent des modifications à la classification de Dunham (1962) en décrivant le rôle qu'ont joué les organismes durant la phase de dépôt. La classification de Dunham a l'avantage d'être très simple d'utilisation. Elle ne décrit cependant pas la porosité.

# 2.4. Description de la phase gazeuse2.4.1. Production naturelle du CO<sub>2</sub>

La production du  $CO_2$  dans le sol provient de l'activité respiratoire des micro-organismes et des racines. Il provient également de la métabolisation par les organismes hétérotrophiques de la matière organique, la minéralisation biologique et dans une moindre mesure de l'oxydation des matériaux carbonatés (Hendry et al., 1999 ; Taylor et al., 2002). La concentration de  $CO_2$  accumulée dans le sol provenant de la respiration des racines des plantes et des micro-organismes est comprise entre 0.035 % (la concentration atmosphérique) et plus de 4% (plus de 100 fois la concentration atmosphérique) (Bacon et Keller, 1998 ; Davidson et Trumbore, 1995 ; Fang et Moncrieff, 1998 ; Wood et al., 1993). Les concentrations annuelles de  $CO_2$  dans les horizons superficiels varient selon le type de végétation et le climat (Holden et Fierer, 2005). Ainsi, la respiration in situ indiquée par la production du  $CO_2$  augmentent avec la température (Hirsch et al., 2002). D'autre part, durant le printemps et l'été, la production de  $CO_2$  est plus importante en surface qu'en subsurface (Bacon et Keller, 1998) en raison de l'augmentation de la respiration à la surface du sol (Hendry et al., 1999). Au contraire, en hiver, la production de  $CO_2$  en profondeur est plus importante qu'en surface du fait de l'arrêt ou de la réduction de l'activité biologique de surface (Hendry et al., 1999). La production de  $CO_2$  vient alors des racines et des micro-organismes en profondeur.

# 2.4.2. Répartition et variabilité des teneurs en CO<sub>2</sub> dans la zone vadose

La répartition de la concentration en CO<sub>2</sub> est dépendante de celles des micro-organismes présents dans le sol (Holden et Fierer, 2004). Les facteurs affectant la physiologie des micro-organismes dans la zone vadose sont principalement : la disponibilité en eau, les accepteurs d'électrons, la matière organique, la présence de nutriments mais aussi d'autres facteurs environnementaux tels que le pH de l'eau et la température (Hendry et al., 1999 ; Jury et al., 1991). Puisque les teneurs de ces différents paramètres varient avec la profondeur et le climat, la distribution et la nature des micro-organismes changent également en fonction de la profondeur (Fierer et al., 2003 ; Blume et al., 2002). Les flux de CO<sub>2</sub> du sol vers l'atmosphère sont également caractérisés par de grandes variations spatiales et temporelles (Acosta et al., 2013). Loisy et al (2013) montrent dans leur étude que la distribution de concentration en CO<sub>2</sub> est hétérogène sur leur site expérimental et qu'elle est fortement liée à la distribution de la biomasse dans le milieu, elle-même dépendante des facteurs abiotiques. Par ailleurs, l'étude de Jassal et al. (2005) montrent que plus de 75 % des flux de CO<sub>2</sub> sont originaires des horizons superficiels du sol (inférieures à 20 cm). En effet, le flux de CO<sub>2</sub> provenant des horizons de surface du sol est l'un des plus importants flux de carbone au niveau de l'écosystème terrestre (Davidson et al., 2002).

La variabilité de la teneur en  $CO_2$  est également fonction de facteurs abiotiques. Ainsi plusieurs études ont montré une corrélation positive entre la température et la production de  $CO_2$  (Elberling, 2003 ; Lewicki et al., 2010). Cependant d'autres études montrent des corrélations négatives entre la température et le flux de  $CO_2$ . Cela tendrait à prouver qu'il existe une inter-corrélation avec d'autres paramètres environnementaux concernant la production biologique de  $CO_2$ .

Par ailleurs, il existe une corrélation négative entre la vitesse du vent et le flux de  $CO_2$ , ou encore entre la pression atmosphérique et le flux de  $CO_2$  vers l'atmosphère (Lewicki et al., 2010).

Les paramètres abiotiques et biotiques sont donc inter-corrélés, interagissent les uns avec les autres et peuvent jouer dans le même sens ou en sens inverse sur la dynamique souterraine du CO<sub>2</sub>. Le temps de réponse de la zone non saturée face aux variations de CO<sub>2</sub> 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.

Ces résultats montrent en outre que la dynamique du  $CO_2$  est complexe. Le fonctionnement du transport et de la production du  $CO_2$  est le résultat complexe des interactions entre les facteurs physiques et biotiques.

## 2.4.3. Les autres espèces gazeuses de la zone vadose et les gaz rares

La phase gazeuse contient également d'autres espèces telles que le N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O sous forme de vapeur mais aussi des gaz à l'état de trace (concentration inférieure à 1 ppm) tel que le krypton et l'hélium. L'essentiel de l'hélium a été produit lors de la nucléosynthèse primordiale (c'est à dire lors du Big Bang) mais d'autres processus en produisent comme notamment la radioactivité α. Sa concentration dans la ZNS est la même que celle retrouvée dans l'atmosphère, c'est-à-dire 5.2 ppm (5.2 10<sup>-6</sup> % en volume). Cette concentration est assez constante dans le temps, en raison d'un équilibre entre la production continue d'hélium dans les roches et la fuite vers l'espace (Lafortune et al., 2009). Le krypton est naturellement présent dans l'atmosphère depuis la création de la Terre. La Terre a retenu tous les gaz nobles depuis sa formation à l'exception de l'hélium (Lafortune et al., 2009). La composition du krypton sur terre est homogène et sa concentration d'environ 1.4 ppmv (10<sup>-6</sup> % en volume). Le krypton et l'hélium appartiennent à la classe des gaz nobles. Ils sont donc inertes et ne réagissent pas avec les autres espèces de la ZNS. Puisque leur couche électronique externe est pleine, leur solubilité dans l'eau est faible (Tableau 2.2). La solubilité du CO<sub>2</sub> est de 3.4 10<sup>-2</sup> mol/L/atm et est plus de 100 fois supérieure à celle de l'hélium et plus de 10 fois supérieure à celle du krypton.

Gaz	Diffusion	Constante d'Henry
	moléculaire (m²/s)	(mol/L/atm)
CO <sub>2</sub>	1.12 10-13	3.4 10-2
Не	3.27 10-13	3.7 10-4
Ar	1.59 10 <sup>-13</sup>	1.4 10-3
Kr	1.11 10-13	2.4 10-3

Tableau 2. 1 Caractéristique des principaux gaz utilisés et présent dans notre système vadose : diffusion moléculaire et constante de solubilité des gaz. Les coefficients de diffusion ont été déterminés à partir de ceux calculés pour une diffusion dans l'eau par Heinz et al., (1987) et corrigés de la tortuosité du milieu poreux considéré. La tortuosité d'un milieu poreux relie la porosité totale aux valeurs de la constrictivité et du facteur de cimentation de ce milieu. Dans nos calculs, nous avons retenu une valeur de 1 pour la constrictivité, en posant l'hypothèse que la taille des éléments gazeux dissous que nous étudions est inférieure à celle des pores du milieu poreux, et une valeur de 2 pour le facteur de cimentation, en supposant le milieu poreux très bien consolidé (de Marsily, 1981).

# 2.5. Caractérisation de la phase liquide dans le milieu poreux

La phase liquide des milieux carbonatés est généralement aqueuse et d'origine météorique (Castagny, 1982 ; Longman, 1980). De nombreux processus hydrologiques ont lieu dans la zone vadose : infiltration de l'eau de surface, évapotranspiration, recharge de nappe souterraine, stockage de l'humidité, érosion du sol... Ils sont contraints par les propriétés du milieu poreux mais aussi par le climat : pluviométrie, température... (Castagny, 1980). L'eau de la ZNS contribue également à la distribution spatiale et temporelle des plantes et des racines sous le régime naturel des eaux de pluies (Nielsen et al., 1986).

La zone vadose montre une répartition hétérogène de sa teneur en eau aussi bien dans l'espace que dans le temps. La teneur en eau est la quantité d'eau liquide contenue dans un échantillon de matière, celle-ci est mesurée par un rapport pondéral ou volumétrique :

$$\theta = \frac{\text{Volume d'eau contenu}}{\text{Volume total}} \quad (2.2)$$

avec,  $\theta$  la teneur en eau exprimée en %.

L'état de saturation est également défini par :

$$S_w = \frac{\text{Volume d'eau contenu}}{\text{Volume total des pores}}$$
 (2.3)

avec, S<sub>w</sub> exprimé en %. Sa valeur peut varier entre la valeur résiduelle S<sub>wr</sub> du milieu poreux (niveau de saturation auquel il y a perte de continuité hydraulique) et la saturation totale du milieu poreux (S<sub>w max</sub>, niveau de saturation correspondant à la saturation de la totalité des pores du milieu). Sheng (2011) montre que tout milieu poreux peut être partiellement saturé en eau. Certains milieux poreux montrent des propriétés différentes lorsqu'ils sont non saturés. Ainsi, un changement du degré de saturation entraine des changements conséquents sur le volume, sur les propriétés hydrauliques et sur la résistance au cisaillement.

Dans la ZNS, la circulation de la phase mobile de l'eau « mouille » les grains solides c'est-àdire les entoure (de Marsily, 2004). Il en résulte une énergie superficielle due à la différence entre la force d'attraction des molécules vers l'intérieur de chaque phase et la force d'attraction des molécules à travers la surface de contact de la phase solide et la phase liquide. Cette énergie superficielle ne varie qu'avec la température.

Par ailleurs, la pression capillaire est la différence de pression entre la phase liquide et gazeuse. de Marsily (2004) explique ainsi que dans le milieu poreux, à chaque teneur en eau correspond une répartition des phases air et eau et donc une pression capillaire

unique. La pression capillaire devient donc une fonction de la teneur en eau. Ainsi, le potentiel de succion est défini par :

$$pF = \log\left(\frac{-P_{eau}}{\rho g}\right) \quad (2.4)$$

avec, pF le potentiel de succion,  $P_{eau}$  la pression capillaire,  $\rho$  la masse volumique et g l'accélération de la pesanteur. Ce modèle permet en outre d'obtenir les courbes de saturation de sol en fonction du potentiel de succion, ce qui est très important en hydrogéologie (Fig. 2.5).



Fig. 2. 5 Courbe de saturation en fonction du potentiel de succion pour différents types de sol (de Marsily, 2004, d'après Bear, 1972).

Globalement, au-dessus de la nappe se trouve la frange capillaire où la pression de l'eau est inférieure à la pression atmosphérique ce qui entraîne une pression capillaire très faible (Fig. 2.6). Dans la zone de la frange capillaire, la phase gazeuse est quasiment inexistante (de Marsily, 2004). Au-dessus de la frange capillaire, la saturation diminue par augmentation de la pression capillaire jusqu'à la saturation dite d'équilibre. En surface se trouve une eau gravitaire qui s'infiltre et descend le long du profil. La surface est représentée par un sol séché ou humidifié qui est un état transitoire. L'eau gravifique s'infiltre et descend le long du profil (Fig. 2.6). Les lois hydrostatiques expliquent qu'un profil à l'équilibre doit montrer une variation linéaire avec la côte verticale ( $\Delta z$ , différence de profondeur). Ainsi, la pression est nulle à la surface libre de la nappe. La pression croit linéairement avec la profondeur, au-dessous de la nappe. Elle décroit (devient une succion) au-dessus de la nappe. De manière pratique un sol n'est jamais en équilibre hydrostatique et le profil de pression réel s'écarte presque toujours de la droite d'équilibre (de Marsily, 2004).



Fig. 2. 6 Profil de saturation en eau de la zone non saturée à la zone saturée (de Marsily, 2004)

# 2.6. Mode de transport dans la zone non saturée

Les modes de transport dans la ZNS sont multiples et difficiles à modéliser. Cependant, ils sont indispensables à la compréhension de la dynamique du  $CO_2$  dans la ZNS. Ainsi, ils sont à l'origine de plusieurs processus tels que les échanges gazeux sol-atmosphère, les mouvements de la phase aqueuse dans le sol (Nielsen, 1986)...

Dans la ZNS, les fluides sont considérés comme des milieux déformables et continus. Cela signifie que leurs propriétés physiques peuvent être mathématiquement représentées comme des fonctions continues des trois coordonnées de l'espace (x, y, z) et du temps t (de Marsily, 2004). Au sein de la ZNS, deux types de fluide et leurs mouvements associés se distinguent : la phase aqueuse et la phase gazeuse. Le transport des fluides dans la ZNS est complexe car les propriétés hydrauliques n'y sont pas linéaires (Sung et al., 2002).

La phase aqueuse est considérée comme incompressible tandis que la phase gazeuse est compressible. Leurs propriétés physiques sont différentes (masse volumique, viscosité dynamique, coefficient de diffusion, interaction physique avec la phase solide...). Ces différences induisent un type de mouvement différent selon la phase que l'on considère (Scanlon et al., 2000).

Dans le milieu poreux, le type de transport induit dépend de la saturation en eau de la ZNS. de Marsily (2004) distingue ainsi (Fig. 2.7) :

- le milieu poreux presque saturé en eau : la phase aqueuse est continue et peut circuler sous l'influence de la gravité. La phase gazeuse 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 (Fig. 2.7a). 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;
- le 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. La phase gazeuse est continue mais ne circule généralement pas (Fig. 2.7b);
- le 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;
- le 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 (Fig. 2.7c). 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).



Fig. 2. 7 Représentation schématique de la répartition de la phase 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 (Cohen, 2013).

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 du milieu poreux (Elberling, 2003; Elberling et al., 1998; Kristensen et al., 2010).

Dans la ZNS, le transport de la phase aqueuse s'effectue généralement 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).

## 2.6.1. Transport advectif dans la ZNS – Loi de Darcy

L'eau souterraine s'écoule des niveaux d'énergie élevée vers les niveaux d'énergie faible, cette énergie étant le résultat de la pression et de l'altitude (équation de Bernouilli). Une perte d'énergie survient lors de l'écoulement résultant du frottement contre les solides du milieu granulaire. Cette perte d'énergie par unité de longueur du chemin parcouru dénommée gradient hydraulique, est directement proportionnelle à la vitesse de l'eau en écoulement laminaire. L'équation exprimant cette proportionnalité entre le gradient hydraulique et la vitesse d'écoulement est la loi de Darcy. Elle exprime que la vitesse de Darcy du fluide est proportionnelle à son gradient de pression et à la perméabilité du milieu poreux (Ho et Webb, 2006). A l'origine, Darcy émit cette loi que pour des milieux saturés. Toutefois, elle peut s'écrire différemment en fonction des domaines d'application. Elle s'écrit :

$$Q = \frac{K \cdot A}{L} \cdot \Delta h \quad (2.5)$$

avec: Q le débit d'écoulement  $[L^{3}T^{-1}]$ , K la conductivité hydraulique  $[LT^{-1}]$ , A la section de l'échantillon perpendiculaire à l'écoulement  $[L^{2}]$ , L la longueur de l'échantillon [L] et  $\Delta h$  la différence de charge à l'entrée et à la sortie de l'échantillon  $[PL^{-1}]$ .

En hydrogéologie, l'équation de Richards est utilisé afin d'étendre l'équation de Darcy au milieu non saturé :

$$Q = -K(\theta_w) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(h) \quad (2.6)$$

avec, Q le débit d'écoulement, K la conductivité hydraulique fonction de la saturation en eau et h la différence de charge entre l'entrée et la sortie de l'échantillon.

#### 2.6.2. Transport par diffusion dans le milieu poreux

Dans la ZNS profonde, le transport de la phase gazeuse par diffusion est généralement dominant par rapport à l'advection puisque les rafales de vent et les fluctuations de la pression atmosphérique ont un impact mineur en profondeur (Kristensen et al., 2010). La diffusion est un processus de transport de matière qui tend à uniformiser la distribution des molécules. Elle s'effectue donc des zones de fortes concentrations vers les zones de concentrations les plus faibles. Quand la concentration devient uniforme les molécules n'arrêtent pas de se déplacer pour autant. Mais les mouvements des molécules sont compensés les uns par rapport aux autres (Cussler, 2009).

Plusieurs approches sont utilisées afin de quantifier le transport par diffusion en phase gazeuse : la première loi de Fick ou encore le modèle dusty gas (Abu-El-Sha'r et Abriola, 1997).

#### 2.6.2.1. La loi de Fick

La loi de Fick est l'approche la plus utilisée pour calculer la diffusion de la phase gazeuse. Si, à l'origine, elle a été définie pour des fluides parfaits, elle est aussi utilisée pour des milieux poreux avec l'introduction de facteurs de correction prenant en compte les caractéristiques de la ZNS (Webb et Pruess, 2003). Selon la loi de Fick, le flux net de particule de part et d'autre d'une surface séparant deux régions est proportionnel à la différence de concentration entre ces deux zones. Le flux est d'autant plus important que la distance entre les deux zones est faible. Le flux net s'exprime donc comme :

$$F = -D \cdot \frac{(C_2 - C_1)}{(x_2 - x_1)} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.7)$$

avec, F le flux net de matière [mol T<sup>-1</sup>L<sup>-2</sup>], C la concentration de l'espèce gazeuse [mol L<sup>-3</sup>], x

la position de l'espèce et D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>].

Pour une espèce donnée, D est identique et constant dans toutes les directions de l'espace. Mais certaines études (Zhang et al., 2013 ; Rhino et al., 2016) supposent que selon la nature de l'élément gazeux et de sa masse molaire, la diffusion pourrait être différente d'une direction à l'autre. Ceci serait induit notamment par les perméabilités horizontales et verticales du milieu poreux qui influeraient sur le déplacement des molécules. Pour pallier les caractéristiques du milieu poreux, de nombreuses approches ont été utilisées pour calculer le coefficient de diffusion effectif (D<sup>eff</sup>) à partir du coefficient de diffusion dans l'air et d'un facteur correctif telle que la tortuosité  $\tau$  (Fig. 2.8) :

$$D^{\text{eff}} = \tau \cdot D \quad (2.8)$$

Ce facteur correctif peut prendre en compte la porosité, la saturation en eau et/ou la teneur en gaz. Le modèle de Millington et Quirk (1961), qui estime expérimentalement le coefficient de tortuosité, 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.



Fig. 2. 8 Représentation graphique de la tortuosité du milieu poreux. Dans son aspect le plus simple la tortuosité se définit comme le rapport  $L_e/L_S$  où  $L_s$  est le trajet direct entre deux points du milieu poreux et  $L_e$  est le trajet le plus court comprenant la dispersion induite par le milieu poreux.

#### 2.6.2.2. Le modèle *Dusty gas*

Le model *Dusty gas* est un modèle de transport des fluides dans les milieux poreux. Il considère que dans un système multi variable de n espèces qui se déplacent dans un milieu poreux, le milieu poreux lui-même est considéré comme la  $(n+1)^{ième}$  variable du mélange (Maxwell, 1980). Il considère également que tous les modes de transport impliqués se

réalisent indépendamment les uns des autres. Avec cette hypothèse, la forme mathématique du modèle s'exprime comme suit (Mason et Malinauskas, 1983) :

$$\sum_{a=1}^{n} \frac{x_a \overrightarrow{N_b} - x_b \overrightarrow{N_a}}{C_T D_{ba}^{\text{Bin}} \frac{\varepsilon}{\tau}} + \frac{1}{D_b^{\text{Kn}} \frac{\varepsilon}{\tau}} \left[ \frac{\overrightarrow{N_b}}{C_T} + \frac{x_b B_0 \frac{\varepsilon}{\tau}}{\eta} \left( \nabla P - C_T \sum_{b=1}^{n} x_a \overrightarrow{F_a} \right) \right] = -x_b \nabla \ln(x_b) - x_b \nabla \ln(P) + \frac{x_b \overrightarrow{F_b}}{RT}$$

avec, N<sub>a</sub> le flux total de la a<sup>-ième</sup> espèce (diffusif + convectif) [mol/s/m<sup>2</sup>], x<sub>a</sub> sa fraction molaire, P la pression totale [Pa], C<sub>T</sub> la concentration totale [mol/m<sup>3</sup>], T la température [K], D<sub>ab</sub><sup>Bin</sup> le coefficient de diffusion binaire relatif aux espèces a et b [m<sup>2</sup>/s], D<sub>b</sub><sup>Kn</sup> est le coefficient de diffusivité de Knudsen [m<sup>2</sup>/s], B<sub>0</sub> est un paramètre géométrique dépendant de la structure géométrique du milieu poreux [m<sup>2</sup>], η la viscosité du mélange [Pa.s], F<sub>a</sub> est la résultante de toutes les forces externes qui s'exercent sur l'espèce a, ε est la porosité moyenne et τ la tortuosité moyenne du milieu.

- 2.7. Modèle de transport réactif Interaction  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>
- 2.7.1. Modèle thermodynamique des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>
- 2.7.1.1. Les équilibres du système calco-carbonique

La compréhension de la dynamique du  $CO_2$  dans la zone vadose nécessite que les interactions entre les différentes phases du milieu poreux soient clairement identifiées et quantifiées. Deux approches sont nécessaires afin d'établir un modèle qui retranscrit efficacement les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> : une approche thermodynamique et une approche cinétique (Sigg et al., 2014).

La thermodynamique traite de la composition chimique d'un système à l'équilibre indépendamment du temps. Elle permet de prévoir le sens et les proportions dans lesquels des transformations chimiques sont possibles. En revanche, la cinétique consiste à connaître la vitesse à laquelle s'installe un équilibre (vitesse de réaction).

Les équilibres du système calco-carbonique ont été très étudiés dans la littérature scientifique (Sigg et al, 2014 ; Hamrouni et Dhahbi, 2003; Jacobson et Langmuir, 1974). Dans un environnement calcaire, la concentration de plus de 80 % des éléments dissous est déterminée par les équilibres calco-carboniques c'est-à-dire les équilibres des carbonates et de la dissolution du calcaire (Sigg et al., 2004). La dissolution du  $CO_2$  dans l'eau peut être écrite :

 $\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{CO}_3^* \qquad (2.10)$ 

où  $H_2CO_3^*$  est la somme analytique du  $CO_2$  dissous qui comprend le  $CO_{2(aq)}$  et l'acide carbonique « vrai »  $H_2CO_3$  :

$$[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3] \quad (2.11)$$
$$H_2CO_3^* = HCO_3^- + H^+ \quad (2.12)$$
$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ \quad (2.13)$$

Elles ont pour constante d'équilibre respective :

$$K_{\rm H} = \frac{[{\rm H}_2 {\rm CO}_3^*]}{[{\rm H}_2 {\rm O}][{\rm CO}_2]} = \frac{[{\rm H}_2 {\rm CO}_3^*]}{{\rm P}_{\rm CO2}} \quad (2.14)$$
$$K_1 = \frac{[{\rm HCO}_3^-][{\rm H}^+]}{[{\rm H}_2 {\rm CO}_3^*]} \quad (2.15)$$
$$K_2 = \frac{[{\rm CO}_3^{2-}][{\rm H}^+]}{[{\rm HCO}_3^-]} \quad (2.16)$$

où  $K_H$  est la constante d'Henry de dissolution du  $CO_2$  dans l'eau qui est dépendante de sa pression partielle  $P_{CO2}$ .  $H_2CO_3^*$  est la somme analytique de  $CO_2$  <sub>(aq)</sub> et de l'acide carbonique « vrai »  $H_2CO_3$ .

Le modèle de Legrand et Poirier (1976) considère que les ions considérés dans les calculs ne forment pas de pairs d'ions et que les coefficients d'activité sont relativement les mêmes pour chaque espèce ionique. De même, ils considèrent qu'une eau souterraine est en première approximation comme un système fermé c'est-à-dire qu'elle ne permet aucun échange avec l'extérieur. Néanmoins, elle permet des échanges avec la phase gazeuse qui est présente dans les pores (donc dans le même système). Deux types d'ions sont dissociés : les ions résultant de l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et la phase solide calcaire (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, et H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) et les ions-caractéristiques qui se retrouvent dans la majorité des eaux souterraines (Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) (Legrand et Poirier, 1976).

Ainsi, le bilan de matière implique que :

$$C_t = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$$
 (2.17)

avec Ct la concentration totale en carbone dissous

Les constantes d'équilibre et les lois de l'électroneutralité permettent d'obtenir les relations suivantes :

$$C_{t} = [H_{2}CO_{3}^{*}] \cdot \left(1 + \frac{K_{1}}{[H^{+}]} + \frac{K_{1}K_{2}}{[H^{+}]^{2}}\right) = [H_{2}CO_{3}^{*}] \cdot \alpha_{0}^{-1} \quad (2.18)$$

$$C_{t} = [HCO_{3}^{-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^{+}]}{K_{1}} + \frac{K_{2}}{[H^{+}]}\right) = [HCO_{3}^{-}] \cdot \alpha_{1}^{-1} \quad (2.19)$$
$$C_{t} = [CO_{3}^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^{+}]}{K_{2}} + \frac{[H^{+}]^{2}}{K_{1}K_{2}}\right) = [CO_{3}^{2-}] \cdot \alpha_{2}^{-1} \quad (2.20)$$

On obtient ainsi :

$$C_{t} = \frac{[H_{2}CO_{3}^{*}]}{\alpha_{0}} = \frac{[HCO_{3}^{-}]}{\alpha_{1}} = \frac{[CO_{3}^{2-}]}{\alpha_{2}} \quad (2.21)$$

Les coefficients  $\alpha$  dépendent de l'activité ionique de H<sup>+</sup>. Le comportement du système calco-carbonique est donc intimement lié au contrôle du pH. A partir de ces équations, la spéciation de l'acide carbonique dans les eaux souterraines en fonctions du pH peut être calculée. La réactivité de la phase aqueuse peut donc être anticipée.

- Pour pH <  $pK_1 < pK_2$ , log  $[H_2CO_3^*] = \log C_t$
- Pour  $pK_1 < pH < pK_2$ ,  $\log [H_2CO_3^*] = pK_1 + \log C_t pH$
- Pour  $pK_1 < pK_2 < pH$ ,  $log [H_2CO_3^*] = pK_1 + pK_2 2 pH + log C_t$

Les concentrations de  $[CO_3^{2-}]$  et  $[HCO_3^{-}]$  peuvent ainsi être représentées quelle que soit la valeur de C<sub>t</sub> en fonction du pH (Fig. 2.9). Trois domaines de prédominance peuvent être distingués. Pour les pH< pK<sub>1</sub>, le CO<sub>2</sub> dissous est sous forme de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; pour un pH compris entre pK<sub>1</sub> et pK<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> dissous est sous la forme de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; et pour un pH > pK<sub>2</sub>, il est sous la forme de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Selon son pH, la solution aqueuse pourra interagir avec la phase solide selon l'équation :

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_{3(s)} \qquad (2.22)$$

avec

$$Ks = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \qquad (2.23)$$



Fig. 2. 9 Répartition des espèces dissoutes dans une solution carbonatée pour un  $C_t = 1$ 

#### 2.7.1.2. Variabilité et stabilité du système calco-carbonique

Le sens dans lequel se produit les réactions du système calco-carbonique dépend avant tout de l'état de saturation de la phase aqueuse. Ainsi, l'état de saturation d'une solution vis-à-vis de la calcite se définit comme le rapport du produit de l'activité ionique sur le produit de solubilité :

$$\Omega = \frac{a_{Ca^{2+.}}a_{CO_{3}^{2-}}}{K_{s}} \quad (2.24)$$

où  $\Omega$  est l'indice de saturation,  $a_i$  le coefficient d'activité ionique de l'espèce i et  $K_s$  le coefficient de solubilité de la calcite. Si  $\Omega = 1$  alors, le soluté est en équilibre avec la calcite. Si  $\Omega < 1$ , alors, la solution est sous saturée et la calcite se dissout. A l'inverse, si  $\Omega > 1$ , alors la solution est sursaturée et la calcite précipite.

La dissolution ou précipitation de la calcite dépend de l'activité ionique des espèces chimiques qui rentrent en jeu dans ces processus (Sigg et al, 2004 ; Plummer et al., 1978). Ainsi, elle est également dépendante des conditions de température et de pression du milieu. L'étude du sens de l'équilibre pour la température et la pression sont respectivement données par la loi de Van't Hoff et la loi de le Chatelier (Tableau 2.3).

Selon la loi de le Chatelier, une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression ou à volume constant entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique de la réaction (Le Chatelier, 1884). La loi de Van't Hoff donne le sens de l'équilibre en fonction de la variation de la température.

Loi	Condition d'application	Enoncé de la loi
Loi de Van't Hoff	Pour P constante et quantité de matière constante	$\frac{\mathrm{dln}\mathrm{K}}{\mathrm{d}\mathrm{T}^2} = \frac{\Delta\mathrm{H}_\mathrm{R}}{\mathrm{R}\mathrm{T}^2}$
Loi de le Chatelier	Pour T constante et quantité de matière constante	Une augmentation de la pression, déplace l'équilibre dans le sens de diminution de la phase gazeuse

Tableau 2. 2 Récapitulatif des lois de déplacement d'équilibre. P est la pression (Pascal), T est la température (K), R est la constante des gaz parfaits. K est la constante d'équilibre de la réaction considérée et  $\Delta H_R$  l'enthalpie libre de réaction

En fonction des conditions de température et de pression, le réseau cristallin calcaire peut se former sous différentes formes : la calcite, l'aragonite et la vatérite. Cailleau (1982) affirme que pour des conditions de température et de pression moyenne CaCO<sub>3</sub> précipitera plus facilement respectivement sous la forme de calcite, puis d'aragonite et de vatérite :

stabilite vatérite < stabilité aragonite < stabilité calcite

Hamrouni et Dhabbi (2003) ont montré que pour des températures élevées, la formation de l'aragonite devance celle de la calcite dans la solution. Par ailleurs, les équilibres thermodynamiques doivent prendre en compte les variations de température, de pression mais aussi la présence de certains ions dans les eaux souterraines qui forment des pairs d'ions avec les acides carboniques. Ainsi, Hamrouni et Dhabbi (2003) proposent un modèle plus précis des équilibres carboniques qui prend en compte :

- la présence d'ions secondaires dans les eaux : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- les effets des pairs d'ions sur la force ionique des espèces chimiques et sur les constantes d'équilibre ;
- l'activité ionique des différentes espèces basée sur leur nature et sur la température.

Afin de prendre en compte l'interaction entre une espèce ionique et les interactions qu'elle peut avoir avec les autres ions, Hamrouni et Dhabbi (2003) introduisent la force ionique I :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i} Z_{i,L}^{2} + \frac{1}{2} \sum_{i} Z_{i,A}^{2} \quad (2.25)$$

avec,  $Z_{i,L}$  la charge de l'espèce i quand elle est libre et  $Z_{i,A}$  la charge de l'espèce i quand elle est appariée. Le modèle étendu de Debye-Huckel est également utilisé afin de calculer pour chaque espèce ionique leur activité chimique :

$$\log \gamma_{i} = -\frac{A \cdot z_{i}^{2} \sqrt{I}}{1 + a_{i}^{0} \cdot B \sqrt{I}} + b_{i} \cdot I \quad (2.26)$$

avec, A et B des coefficients dépendant de la température,  $a_i^0$  la distance effective entre deux ions, I la force ionique et  $b_i$  le paramètre ajustable de l'ion i (Hamrouni et Dhabbi, 2003).

Les courbes d'équilibres en fonction de la composition de l'eau de départ, de la température et des équilibres thermodynamiques décrits précédemment peuvent être ainsi tracées (Fig. 2.10). L'application de ces calculs à différents types d'eaux montre qu'ils constituent un moyen rapide et efficace de comprendre le comportement d'une eau vis-à-vis du carbonate de calcium. De plus, les auteurs stipulent que le modèle bien que représentatif de la réalité peut encore être amélioré en prenant en compte des considérations cinétiques qui vont être introduites dans le paragraphe suivant.



Fig. 2. 10 Courbe d'équilibre calco-carbonique établies avec une eau à 25°C provenant d'un perméat dans le Sud de la Tunisie (Hamrouni et Dhabbi, 2003)

#### 2.7.2. Cinétique du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>

La principale difficulté tient à la détermination des lois cinétiques et à l'appréciation de leur domaine de validité. Parmi les minéraux carbonatés, la calcite et l'aragonite ont été beaucoup étudiées (Dreybrodt, 1990; Buhmann and Dreybrodt, 1987). Cependant les approches et les méthodes étant différentes suivant les études, il n'existe pas de modèle théorique permettant une unique interprétation des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>.

La dissolution d'un solide dans un fluide se décompose en cinq étapes : (1) le transport des réactifs vers la surface du minéral, (2) l'adsorption des réactifs à la surface, (3) la réaction chimique de surface, (4) la désorption des produits de la surface et (5) le transport des produits loin de la surface. L'étape la plus lente gouvernera la cinétique globale de réaction. Elle est appelée « étape limitante ». Aussi faut-il trouver l'étape réactionnelle limitante en fonction des conditions physico-chimiques du système.

Plusieurs modèles ont développé une approche théorique qui calcule la vitesse de dissolution de la calcite dans un système simple de  $CaCO_3$ -H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> pour un film d'eau pure et plan en contact avec la surface de la calcite, en système fermé ou ouvert (Baumann et al., 1985; Buhmann et Dreybrodt, 1985a, b). Ces études ont conclu que les cinétiques de dissolution étaient déterminées par trois processus compétitifs : (a) la conversion lente du  $CO_{2(aq)}$  en agent plus agressif  $HCO_3^-$  et H<sup>+</sup>; (b) le transport de matière d'espèces dissoutes ; et (c) la surface spécifique de réaction de la calcite. Les résultats expérimentaux validant ces modèles montrent en outre que pour différentes épaisseurs du film d'eau et pour différents régimes hydrauliques (laminaire ou turbulent), chacun de ces processus peut être déterminant.

Les réactions mises en jeu lors de la dissolution de la calcite sont (Buhmann and Dreybrodt, 1985a, b ; Chou et al., 1989 ; Sjöberg et Rickards, 1984a, b) :

$$CaCO_{3} + H^{+} \stackrel{\frac{k_{17}}{k_{-17}}}{\longleftrightarrow} Ca^{2+} + HCO_{3}^{-} \quad (2.27)$$

$$CaCO_{3} + H_{2}CO_{3}^{*} \stackrel{\frac{k_{18}}{\longleftrightarrow}}{\longleftrightarrow} Ca^{2+} + 2 HCO_{3}^{-} \quad (xviii) \quad \text{avec } H_{2}CO_{3}^{*} \Leftrightarrow CO_{2} + H_{2}CO_{3}$$

$$CaCO_{3} \stackrel{\frac{k_{19}}{\longleftrightarrow}}{\longleftrightarrow} Ca^{2+} + CO_{3}^{2-} \quad (2.28)$$

avec,  $k_i$  la constante cinétique de réaction i dans le sens de disparition des réactifs et  $k_{-i}$  la constante cinétique de réaction i dans le sens de disparition des produits.

La vitesse globale de réaction s'écrit donc :

$$R = k_{17}a_{H^+} + k_{18}a_{H_2CO_3^*} + k_{19}a_{H_2O} - k_{-19}a_{Ca^{2+}}a_{CO_3^{2-}}$$
(2.29)

avec, R la vitesse globale de réaction,  $k_i$  la constante cinétique de réaction de la réaction i et  $a_j$  le coefficient d'activité ionique de l'espèce j.

Le premier terme correspond à la protonation de surface, le deuxième à la carbonatation, le troisième à l'hydratation de la surface du minéral et le quatrième à la réaction de

précipitation qui est en compétition avec la dissolution. Morse and Arvidson (2002) ont divisé les réactions de dissolution de la calcite en trois catégories (Fig. 2.11) :

- la première catégorie regroupe les vitesses de réaction pour des pH inferieurs à 4. pH pour lesquels la vitesse est proportionnelle à  $[H^+]$ . Dans ce cas, la vitesse est limitée par le transport des réactifs entre la solution et la surface du minéral. L'épaisseur de cette couche dépend en outre des turbulences locales et du régime hydraulique. Plummer et al. (1978) expriment v=k(a<sub>H+</sub>) avec k dépendant de la température et de la vitesse d'agitation ;
- pour des pH plus élevés, la vitesse devient indépendante du pH, dépendante du transport et des réactions de surface. Sjöberg et Rickards (1984a) expriment v=  $k_0$  (1- $\Omega^{0.5}$ ) avec  $k_0$  constante cinétique dépendante du transport et de la réaction chimique et  $\Omega$  ratio dépendant des concentrations des espèces chimiques ;
- la troisième catégorie indique une nette diminution de la vitesse de dissolution lorsque le pH de saturation est proche de l'équilibre. La vitesse de dissolution est contrôlée par les réactions de surface. Et la réaction de précipitation (xix) devient alors significative.



Fig. 2. 11 Description des régimes cinétiques de dissolution de la calcite en fonction de la température et du pH (Sjöberg et Rickard, 1984).

Le modèle de Chou et al. (1989) montre que : la dissolution/précipitation des carbonates est influencée par plusieurs paramètres qui modifient sa cinétique (Buhmann and Dreybrodt, 1985a, b ; Plummer et al., 1976 ; Rickard et Sjöberg, 1983 ; Baumann et al., 1985). Ces paramètres sont les suivants :

- le pH qui est dépendant de la disponibilité des ions H<sup>+</sup>;

- la pCO<sub>2</sub> qui intervient dans l'hydratation de CO<sub>2</sub>;
- les conditions hydrodynamiques qui assurent le transport de matière ;
- la température qui induit les activités ioniques ;
- la morphologie de la surface. Cohen (2013) montre qu'en considérant un pore sphérique, le rapport A/V (surface du pore/volume de la solution) joue un rôle important dans la dissolution de la calcite. Ainsi, en fonction de l'épaisseur du film d'eau entre la calcite et la phase gazeuse, la cinétique de dissolution de la calcite est plus ou moins rapide. Pour un même coefficient A/V, la vitesse des cinétiques va être d'autant plus grande que l'écart à l'équilibre est important.

Dans la réalité, les eaux souterraines sont des solutions plus complexes. Elles sont naturellement chargées en ions :  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ... Ceux-ci vont former des complexes avec les ions réactifs en solution ou s'adsorber sur la surface de la phase solide. Ils peuvent également intervenir au niveau de la nucléation ou dans le cas de coprécipitations (Morse and Mackenzie, 1990). La dissolution est ainsi particulièrement affectée par la présence d'ions qui peuvent former une paire avec les cations Ca<sup>2+</sup>. Par ailleurs, MgCO<sub>3</sub> ou encore CaCl<sub>2</sub> diminuent également la solubilité de la calcite (Plummer et al., 1976).  $Mg^{2+}$  réalise une inhibition à la surface des sites de la calcite. L'inhibition est d'autant plus grande que la concentration de  $Mg^{2+}$  est importante dans la solution (Buhmann et Dreybrodt, 1987).

En revanche plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que l'influence des ions étrangers sur les constantes de cinétique des réactions devient significative que pour des concentrations plus élevées que celles qui sont retrouvées dans le milieu naturel (Buhmann et Dreybrodt, 1987 ; Mucci, 1986 ; Morse et Mackenzie, 1983). Ces variations sont donc mineures pour des considérations géologiques. Cependant, dans le contexte de stockage géologique l'injection d'une phase enrichie en  $CO_2$  et d'impuretés change drastiquement les proportions des ions étrangers dans le milieu poreux. La géochimie du milieu peut être ainsi très altérée par la présence de ces ions étrangers, et le modèle de dissolution de calcite pure non applicable.

# 2.8. Conclusions partielles

Dans le contexte de stockage géologique, le  $CO_2$  a la capacité d'altérer la géochimie minérale du réservoir. L'ensemble de ces travaux présente un intérêt fort dans la compréhension de la dynamique de la ZNS. Il est donc important que les notions de base, définitions et fonctionnement de la zone non saturée soient présentés. Les différents mécanismes de transport dans la zone non saturée, ainsi que les processus et interactions dans le système calco-carbonique ont également été développés dans ce chapitre. Ces notions sont nécessaires pour comprendre les phénomènes mis en jeux lors des expériences qui seront présentées dans ce travail de recherche.

# Chapitre 3

# Contexte et configuration du site expérimental

# 3.1. Introduction

Ce chapitre présente le site pilote naturel sur lequel les différentes études et expériences de simulation de fuites de  $CO_2$  ont été réalisées. Dans un premier temps, le contexte géologique et géographique du site pilote de Saint-Emilion sera abordé. Dans une deuxième partie, l'instrumentation et les différents outils de mesure seront décrits. Enfin, le fonctionnement du système d'analyses utilisé pour les différentes expériences de cette étude sera expliqué.

# 3.2. Caractéristique géographique et géologique du site pilote

### 3.2.1. Contexte géographique du site pilote

Le site pilote naturel se situe dans le sud-ouest de la France, dans la région Nouvelle Aquitaine, au nord de la Gironde, plus précisément dans la ville de Saint-Émilion (Fig. 3.1a). Ce village est classé comme patrimoine de l'UNSECO depuis 1999 en raison du fait qu'elle présente un fort paysage viticole historique et illustre de manière exceptionnelle la culture intensive de la vigne à vin dans une région délimitée avec précision.

Il est construit sur trois niveaux d'exploitation d'anciennes carrières souterraines creusées dans le calcaire à Astéries daté l'Oligocène supérieur (Stampien) qui représente plusieurs kilomètres de galeries à l'aplomb du bourg. Comme la plupart des carrières du département, l'exploitation des différents niveaux s'est fait par la technique dite des « chambres et piliers ». Elle consiste en une progression du front de taille suivant une direction majeure et une seconde plus ou moins perpendiculaire. Le but est de laisser des masses non exploitées destinées à soutenir le toit de la carrière. Il en résulte une organisation des piliers suivant deux alignements perpendiculaires.

Le site pilote expérimental se trouve donc dans une carrière abandonnée parcourue sur deux niveaux par des galeries. Le premier niveau est situé à environ 8 m de profondeur et sous le domaine du Clos Fourtet (Fig. 3.1b).



Fig. 3. 1 Localisation géographique du site expérimental. a) Localisation de Saint-Emilion en France. b) localisation du site pilote dans la ville de Saint-Emilion. Le site pilote se trouve sous le domaine du Château Clos Fourtet, dans les carrières souterraines situées sous la ville de Saint-Emilion (photographies issues de Google Map, Google®).

### 3.2.2. Contexte géologique à l'échelle régionale

Le bassin d'Aquitaine est un vaste ensemble de terrains sédimentaires mésozoïques et cénozoïques s'étendant de la chaîne des Pyrénées au massif armoricain au nord, limité à l'est par le massif central et la montagne Noire et à l'ouest par l'océan Atlantique. Il repose sur un socle cristallin d'héritage hercynien plissé s'enfonçant plus ou moins progressivement vers le Sud. Le bassin aquitain consiste en une succession de couches sédimentaires de nature majoritairement carbonatée et argileuse dont l'occurrence est reliée au paléo-relief, à l'amplitude spatiale et la rythmicité des phases de transgression et de régression marine au cours du temps (Fig. 3.2)



Fig. 3. 2 Bloc diagramme du bassin Aquitain présentant la distribution en surface et en profondeur des principaux dépôts sédimentaires (BRGM, 1995) : la couleur orange représente l'Oligocène dans lequel se localise notre site expérimental de Saint-Emilion.

Le site pilote niche au sein d'une formation carbonatée appelée calcaire à Astéries datant de l'Oligocène supérieur 1b. Ce calcaire affleure suivant une bande étroite à l'Est de la Garonne, dans l'Entre-Deux-Mers jusqu'à la rive droite de la Dordogne (depuis Blaye jusqu'à Bergerac) (Fig. 3.2 et Fig. 3.3).

L'Oligocène est une période où l'on enregistre des évolutions importantes en rapport avec des phénomènes d'ordres climatiques et tectoniques ayant entraîné de profondes modifications paléogéographiques au niveau du bassin aquitain (Gayet, 1980) (Fig. 3.3).

Le refroidissement climatique initié à l'Eocène se poursuit encore aujourd'hui.

L'Oligocène inférieur 1 développe un environnement marin dans la partie occidentale du bassin séparé par une frange à caractère mixte d'un domaine continentale s'étendant du Libournais à l'Entre-Deux-Mers (Gayet, 1980).



Fig. 3. 3 Cadre géologique du site pilote de Saint-Emilion (extrait de la carte géologique de Libourne 1/50 000, Dubreuilh, 1995).



Fig. 3. 4 Répartition des environnements sédimentaires au cours de l'Oligocène (modifié par Cerepi 1997). La position de Saint-Emilion est représentée par un point rouge.

A l'Oligocène inférieur 2, des systèmes lacustres s'installent et sont à l'origine de dépôts argileux plus ou moins carbonatés (entrecoupés de chenaux sableux) et de niveaux de sables argileux. Ces dépôts correspondent aux argiles à Palaeotherium et au terme inférieur des Molasses du Fronsadais. Cependant au niveau du Médoc, un environnement marin persiste avec le dépôt de marnes et de calcaires à Nummulites en bordure du bassin. Plus au sud-ouest au sein du bassin, une formation argilo-sableuse carbonatée correspondant au terme supérieur de la Molasse du Fronsadais se dépose. Elle résulte de l'érosion des reliefs et du décapage des terrains de couverture.

Lors de l'Oligocène supérieur 1, la plate-forme Nord aquitaine est envahie par la mer. La transgression du Sud-ouest vers le Nord-Est s'est faite en trois temps avec l'installation d'environnements spécifiques permettant suivant la paléogéographie le dépôt de trois niveaux majeurs lorsque la séquence est complète.

- A l'Oligocène supérieur 1 a, il se produit une première transgression qui envahit l'Entre-Deux-Mers et le Nord du bassin. La sédimentation est sableuse et de nombreuses baies protégées sont le siège de dépôts lagunaires. La sédimentation sableuse atteint les abords de Saint-Emilion (Bellec, 2003) où se dépose un calcaire argileux à oncolithes, algues rouges et foraminifères, présentant une matrice micritique peu recristallisée, Cette formation d'environ 3 mètres d'épaisseur est structurée en bancs décimétriques à métriques, généralement ondulés, entre lesquels s'intercalent des lentilles d'argiles brunes à vertes. Elle est surmontée par une couche centimétrique à décimétrique de marnes ocres légèrement bioclastique, et passe latéralement à des calcaires wackestones, des grès à ciment calcaire, ou encore à des calcaires à tendance évaporatoire (Beaufrère, 1986). A la fin de cette phase, une légère régression est perceptible dans tout le bassin d'Aquitaine.
- A l'Oligocène supérieur 1 b, les eaux marines atteignent un étalement maximum. C'est à cette période que se dépose le calcaire à Astéries sur l'ensemble de la surface de la Gironde. La sédimentation carbonatée sur les platiers de la plate-forme interne est de basse énergie. Il coexiste une sédimentation bioclastique, récifale présentant une influence terrigène importante venue des systèmes fluviatiles du Nord et du Sud-Est. Les zones margino-littorales ont pratiquement disparu. Plus en détails, les structures tectoniques armoricaines (plis, faille) et le leur rejeu tectonique vont entrainer une épaisseur plus importantes des dépôts en rive gauche de la Garonne présentant un caractère marneux plus ou moins prononcé. La formation du calcaire à Astéries peut ainsi atteindre jusqu'à 76 m de puissance (Beaufrère, 1986). Dans l'Entre-Deux-Mers et en rive droite de la Dordogne, la multiplicité et l'évolution des zones à sédimentations particulières, de type récifs coralliens isolés et chenaux, sont à l'origine de l'importante variabilité texturale des biocalcarénites jaunes à blanchâtres. A Saint-Emilion, l'Oligocène supérieur 1b correspond à une série de sables bioclastiques disposés en lits centimétriques, entrecroisés (Beaufrère, 1986).

Cet ensemble de calcarénites relativement tendre, d'une épaisseur comprise entre 15 et 25 mètres a fait l'objet d'une intense exploitation depuis l'époque romaine. Cette phase se termine par une régression qui affecte tout le bassin.

- Au cours de l'Oligocène supérieur 1*c*, l'amorce de la régression et l'accroissement des apports terrigènes en provenance de l'Est conditionnent une sédimentation carbonatée et détritique avec la disparition brutale des polypiers au profit de gros mollusques et d'algues rouges de type Mélobésiés. Dans le domaine continental se mettent en place les sédiments formant les « molasses de l'Agenais ». La position paléogéographique de Saint-Emilion entraine une émersion définitive des dépôts antérieurs à cette période.

L'importante régression marine de l'Oligocène supérieur 2, associée à l'épisode climatique du « maximum glaciaire oligocène (Van Simaeys, 2004), entraine l'émersion de la plateforme Nord aquitaine. Ce passage progressif en domaine continental conduit au dépôt progradant de matériaux détritiques depuis les bordures orientales et septentrionales. A la sédimentation détritique fluviatile grossière succède une sédimentation argilo-gréseuse puis fluvio-lacustres caractéristique de la transition Oligocène-Miocène dans l'ensemble de l'Aquitaine.

Ainsi, l'essentiel de la plate-forme oligocène est alors rapidement soumis au phénomène de continentalisation. L'intense érosion des dépôts marneux et argilo-sableux à nodules calcaires (Molasse de l'Agenais) de l'Entre-Deux-Mers et du Libournais est complétée par la lithification et la karstification du calcaire à Astéries.

Depuis l'Oligocène supérieur 2, les lignes de rivages se sont déplacées sans cesse vers l'Ouest, durant l'Aquitanien (26 Ma) et l'Helvétien (10 Ma) pour atteindre la position actuel (Fabre, 1939). Ainsi, le calcaire à Astéries se retrouve émergé, en contexte météoritique, depuis 32 Ma.



Fig. 3. 5 Variations des lignes de rivage au Tertiaire (Fabre, 1939)

En conclusion, l'importante variabilité spatiale des faciès sédimentaires du calcaire à Astéries est liée à la répartition spatiale et l'évolution des environnements au sein de la plate-forme carbonatée pendant l'Oligocène supérieur 1b. Le calcaire à Astéries décrit par Daguin en 1948 comme un « calcaire très hétérogène, en bancs, parfois compacts, plus souvent poreux avec des intercalations argileuses » présente donc d'importantes et rapides variations latérales et verticales de faciès. La description des séquences de dépôt ne revêt ainsi qu'une valeur locale. Suite à une régression marine depuis l'Oligocène supérieur 2, le calcaire à Astéries subit une diagenèse météorique qui affecte le faciès sédimentaire depuis 32 Ma.

# 3.2.3. Hétérogénéité du calcaire à Astéries à l'échelle du site pilote

Le calcaire à Astéries ou Pierre de Bordeaux se caractérise par une accumulation de bioclastes et de quelques grains de quartz plus ou moins liés par une boue micritique ou des ciments microsparitique à sparitiques. Des bioclastes correspondent principalement à des foraminifères benthiques, des algues rouges, des bryozoaires, des oncolithes, des polypiers, des mollusques et des échinodermes. Ainsi, ce calcaire à Astéries (Cerepi, 1997) tire son nom des nombreux osselets d'Astéries qui le compose.

Ces calcaires sont issus d'un environnement de dépôt en zone de chenal sur la plateforme interne (à proximité du littoral et sous une agitation variable) et sous un climat subtropical. Cet environnement est dû à la divagation des chenaux et la présence de structures récifales en patch. Il est également à l'origine d'une importante variabilité spatiale des faciès et des structures sédimentaires (structures laminaires planes ou obliques suivant l'action des vagues et des courants) ainsi que de la présence d'intercalations argilo-marneuses discontinues.

Le calcaire à Astéries est donc caractérisé par une hétérogénéité lithologique en relation avec la multiplicité et l'évolution des environnements de dépôts au sein de la plateforme interne de l'Oligocène supérieur 1.

Ainsi cette formation est principalement constituée de faciès grainstone, packstone et wackestone. A cette variabilité texturale sédimentaire se superpose un ensemble de transformations diagénétiques.



Fig. 3. 6 Représentation du contexte architectural, hydrogéologique et lithologique depuis la surface jusqu'à la nappe du site pilote de Saint-Emilion. Le Log lithostratigraphique présente l'évolution des faciès de l'Oligocène supérieur 1b. M : faciès mudstone, W : faciès wackestone, P : faciès packstone, G : faciès grainstone ; bryozoans : bryozoaires ; Foraminifera : foraminifère ; Echinoderm : échinoderme ; Oncoids : oncolithe ; Red algae : algues rouges ; Corals : coraux ; Bioclasts : bioclastes (adapté de Loisy et al., 2013).

Plus en détails, la description pétrographique de la séquence sédimentaire au niveau du site pilote permet de distinguer trois grands ensembles texturaux aux propriétés pétrophysiques vraisemblablement distinctes (Fig. 3.6). Entre -21 et -18 m un calcaire wackestone à matrice peu recristallisée s'est déposé. Il contient essentiellement des bioclastes, des coraux et des échinodermes.

Les couches comprises entre -18 et -12 m présentent des faciès packstones. Ils présentent localement un important contenu sédimentaire, relativement bien cristallisé. Il contient essentiellement des fragments de foraminifères, d'algues rouges, des échinodermes et des grains de quartz. Toutefois des bryozoaires, des milioles sont parfois présents.

Les couches comprises entre -12 et -4 m sont principalement formées de calcaire grainstone contenant de nombreux fragments d'algues rouges, des milioles, de bryozoaires, de rares coquilles de mollusques, d'échinodermes et rotalinidés.

Dans ces faciès, la porosité varie de 21 % à 44 %, la perméabilité varie de 500 mD à plus de 5000 mD, la structure du milieu poreux est monomodale à bimodale et la saturation irréductible en eau varie de 19 à 40%.



Fig. 3. 7 Cartographie des fractures et des karsts du niveau 2 de la carrière et localisation de l'emplacement du puits de forage (ANTEA, 2005)

Le sous-sol de Saint Emilion est composé de plusieurs dizaines de kilomètres de galeries souterraines. La Figure 3. 7 présente une cartographie des fractures et des karsts du niveau 2 de la carrière. Le sud de la carrière au niveau 2 est prédominé par un ensemble de fractures mécanique tandis que l'est de la carrière est prédominé par des fractures géologiques et mécaniques. Les fractures géologiques sont éparses sur l'ensemble du niveau mais sont de plus petites envergures que les fractures mécaniques. La caractéristique principale requise pour trouver l'emplacement du site expérimentale est de ne pas présenter de fractures géologiques ouvertes ou mécaniques afin de ne pas créer des chemins préférentiels aux fuites de  $CO_2$ .

# 3.3. Configuration du site pilote

Le domaine du Clos Fourtet est situé à une altitude de 82.4 m NGF. A l'aplomb du site, le calcaire à Astéries oligocène a une épaisseur de 26 m et repose sur les marnes vertes du Sannoisien. Il est exploité sur deux niveaux à 8 m et 16 m de profondeur à cet endroit (Fig. 3.7)

La zone non saturée possède une épaisseur d'environ 21 m. La frange capillaire remonte jusqu'à 16 m. Le sol est un cambisol (IUSS working group WRB 2007) d'une épaisseur maximale de 0.7 m reposant sur des calcaires altérés pouvant atteindre 1.2 à 1.5 m de profondeur. Une lentille d'argiles a été identifiée par Cohen et al. (2013) entre 4 et 6.5 m de profondeur. Aucune fracture géologique ouverte apparente n'est visible dans la zone expérimentale (Fig. 3.7).

Les fluctuations piézométriques de la nappe sont de l'ordre de 50 cm et n'influent donc pas sur la teneur en eau du puits de forage (Loisy et al., 2013). D'un point de vue hydrogéologique, l'eau des pores dans la zone vadose provient exclusivement des précipitations efficaces. En effet, du fait de la topographie plane, les flux descendants sont verticaux et contrôlés par la gravité. La percolation des eaux de la surface vers la nappe se fait du travers du toit et des piliers de la carrière. La recharge se fait au travers du réseau matriciel des pores du calcaire à Astéries. En effet, les fractures géologiques sont colmatées par des argiles rouges imperméables de décarbonatation (Cerepi et al., 1998) ne permettant aucune circulation.



3.4. Instrumentation du site expérimentale

Fig. 3. 8 Coupe schématique du site pilote de Saint-Emilion. La zone saturée commence à environ 21m de profondeur. La frange capillaire remonte jusqu'à 16m. Entre 4 et 6 mètres Cohen et al. (2013) ont mis en évidence la présence d'une lentille d'argiles. Un puits de forage d'environ 6 m de profondeur part de la surface à la lentille d'argiles. Le puits de forage et sa périphérie ont fait l'objet d'une instrumentation ayant permise le suivi des expériences de simulations de fuites. Sur le schéma, la cavité expérimentale a fait l'objet des expériences de Cohen et al. (2013).

## 3.4.1. Disposition des sondes dans la zone vadose

Autour du puits de forage, un réseau tri dimensionnel de capteur et de sondes de prélèvement de la phase gazeuse a été mis en place (Fig. 3.8). L'implantation des sondes de prélèvement de la phase gazeuse a été réalisés en suivant les conclusions obtenues suites à l'étude de pré-modélisation menée dans le cadre d'expérience de fuite à partir de la cavité expérimentale (Garcia et al., 2013). Ici, nous appellerons « profil », un ensemble de sondes de prélèvement de la phase gazeuse disposées sur la même verticale mais à des profondeurs différentes. Nous appellerons « couche » un ensemble de sondes situées à la même profondeur. Un réseau de 21 sondes a donc été disposé, dans le puits de forage et sur un cercle d'observation dont le puits de forage est le centre. Sur le cercle d'observation, 5 profils (N, S, E, O et D) ont été placés dans la zone vadose (Fig. 3.8). Chacun des profils comporte 3 sondes, disposées à 3 profondeurs différentes dans la zone vadose. Chaque profondeur détermine ainsi une couche de suivi :

- la couche « s » placée à 0.1 m de profondeur,
- la couche « c » placée à 0.4 m de profondeur,
- la couche « k » placée à 0.9 m de profondeur.

Dans le profil C du puits de forage, 6 sondes à gaz ont été implémentées à 6 profondeurs différentes : s, c, k, k2, k3 et k4 respectivement à 0.1, 0.4, 0.9, 1.2, 1.8 et 3.2 m de profondeur.

Les sondes de prélèvement de la phase gazeuse des couches s et c se composent de tubes en PVC de 2.5 cm de diamètre interne et 7 cm de long, avec une perforation de 1 cm à leur base (Fig. 3.9). Les sondes de la couche k sont des pointes en acier (AMS gas vapor probe, AMS, Inc., USA), plus facile à insérer dans la couche calcaire. Chaque tube est serti par un bouchon en caoutchouc percé également afin de laisser passer un tube en polyamide 1.5 mm de diamètre interne (Accurel PP V8/2 HF, membrane Gmbh, Germany) qui ne permet qu'à la phase gazeuse d'être échantillonnée dans les différentes sondes. Dans le puits, les sondes sont placées dans des chambres remplies de sables. Les chambres sont isolées les unes des autres par environ 0.50 m de béton. La surface totale de suivi des gaz se fait sur une surface d'environ 20 m<sup>2</sup>.



Fig. 3. 9 Vue du dessus de la répartition des profils de sondes à gaz dans la zone vadose. Le plan utilisé pour le fond de cette figure est le plan de la carrière entre 7.5 et 9.5 m de profondeur (les piliers sont représentés en gris et les galeries en blanc). Les cercles sont centrés autour du profil C qui est le puits de forage. Les cercles d'observations comportent chacun 5 profils de sondes. Le premier cercle possède un diamètre de 2 m et le second cercle un diamètre d'environ 6 m. Les points rouges représentent les profils des sondes à gaz. L'étoile violette représente un point de prélèvement pour le Rn et le triangle bleu un point de prélèvement de l'eau matricielle (Loisy et al., 2013).


Fig. 3. 10 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 de prélèvement de la phase gazeuse sont implantés dans du sable servant à drainer l'eau du milieu poreux. Le trou d'installation a été rebouché avec le matériel excavé (Cohen, 2013).

### 3.4.2. Prototype expérimental de suivi de gaz en continu

Le système d'analyse de la phase gazeuse est installé dans la carrière, à proximité de l'ancienne cavité expérimentale. Il se présente comme dans une armoire alimentée en énergie par le secteur. Elle abrite en son sein les différents appareils destinés à la mesure automatique et continue de la phase gazeuse dans la zone vadose (Fig. 3.10) :

- un automate programmable qui gère l'ouverture et la fermeture des électrovannes.
  Il contient une séquence d'analyse qui contrôle l'ordre dans lequel l'ensemble des sondes est analysé ;
- un ensemble d'électrovannes qui ouvre ou ferme l'accès aux sondes à gaz située dans la zone vadose du site pilote ;
- une pompe destinée à échantillonner la phase gazeuse dans chacune des sondes à gaz (NMP-05B, KNF Neuberger, France);
- un analyseur de CO<sub>2</sub>, le Li-Cor (LI-820 CO<sub>2</sub> gas analyser, Li-Cor Biosciences, USA).
  C'est un détecteur de CO<sub>2</sub> infrarouge qui mesure les concentrations comprises entre 0 et 20 000 ppm par l'intermédiaire d'un banc de 14 cm de long ;
- un spectromètre de masse quadripolaire (OmniStar GSD 320-0 series, Pfeiffer Vacuum, Germany) qui mesure en continue le CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, He, Kr, H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>. Une source interne de neutrons ionise des particules neutres de gaz qui sont séparées

par un filtre de masse selon un ratio masse/charge. De ce fait, il s'agit du seul appareil permettant de mesurer tous les gaz des expériences. La mesure étant destructrice, il est placé en fin de chaîne d'analyse. Nous le nommerons à partir d'ici comme le « quadripôle » ;

- un analyseur CH<sub>4</sub> et O<sub>2</sub> (EasyLine EL3000, ABB, France). Il utilise la technologie infrarouge (comme le Li-Cor) pour mesurer les teneurs en CH<sub>4</sub>. Il utilise également un système paramagnétique pour mesurer la concentration en O<sub>2</sub> gazeux. Cet appareil est utilisé car le rapport masse/charge du CH<sub>4</sub> et de l'ion radical O est le même;
- une DataTaker, station d'acquisition des données pour chacun des appareils de mesure. Lors de la mesure de la concentration en CO<sub>2</sub> par le Li-Cor et le spectromètre de masse, ceux-ci envoient une tension électrique (0 - 5 V) au dataTaker qui retranscrit cette tension en concentration. 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 temporelles de la concentration en CO<sub>2</sub> en fonction du temps peuvent être établies. La DataTaker envoie également, via un système 3G, les données sur une boite mail. Elle est également programmée pour envoyer des alertes aux utilisateurs directement sur leurs téléphones portables.



Fig. 3. 11 Photographie du prototype d'analyse de la phase gazeuse de la zone vadose.

L'automate gère l'ouverture et la fermeture des électrovannes suivant une séquence d'analyse préalablement définie (Fig. 3.10). Le gaz est ensuite aspiré par la pompe puis analysé pendant 900 s (15 minutes). Entre chaque mesure, un flux de N<sub>2</sub> sec d'une durée de 90 s est injecté dans le système afin de purger efficacement la chaîne d'analyse et d'éviter toute accumulation d'humidité. Ces temps ont été fixés expérimentalement en étudiant l'évolution des concentrations et le temps d'analyse nécessaire pour obtenir une concentration stable. Dans les premières expériences, le flux gazeux traversait respectivement le Radhom, le Li-Cor et le quadripôle. Le système a par la suite été amélioré. A la sortie de la pompe, le circuit d'analyse se divise en 2 (Fig. 3.10) : une partie du gaz est analysé par le spectromètre de masse ; tandis que l'autre partie du gaz traverse respectivement le Li-Cor, l'analyseur CH<sub>4</sub> et le Radhom. Les données sont ensuite relayées directement via la DataTaker à l'utilisateur. L'analyse de toutes les sondes incluant les purges à l'azote dure moins de 3h.Un temps de pause est imposé entre chaque cycle d'analyse afin de ne pas déséquilibrer le système à force de pomper la phase gazeuse. Chaque sonde est échantillonnée 4 fois par jour.

### 3.4.3. Mesure ponctuelle de la phase gazeuse de la zone vadose

De manière ponctuelle, des échantillons de gaz sont prélevés dans des cylindres inertes à gaz en acier, fermés par des valves Swagelok. Ces échantillons sont analysés au département de géochimie-pétrophysique de l'IFPEN, dans le laboratoire d'analyses isotopiques de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C. Le ratio isotopique est mesuré par GC-C-IRMS (Gas Chromatograph-Combustion-Isotopic ratio mass spectrometer). Le ratio <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C est estimé en couplant un spectromètre de masse MAT253 (Finnigan Mat-Thermo Fischer) à une chromatographie en phase gazeuse. Le ratio <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He est mesuré par un spectromètre haute résolution. Garcia et al. (2013) expliquent que la répétabilité et la précision de l'analyse à l'aide d'un standard interne de référence permet des incertitudes de l'ordre de 2 % sur le  $\delta^{13}$ C.

Par ailleurs, des mesures par chromatographie en phase gazeuse sont effectuées une fois par jour pour contrôler les mesures du prototype expérimental. La colonne chromatographique utilisée permet de mesurer des concentrations de CO<sub>2</sub>, Kr et Ar. Il est impossible de mesurer l'hélium puisqu'il s'agit du gaz vecteur de la colonne du chromatographe.



Fig. 3. 12 Schéma du système d'analyse du site expérimental. L'automate gère l'ouverture et la fermeture des électrovannes reliées aux sondes de prélèvement de la phase gazeuse. Le gaz de la sonde est aspiré par la pompe et amené respectivement au Li-Cor puis au spectromètre de masse. Une mesure de chromatographie en phase gaz est faite une fois par jour afin de contrôler les mesures effectuées par notre prototype. Le circuit d'analyse se divise en deux sections. La première mène directement à l'analyse par le spectromètre de masse. La seconde mène à la mesure par le Li-Cor et un analyseur CH<sub>4</sub>.

### 3.4.4. Mesure des paramètres climatiques

À la surface du site pilote, une station météo (MiniMet Skye Instruments, UK) est utilisée pour mesurer la température de surface, la pression, humidité relative en surface, la vitesse du vent, l'intensité lumineuse et les précipitations.

Des détecteurs TDR (Time Domain Reflectometry, TRIMEPICO 64, IMKO, Germany) sont placés à 0.45 m de profondeur pour mesurer la teneur en eau dans le massif carbonaté. Les mesures sont réalisées toutes les 30 minutes.

Une chambre à flux (LI-800-103 Survey Chamber, LI-COR Biosciences, USA) est aussi déployée en surface afin de mesurer le flux de  $CO_2$  émanant vers l'atmosphère au niveau du puits de forage. La fréquence des mesures est de 30 minutes. La chambre à flux composée de trois parties : une unité de contrôle des analyses où sont stockées les données, une chambre de mesure qui sert de lieu de d'analyses du flux de  $CO_2$  et d'un thermomètre planté dans le sol qui permet de corriger les valeurs de  $CO_2$  et H<sub>2</sub>O mesurées.

### 3.5. Conclusion

Le site pilote naturel de Saint-Émilion a été présenté dans ce chapitre sous tous ses aspects. Le contexte géologique et géographique du site pilote de Saint-Emilion témoignent de l'hétérogénéité physique du massif carbonaté. Cette hétérogénéité est le résultat de la sédimentologie, de la diagénèse subit par les sédiments depuis 32 Ma mais également de la quantité et de la répartition de la teneur en eau dans la zone vadose. L'hétérogénéité est un paramètre clé dans la caractérisation et la quantification de la phase gaz au cours des expériences qui vont être présentées dans les chapitres suivants. Depuis le début de l'utilisation du site pilote par notre équipe de recherche, l'instrumentation a été modifiée afin de rendre les analyses encore plus précises. L'architecture du site pilote ainsi que le système d'analyses des gaz a permis de réaliser les expériences de simulation de fuite de gaz en contexte vadose et carbonaté.

### Chapitre 4

Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage dans la zone vadose carbonatée du site expérimental de Saint-Emilion

### 4.1. Introduction

L'objectif de cette partie est de caractériser et de quantifier l'extension des panaches gazeux dans la zone vadose carbonatée à partir de la réalisation d'une expérience de fuite de CO<sub>2</sub>, He et Kr dans un puits. Plusieurs injections ont été réalisées durant les 7 dernières années, à différents endroits du site pilote avec des conditions d'injection différentes (Cohen et al., 2013; Rillard et al., 2015). Ainsi Cohen et al. (2013) ont réalisé une expérience de fuite diffuse à partir d'une cavité fermée du massif carbonaté et ont caractérisé le panache de gaz. Rillard et al. (2015) ont effectué une fuite brutale mais en injectant le mélange gazeux à partir du même puits de forage que nous avons utilisé.

Contrairement à l'expérience précédente de Rillard et al. (2015) qui consista à simuler une fuite brutale en contexte de puits de forage, ce chapitre présentera la simulation d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et des gaz rares associés. Cette expérience a fait l'objet d'une publication dans *International Journal of Greenhouse Gas Control* en 2016 (http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.032).

# 4.2. The Demo-CO<sub>2</sub> project: Monitoring and comparison of two shallow subsurface CO<sub>2</sub> leakage experiments with gas tracer associated in the carbonate vadose zone

Kevins Rhino<sup>a,\*</sup>, Corinne Loisy<sup>a</sup>, Adrian Cerepi<sup>a</sup>, Olivier Le roux<sup>a</sup>, Bruno Garcia<sup>b</sup>, Virgile Rouchon<sup>b</sup>, Sonia Noirez<sup>b</sup>, Clemence Le Gallo<sup>b</sup>, Philippe Delaplace<sup>b</sup>, Olivier Willequet<sup>c</sup>, Claude Bertrand<sup>d</sup>, Aicha El Khamlichi<sup>e</sup>

<sup>a</sup> EA 4592 G&E, ENSEGID-Bordeaux INP, 1 Allée Daguin, 33607 Bordeaux, France

b IFP Energies Nouvelles, 1-4 Avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

<sup>c</sup> Dimelco, 156 Rue des Famards – CRT2 – CS10210 Fretin, France

 ${\rm d}$  Algade, Avenue du Brugeaud, 87250 Bessines-Sur-Gartempe, France

<sup>e</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers, France

Keywords:  $CO_2$  geological storage,  $CO_2$  leakage, Carbonates vadose zone, Geochemical monitoring, Noble gas tracers,  $CO_2$  attenuation,  $\delta^{13}C$  (‰) composition

Abstract :

A shallow CO<sub>2</sub> injection experiment was performed on a pilot site near Bordeaux, France, in February 2015. A gas mixture composed of approximatively 90% CO<sub>2</sub> and 5% of each He and Kr as gas tracers was injected through a vertical well, with low injection rate, at 1.80 m depth and into the carbonate vadose zone. A set of geochemical monitoring tools was installed in order to monitor the developing gas plume and to allow comparison between this experiment and a former release experiment which used a higher flow injection was made. Measurement showed a heterogeneous spatial and temporal variation of the gas plume. Difference in time arrival of peak concentration of He, Kr and CO<sub>2</sub> confirmed that diffusion alone did not occur in the porous media. Former studies mentioned advective flow drove through preferential paths. Both advection and diffusion flow may have been observed in the experiment. It also shows that the difference in molecular weights and the heterogeneity of the limestone could lead He to be used as a temporal tracer, and Kr as a spatial tracer as it allows us to estimate the extent of  $CO_2$  plume. The ratios between the various gas components also indicate that a sizeable amount of  $CO_2$  could be consumed before it reaches the subsurface, meaning that the vadose zone could be a buffering zone to  $CO_2$  leakage. The comparison between this experiment and a former one with different injection condition revealed that the presence of advection is dependent of the heterogeneity of the limestone. However, the injection rate induces the amount of gas diffusing or/and advecting. Observations from both, our recent and a previous leakage experiment and future laboratory experiment could improve our understandings of the buffering zone and help to foresee  $CO_2$  leakage for future storage site.

### 4.2.1. Introduction

Capturing  $CO_2$  and injecting it into deep underground geologic formations currently presents great interest, as it is one of the possible options to decrease the accumulation of greenhouse gases in the atmosphere (Bernstein et al., 2013). Storage sites are subjected to security measures to population and the environment. As a consequence, it has been suggested that a maximum of 0.01% CO<sub>2</sub> leakage per year would be the maximum amount of CO<sub>2</sub> tolerated from a CCS site (White et al., 2003; Oldenburg et al., 2003). Therefore, geochemical tools have to be developed to monitor and detect CO<sub>2</sub> leakage from the near surface and the shallow unsaturated zone (the vadose zone). These tools must have the potential to precisely detect and quantify leaks, and discriminate natural signals from anthropogenic ones.

Monitoring CO<sub>2</sub> soil gas has been intensively studied in recent years (e.g. Gal et al., 2014; Beaubien et al., 2013; Lewicki et al., 2007). For example, Myers et al. (2013) used gas tracers in particular as precursors of CO<sub>2</sub> leakage to identify the origin of the CO<sub>2</sub> detected. Those gas tracers were chosen as they were chemically inert and less influenced by biological process, meaning that they could be potential precursor for the CO<sub>2</sub>. This demonstrates the need for precursors to predict preferential paths or heterogeneity of the soil. Indeed, Garcia et al. (2013) and Nickerson and Risk (2013) presented studies with specific isotope signatures, such as  $\delta^{13}$ CO<sub>2</sub>. Humez et al. (2014a and 2014b) presented isotopic tools as ways to determine predominant process during the leakage, which could monitor mixing processes and measure the associated chemical mechanism. However, each approach converges towards the same complex combination of geochemical mechanisms occurring in the vadose zone (Rillard et al., 2015). In order to understand the CO<sub>2</sub> dynamics during a potential leak, it is important to study different patterns of release and the different factors affecting CO<sub>2</sub> mobility.

Leakage experiments were performed at Saint Emilion (France) in order to estimate the contribution of parameters to the  $CO_2$  dynamics. Thus, Cohen et al. (2013) injected a  $CO_2$ -rich gas mixture with associated gas tracers (He and Kr) at a depth of 9 m in a cavity in the

limestone and observed differences between the numerical model and the field data. This emphasized the difficulty faced in building geological models relevant to the diffuse migration of gases at a decametre scale. The monitoring of the gas plume was successful. However, differences in timings and amplitudes were noticed, especially for  $CO_2$ , where a major difference was observed between modelled and field data. Indeed, for the probes near the injection point, the gap between numerical simulations and experiments, concerning  $CO_2$  is about 21 days. Whereas the differences concerning He and Kr are no more than 3.7 days. In the same pilot site, Rillard et al. (2015) performed a leakage experiment using a  $CO_2$  mixture enriched with noble gases at a depth of 3.7 m. The  $CO_2$  mixture injection was made under 2-bar pressure. A diffusive and advective gas migration was observed. It also showed that the difference of the peak arrival time between noble gases and  $CO_2$  could give more information about the dominance of either diffusion or advection processes. In the case of diffusion, displacement would be a function of molecular weight; hence, it could lead to the presence of different molecular speeds.

Nevertheless, there are few studies on the interaction occurring between the geological storage formation and the gas phase. In their study, Oldenburg and Unger (2003a) explained that depending on the type of release, the attenuation efficiency of the unsaturated zone could be drastically different. Higher pressures surrounding the source zone could cause more vertical migration of  $CO_2$ . Chang et al. (2009) stated that interactions between  $CO_2$  and the water phase can complicate attenuation dynamics. Myers et al. (2012) explained that this is due to the inherent anisotropy of the system, but also due to the lack of a fundamental understanding of the actual rock- $CO_2$ -water interaction.

The aim of this study is to understand the attenuation mechanism in the carbonate vadose zone and estimate different processes of transport and reaction. This paper presents the results of a release experiment in the shallow surface of the vadose zone. Then, the results of this paper will be compared to a former leakage experiment which was also performed slightly deeper in the same limestone with a higher injection flow rate (Rillard et al., 2015). Spatial and temporal variation was continuously monitored using a set of probes placed at different depths; soil flux, water content and climatic parameters were also regularly measured. This article describes the methods and tools used to continuously monitor the  $CO_2$  plume.

### 4.2.2. Geological context of the experimental site

The experimental site is located in an underground quarry in the upper Oligocene limestone in Gironde (France). The carbonate formation consists of 30 m thick facies of grainstone to wackestone with a water table situated at a depth of about 21 m. The chosen section for our experiment is made of 1.80 m thick limestone. The first 0.7 m of the formation consists of altered limestone overlain by soil. The soil is made of calcaric cambisols soils (Loisy et al., 2013) with an average thickness of 0.7 m. The vegetation

consists of grass and trees. Around the measurement probes, calcimetry technics revealed a CaCO<sub>3</sub> content of 98%  $\pm$  2%, and porosimetry presented values varying between 28.5% and 41.5%, permeability between 4.3D and 11.8D. The groundwater table is situated at 21m depth. The water saturation in the limestone, measured from TDR method (Time Domain Reflectometry) ranges between 15% and 50%. More details about the petrophysical measurement used can be found in Loisy et al. (2013) and Cerepi et al. (2004). As shown in Fig. 4.1, the experimental site is composed of a 6 m deep central well. A set of six gas probes were placed on a circle centered on the well, with a radius of 2 m. The total volume investigated during the experimental release is about 22 m<sup>3</sup>.



Fig. 4. 1 a) Map of gas probes implementation on the experimental site. The points represent the gas probes profiles to the different depths: s (0.1 m depth), c (0.4 m depth) and k (0.9 m depth). The profiles of probes S1, N1, O1, D1 and E1 are distributed on a 2 m diameter circle centered on the C profile. b) Southwest – Northeast vertical profile of the vadose zone with its geological features. The rectangles represent the gas probes. The sub-surface of the experimental site is composed by soil and altered limestone from the surface to nearly 0.7 m depth, massive limestone from 0.7 m to about 30 m depth. The borehole used for injection is shown. Injection was performed through CK3, while CK2, CK, CC and CS were used as monitoring probes. In the borehole, all probes are located on fine sandstone and each layer is isolated from another by a concrete plug.

### 4.2.3. Materials and methods

### 4.2.3.1. Measurements of environmental parameters

At the surface of the pilot site, a weather station (MiniMet Skye Instruments, UK) was used to measure the surface temperature, the pressure, the relative humidity of surface, the wind speed, the light intensity and the precipitation. A TDR detector (Time Domain Reflectometry, TRIME-PICO 64, IMKO, Germany) was placed at a depth of 0.45 m in the well to collect data of water content. Measurements were performed every 30 min in order to match the environmental parameters of the weather station.

### 4.2.3.2. Gas monitoring

CO<sub>2</sub> and noble gas migration was numerically simulated in order to define the experimental design and the distribution of different gas probe (Garcia et al., 2013). A three dimensional network of 20 gas probes was set up within the vadose zone. Five stations profiles (N, S, O, E and D) allowing for sample collection at three different depths each, were centred on station profile C. Here, sample collection was possible at five different depths (Fig. 1). As a result, three different monitoring layers were created:

- the first gas probe (so-called« s ») is located at a depth of 0.1 m;
- the second gas probe (so-called « c ») is located at of 0.4 m depth;
- the third gas probe (so –called « k ») is located at a depth of 0.9 m depth.

At the C profile of the well, five gas probes located at five different depths (layers) are implemented: s, c, k, CK2 and CK3 probes respectively at 0.1, 0.4, 0.9, 1.2 and 1.8 m depth. These probes were put into a 4.8 cm diametrical hole sealed with rubber and connected to the experimental measurement system through tubes with a diameter of 1.5 mm. Those tubes were connected to U-shaped semi-permeable membranes (Accurel PP V8/2 HF, membrane Gmbh, Germany) to only allow gas to be transferred, as explained in Cohen et al. (2013). For the s and c probes, the sampling points were composed of a gas probe PVC tube with an outer diameter of 2.5 cm and a length of 7 cm perforated and connected to a plastic tube. For the k depth, gas probes containing a steel tip (AMS gas vapour probe, AMS, Inc., USA), and with perforations at 1 cm above the tip were used, as they are more appropriate for the penetration of hard limestone (Rillard et al., 2015).

The experimental gas analysis device was set in the quarry close to the former experimental cavity in order to monitor spatial and temporal variations of  $CO_2$  within the limestone. It is divided into five different blocks as shown in Fig. 2:

- the gas probes set up within the limestone of the injection zone;
- a set of solenoid valves;
- an automatic controller managing the analytical sequence;
- a pump destined to sample the gas in each gas probe (NMP-05B, KNF Neuberger, France);
- a CO<sub>2</sub> LiCor analyzer (LI-820 CO<sub>2</sub> gas analyzer, LI-COR Biosciences, USA) and a mass spectrometer (OmniStar GSD 320-0 series, Pfeiffer Vacuum, Germany) referred from this point as « quadripole » since it is quadric polar analyzer.

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.



Fig. 4. 2 Diagram of the gas analysis device. This analysis system is composed of: (1) the gas probes, (2) solenoid valves, (3) an automatic controller, (4) a pump (NMP-05B, KNF Neuberger, France), (5) on-line CO<sub>2</sub> analyzers (LI-820 CO<sub>2</sub> gas analyzer, LI-COR <sup>®</sup> Biosciences, USA), (6) mass spectrometer (OmniStar GSD 320-O series, Pfeiffer Vacuum, Germany) and (7) a Micro Gas Chromatograph (Micro-GC CP-4900, Varian, Inc., USA). Probes are connected to solenoid valves driven by the controller. This controller switches between purging and gas measurements every 6 min. This experimentally determined measuring time is sufficient to both purge the system and obtain a stable value during the measurement. The gas concentration measurements are recorded with a dataTaker (DT50, DT600, data Taker Pty Ltd.) every 2 min. More detail can be found in Loisy et al. (2013). When a gas probe is opened, the sample gas is analyzed with the Li-Cor and then the mass spectrometer. Micro GC is used once a day for punctual observation and for a control.

All sampling points are linked to a set of solenoid valves through PTFE tubes. The automatic controller manages the opening of the solenoid valves following a previously registered sequence order. Once open, the gas sample goes directly to the LiCor and the quadripole for a 6 minute measurement. Between each sampling point measurement, a 6-minutes dry  $N_2$  stream was injected in order to purge the system and to reduce the humidity as well. The analysis of every probe including the  $N_2$  stream lasts 6 hours. Every probe was then sampled three times per day except the probes of the well which were sampled 6 times per day.

LiCor is an infrared  $CO_2$  analyzer and has a measurement range of 20,000 ppm. The Quadripole has a larger measurement range. The inside ion source ionizes neutral gas particles which are separated afterwards in the mass filter on the basis of their mass-to-

charge ratio. Because of this principle, the Quadripole is the only tool of this experiment detecting  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, He and Kr at the same time.

A micro-gas chromatograph, referred to from this point as micro-GC (Micro-GC CP-4900, Varian, Inc., USA) was placed between the solenoid valve and the vacuum pump through a three-way gate once a day. It provided measurements up to 100% of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar.

Those three gas analyzers were calibrated using standard  $CO_2$  bottles: 950 800 ppm, 49 290 ppm, 20 040 ppm, 10 100 ppm, 5 000 ppm and 1 000 ppm. Those standards where directly injected into the devices with low pressure to recreate the conditions within the limestone.

Once a day, gas samples were collected in stainless steel gas cylinders with Swagelok valves and analyzed in the Geochemistry-Petrophysics IFPEN Department <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotopic laboratory. The sample points chosen were O1C and O1S. The isotopic ratio was measured by GC-C-IRMS (gas chromatograph-combustion-isotopic ratio mass spectrometer). The isotopic ratio of the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C was assessed using a triple collection mass spectrometer MAT253 (Finnigan Mat-Thermo Fischer) coupled to a gas chromatograph. The isotopic ratio of <sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He was determined using a high resolution spectrometer. As explained in Garcia et al. (2012), repeatability and accuracy of the analysis of the internal reference standard allowed uncertainties on the  $\delta^{13}$ C value of 2% to be obtained for gas samples with a CO<sub>2</sub> molar fraction of up to 1%.

An automated flux chamber (LI-800-103 Survey Chamber, LI-COR Biosciences, USA) was deployed at the top of the surface of the injection zone. Measurements were performed every 30 min.

### 4.2.3.3. Experimental setting

A gas mixture containing precisely 90.8%  $CO_2$ , 3.94% He and 5.06% Kr was injected at 1.8 m depth into the vadose zone through the well of the injection zone, at the CK3 sample point (Fig. 1). A volume of approximately 3 m<sup>3</sup> was injected on the 18th of February with an injection rate of 0.084 m3.h-1 under a pressure of 0.5 bar for a period of 24 h. In order to be sure of a diffusive gas migration from the CK3 point of the well, a constant pressure and injection rate was used. After the injection, gas monitoring was performed in order to measure the spatial and temporal variation of the CO<sub>2</sub> plume and its associated gas tracers.

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

### 4.2.4. Results

### 4.2.4.1. Evolution of Climatic parameters: temporal and spatial variation

Time series of surface precipitation rate, water content in the soil, temperature, pressure, wind speed and CO<sub>2</sub> flux are presented in Fig. 4.3. All of those parameters were measured during two weeks before and following the injection day. The two weeks period before the injection is characterized by low precipitation rate values with a median of 1.24 mm/day (Fig. 4.3a). On the contrary, the weeks after the injection, between the 18th of February and the 4th of March, the precipitation rate is characterized by a higher value with an average of 4.4 mm/day. Over the monitoring period the water content ranged around 14.4% and its variations was very low (Fig. 4.3b). Fig. 4.3c shows the surface temperature signal. It reveals diurnal fluctuations, a direct consequence of the sun course, and a medium temperature of 5 °C. The temperature within the limestone, measured using the TDR probes, fluctuated around 13 °C and presented very low variation compared to the surface temperature (Cohen et al., 2013). Cerepi et al. (2004) showed that the quarry temperature was fixed between 13 °C and 14 °C all year round, because of the properties of the limestone and the water content, which prevent high temperature change. The pressure signal does not show any diurnal change compared to other climatic parameter's signals (Fig. 4.3d). However, the signal fluctuated around an average value of 1015 Pa. The wind speed (Fig. 4.3e) ranges between 100 and 350 m.s<sup>-1</sup> with a median of 250 m.s<sup>-1</sup>. Fig. 3f presents the evolution of  $CO_2$  flux, during the monitoring period. The  $CO_2$  flux signal generally shows a slow increase from the beginning of the acquisition until the end. Diurnal fluctuation can be observed for the entire signal, showing the influence of temperature and the sun on CO<sub>2</sub> production.



4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Fig. 4. 3 Time series of the climatic parameters recorded on the surface between 30<sup>th</sup> January 2015 and 4th March 2015. From the top to the bottom (a) Daily precipitation (mm), (b) Daily water content measured by TDR probes (TRIME®-PICO 64, IMKO, Germany) monitored at 0.35 m depth in the limestone (%), (c) Hourly air temperature (°C), (d) Hourly air pressure (mbar), (e) Hourly wind speed (m/s), (f) Hourly CO<sup>2</sup> flux (µmol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) measured by a flux chamber on the soil surface (LI-8100-103 Survey Chamber, LI-COR® Biosciences, USA). The grey rectangle represents the injection period.

### 4.2.4.2. Evolution of concentration of CO<sub>2</sub>, He and Kr

### 4.2.4.2.1. Natural concentration before injection

The days before the injection are characterised by  $CO_2$  concentration ranged between 400 and 600 ppm in all probes but C and S layers who ranged between 450 and 5000 ppm. Nevertheless, such variability should not be unsettling. High  $CO_2$  concentrations at such depths are induced by the biology activity of microorganisms and roots. Lower concentrations are caused by gradients between the atmosphere and the soil, which induce degassing to the atmosphere (Loisy et al., 2013).

### 4.2.4.2.2. Dynamic of CO<sub>2</sub>, He and Kr in the well

From this paragraph, "retention time" refers to the necessary time for a gas to reach its maxima, and "gas plume" is the panache of gas within the limestone.

In the first part, a great difference between the amount of  $CO_2$  in CK3 and in the rest of the profile can be observed (Fig. 4.4a). At the injection point, the  $CO_2$  concentration increased from an initial 480 ppm to about 800 600 ppm within 24h after the injection (Fig. 4). Then, 48h after the injection, the concentration had decreased to is about 500 000 ppm, i.e. 62% of the former acquisition data point (Fig. 5a). A quick linear regression performed on the CK3  $CO_2$  time series shows an exponential decrease whose slope is presented in Table 1 and will be explained further. This proves that diffusion conditions were reached at the injection point.

In CK2, a noticeable increase in the  $CO_2$  concentration can be observed, from an initial 480 ppm to a stable level reached 96h after injection at 45 000 ppm. This stage lasts for approximately 12h and then follows a slow decrease with a weak slope.

During the major part of the acquisition time, the variations in  $CO_2$  concentration are nearly the same in CK and CC (Fig. 4.5a). Compared to the decreasing tendency observed in CK3 and CK2, a zone where the gradient is low seems to be created between CC and CK with concentrations that fluctuate around the respective median values of 20 000 ppm and 19 000 ppm. No retention could be observed in those probes.

Low variations could be observed at the surface probe CS. The entire acquisition data varies around the upper atmospheric values, between 500 and 800 ppm, without a noticeable retention time.



4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Fig. 4. 4 Time series of the  $CO_2$  concentrations after the injection period at the borehole profile measured by the mass spectrometer (Quadripole). The gas release period is represented by the grey shaded area. Left axis shows the evolution of  $CO_2$  concentration in CK3. Right axis shows the evolution concentration in CK2, CK, Cc and Cs. b) Time series of HeKr concentration of the gas probes of the well (ppm). Right axis shows the evolution of K2, CK, Cc and Cs. c) Time series of Kr He concentration of the gas probes of the well (ppm).

Retention times show most of the time that He maxima are reached before Kr maxima (Table 4.1) implying that He diffuses faster than Kr. No He maxima could be measured in the well probes because of wet tube problems that caused the acquisition to start later than previewed. In those cases, the retention time is inferior or equal to 24h, as shown in Fig. 4.4b. In the well, Kr retention time increases with the distance to the injection point with 48h, 52h, and 130h for CK2, both CK and CC and CS respectively (Fig 4.4c). A more important Kr signal loss than He can be observed for successive probes in the well (Fig. 4.5b, 4.5c). A 10% of the He detected in CK2 is found in CK, whereas this is 7% for the Kr. Also, for the probes CC and CS, this was about 10% for He and 3% for Kr. Considering that He retention times are inferior to 24h for the well probes, this could mean that He diffuses vertically faster than Kr. This is in agreement with the fact that He is lighter than Kr (atomic weights of 4 and 84, respectively).



4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Fig. 4. 5 Vertical evolution of the daily CO<sub>2</sub>, He and Kr concentrations in the profile C. a) geological profile with the probes location. Averaged daily vertical CO<sub>2</sub> concentration (ppm) measured with a mass spectrometer in probes CS, CC, CK, CK2, and the injection point CK3 (at 0.15 m, 0.45 m, 0.95 m, 1.2 m and 1.75 m depths, respectively) in the hours following the injection. Averaged daily vertical He b) and Kr c) concentrations (ppm) measured with a mass spectrometer in probes CS, CC, CK, CK2, and the injections following the injection probes CS, CC, CK, CK2, and the injection point CK3 in the hours following the injection.

Probes	Depth (cm)	Distance from	Gas	Retention	Cmax (ppm)	1/ <sub>11</sub>	Correlation	Delay to
		the injection		time (h)		, k	coefficient R <sup>2</sup>	CO <sub>2</sub> (h)
	100	point (cm)						
CK3	180	0	$CO_2$	-	809730	4.37	0,9	-
			He	-	> 10 800	2.62	0,92	-
			Kr	-	> 22 800	2.99	0,95	-
CK2	120	60	CO2	96	46 200	27	0,7	-
			Не	-	> 5 000	2.81	0,93	-72
			Kr	48	4 400	3.51	0,9	-48
СК	90	90	$CO_2$	_	> 20 000	-	-	_
GIT	20	20	He		> 500	3.09	0.9	
			Kr	48	222	3.34	0,9	_
			IXI	10	555	5.54	0,7	
СС	40	140	$CO_2$	-	> 15 000	-	-	
			Не	-	> 250	3.39	0,9	-
			Kr	52	175	3.33	0,9	-
CS	10	170	$CO_2$	-	> 800	-	-	
			He	-	> 16	-	-	-
			Kr	130	3	-	-	-
N1S	10	262	CO <sub>2</sub>	116	26 000	-	-	-
			Не	-	> 3 000	2.87	0,9	-92
			Kr	50	1 292	4.07	0,9	-66
N1C	40	244	$CO_2$	116	15 500	_	_	_
NIC	10	2-1-1	Ho	-	> 2 000	2 99	0.0	-92
			Kr	50	> 2 000	457	0,5	-56
			IXI	50	030	4.57	0,9	-00
S1K	90	219	$CO_2$	115	12 990	12.5	-	-
			Не	63	298	6.67	0,9	-52
			Kr	148	143	-	-	33
E1K	90	219	CO2	96	16 000	-	-	-
			Не	-	> 1 400	3.65	0.9	-72
			Kr	107	533	4.39	0,9	11
01S	10	244	CO2	126	6 000	-	-	-
			He	63	39	-	-	-63
			Kr	150	11	-	-	24
D1C	40	244	CO2	-	> 10 000	-	-	-
	-		He	-	> 1 000	3.06	0.9	-
			Kr	100	264	4.55	0.9	-
					-			

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Tableau 4. 1 Peak characteristics of different probes for  $CO_2$  He and Kr.  $1/\mu$  represent the retention factor necessary to move a mole of gas. It was calculated by exponential regression. All the result presented has a coefficient correlation superior to 0.8 proving the exponential decay of every probe showing a  $1/\mu$ .

### 4.2.5. Spatial and temporal evolution of the gas plume through the experimental site

Fig. 4.6a and 4.6b illustrate the evolution of  $CO_2$ , He and Kr in the East-West and North-South transect, using Surfer<sup>©</sup> (Golden Software) code. A mathematical calculation was done using a modified Shepard's method. Based on the same principle of the Inverse Distance Weighting (IDW), the Shepard's method is a type of deterministic method for multivariate interpolation with a known scattered set of points. A heterogeneous spread of the gas plume can be observed. An significant important amount of He and Kr, 2500 and 390 ppm respectively, is measured in N1S 24 h after injection. Table 4.1 shows that He retention time in N1S and N1C could not be measured. Therefore, a greater amount of gas could have gone through those probes. The system seems to reach a stable stage with low evolution of  $CO_2$  concentration. In the S profile, the signal of the injected gas is, in contrast to the N profile, first detected in layer k with 180 and 2 ppm, respectively, for He and Kr (Fig. 4.6b). Conversely to the profile N, the retention time of layers s and c of the profile S could be measured less than 48 h after injection. The amount of Kr is however very low in the S profile with concentration inferior to 100 ppm in all layers. Increases of the concentration in  $CO_2$  are detected in all probes except for S1K.

Greater amount of He reaches E1K than in CK which is closer to the injection point. (Table 4.1). A preferential path seems to exist between the injection point and the profile E, as Kr which is heavier than He, reaches E1K than O1K and CK (table 4.1). Nevertheless, it can be pointed out that all the probes of the E profile are reached by He gas plume, whereas it is not the case for Kr gas plume (Fig. 4.6a). He retention time is observed at E1S at t=24h after the injection (with a concentration of 200 ppm), whereas Kr retention time is measured 144 h (Table 4.1) after injection with a concentration equal to 10 ppm. In E1S and E1C, Kr content is close to the detection limit. Kr gas spread barely reaches surface probes. On the contrary, when probes of the same layer such as CC, D1C and N1C are considered, Kr concentration is higher in the probes out of the well (175, 264 and 656 ppm, respectively). It is known that Kr is heavier than He. Hence, it could preferentially diffuse horizontally. However the data put in evidence a preferential migration from the injection point to specifically probes. It may likely be a combination of several mechanisms that could lead to such behaviour. According to the former leakage experiment of Rillard et al. (2015), a preferential path exists between the well and the probes of the N profile. Only a small amount of CO<sub>2</sub> reaches the probe of the C profile. The dynamic is very slow.





### 4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Fig. 4. 6 a) Evolution of  $CO_2$ , He and Kr concentrations within the East-West transect of the vadose zone. The red plots pinpoint the position of the sample station. The Surfer code was used, performing the calculation with a modified Shepard Method. The graphic models represent the evolution of the gas plume respectively 24h and 96h after the injection for He, Kr and  $CO_2$ . The scale was made in a logarithmic mode. b) Evolution of  $CO_2$ , He and Kr concentrations within the South-North transect of the vadose zone. Red plots represent the location of the gas probe within the limestone.

#### 4.2.6. Evolution of the isotopic composition

O1C and O1S sampling points were chosen to conduct <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He measurements, in order to show isotopic fractionation because only diffusion occurred at those points in the previous experiment. Nevertheless, the amount of He was too low to perform measurements. As shown in Fig 4.6a, very low He concentrations were found in O1S and O1C.

He was only detected 63h and 120h after the injection respectively for 01S and 01C;  $CO_2$  concentrations fluctuated around a median value of 4000 ppm in 01S and 690 ppm in 01C (Fig. 4.6a and table 4.1).

The He isotopic measurements were performed for CK2 and E1C in the release experiment of Rillard et al. (2015). <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He isotopic signal, function of total He concentration can be observed in Fig. 7a. The 3He/4He value of atmospheric He is 1.39 10-6 for a total He concentration of 5.24 10-4%. On the contrary, the isotopic signal from the injected gas was 7.82 10-8 for a He concentration of 4.05%. A mixing curve (whose end members are the injected gas and atmospheric concentration) was plot. Data from samples taken after the gas injection are spread between the two end members. Nevertheless the distribution of the E1C plots suits with the mixing line whereas CK2 plots are more distant. Weiss (1970) explained that 3He is much less soluble in water than <sup>4</sup>He in water. Pore filled with water could imply an increase of the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio and then a gap between the plot and the mixing line. However Rillard et al (2015) explained that the days preceding and following their injection experiment was characterized by rainy and sunny days respectively. Water content at 45cm depth (layer of E1C) showed a constant decrease during the weeks following the injection experiment what imply for E1C that less 4He would be in the aqueous phase. The plot would then fit better with the mixing line. No information on water content at the depth of CK2 (120cm) could be extracted, but the hydraulic discharge from above layers could induce a water content non negligible at this layer. Hence, it could lead to the increase of the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio for CK2. Moreover the E1C was known to be a sample where diffusive transport occurred. The distribution at the average of the mixing line may represent the behaviour of diffusive transport. As consequences, advective transport may occur at the average of CK2 which distribution does not match well with the mixing line. The He isotopic signal can then also be used as a tracer of the injected gas.

A mixing curve between the isotopic end member of the baseline and atmospheric  $CO_2$  composition was made (Fig. 4.7b). The atmospheric isotopic composition was considered to be equal to 0.04% and  $\delta^{13}C_{CO2} = -7.5\%$ . The end-member is a theoretical plot with a

100% baseline CO<sub>2</sub> composition (Rillard et al., 2015; Garcia et al., 2012; Cohen et al., 2012) with  $\delta^{13}C_{CO2}$  = -19.6%.



Fig. 4. 7 a) Evolution of isotopic 3He/4He ratio in the time as a function of total He concentration (ppm). The two end members of the mixing line were chosen as the ratio in the atmosphere and the ratio found in the injected mixture gas. b) Results and comparison of the CO<sub>2</sub> and isotopic  $\delta^{13}$ C (‰) composition measured during the experiment of March 2014 (Rillard et al., 2015) and February 2015 (this work). The marks of the March 2014 experiment are in grey. Br probe was a pro tempore probe at approximately one metre from the profile C and at a depth of 0.6 m. Mixing process between air (white circle) with a composition equal to 0.04% CO<sub>2</sub> (1/CO<sub>2</sub> = 25) and  $\delta^{13}C_{CO2} = -7.5$  per mil and baseline soil composition. "Baseline end member" corresponds to a composition defined at 100% CO<sub>2</sub> (1/CO<sub>2</sub> = 0.01) and  $\delta^{13}C_{CO2} = -19.5$  per mil calculated considering black circles representing the baseline soil composition. The black line corresponds to the median mixing curve between soil end member and atmosphere composition (modified from Garcia et al., 2012), the two dashed lines represent maximum and minimum mixing curve values that cover the entire baseline gas composition domain. The error bar is ±2%. The blue rectangle represents the plot of this release experiment.

The results show first an injected gas composition of  $\delta^{13}C_{CO2} = -35.44\%_0$  for a CO<sub>2</sub> concentration equal to 90.8%. The isotopic composition ranges between -14.27 to -17.28‰ in O1C and between -21.10 to -9.61‰ in O1S. Fig. 4.7b shows that the samples are distributed in the average of the mixing curve area. The isotopic mixing curve represents the evolution of the  $\delta^{13}C_{CO2}$  composition between an atmospheric sample (at 0.04 % of CO<sub>2</sub>) and a theoretical sample of 100% of atmospheric CO<sub>2</sub>. The plot of 2014 baseline shows that a sample composed atmospheric CO<sub>2</sub>.  $\delta^{13}C_{CO2}$  of O1C samples are close to the atmosphere isotopic composition plot yet slightly outside of the mixing curve. This underlines a strong influence of the atmospheric pole on this probe and a weak exogenous influence. Trumbore and Druffel (1995) showed that the composition of O1C samples is a distinctive feature of a mixing between soil and atmospheric CO<sub>2</sub>. O1S samples of the 20<sup>th</sup>, 23<sup>rd</sup>, 25<sup>th</sup> of February and 3rd of March are distributed along the mixing curves, whereas the 22<sup>nd</sup>, 24<sup>th</sup> and 27<sup>th</sup> plot samples are slightly above the mixing curves. These findings firstly show that the plots matching the mixing line are enriched with atmospheric CO<sub>2</sub>. The other samples are included in the soil CO<sub>2</sub> range of values (Trumbore and Druffel, 1995).

This may underline the influence of biologic background process. Br and E1C samples of the Rillard et al. (2015) experiment plot clearly are strongly below the mixing line curves, and hence are only weakly influenced by the atmospheric CO<sub>2</sub>. At the contrary, their  $\delta^{13}C_{CO2}$  values lie is closed to the injection value whose <sup>13</sup>C is more important. The  $\delta^{13}C_{CO2}$  composition being slightly more significant than that of the injected gas the injection plot may describe the n a beginning of a mixing between the exogenous and soil gas CO<sub>2</sub> gas phases. CK3, CK2, CK and CS data plot are in the average of the mixing curves and their  $\delta^{13}C_{CO2}$  readings range around that among the soil CO<sub>2</sub>. However, baseline values by Rillard et al., (2015) showed that those probes did not present naturally this range of CO<sub>2</sub> concentration background. As a consequence, our data seem to indicate the mixings a mixing between an exogenous and background CO<sub>2</sub> soil gas phase.

### 4.2.7. Discussion

### 4.2.7.1. Spatial and temporal variation of CO<sub>2</sub> and noble gases

The gas concentration measurements displayed high temporal and spatial variation within the vadose zone. As mentioned previously, the evolution of nearly each gas concentration incorporates generally three phases: an increase in concentration until a maximum concentration is reached followed by a stability phase and finally a decrease of the gas concentration back to baseline values (Fig. 4.4). The timeframes required reaching a maximum concentration and then to return to baseline values are different. Different mechanisms could be proposed to explain these observations.

The decrease in gas concentration can be described using the following exponential expression:

$$C(t) = A \cdot e^{\mu \cdot t}$$

with  $\mu$  a coefficient depending of the diffusivity coefficient of the specie, water content and the heterogeneity of the carbonate formation and with t the time. This value directly describes the time needed for a mole of gas to be displaced. Table 4.1 shows different coefficients obtained for the gas probes. The further the probe is from the injection point, the slower the displacement. This suggests the presence of a resistance from the rock framework over the spread of the gas. Cohen et al. (2013) showed that the heterogeneity of the carbonate formation plays a important role on the temporal and spatial dynamic of the gases. It takes longer and is more difficult for a mole of gas to reach a probe which is placed far away the injection point because of the petro physics specificity of the rock framework. It should be reminded that porosity ranges between 28.5-41.5% and permeability between 4.3-11.8 D. These matches with the fact that He retention time could not be measured into every probe. The high porosity combined with the low weight of He may have allowed it to diffuse really fast to the surface. The slowing down could only be the transfer to the aqueous phase. Nevertheless, the rock framework is heterogeneous. Oldenburg and Unger (2003b) explain also that the porosity of the unsaturated zone has the potential to influence the horizontal and vertical transport of the  $CO_2$  plume by changing the pore volume available to the gas phase  $CO_2$  plume. As a consequence, a decrease in of porosity could increase the velocity of the gas. Thus, depending of the permeability and the porosity in the close vicinity of a probe, the behaviour of the gas phase could be very different. It should also be pointed out that the soil structure changes completely at the depth of CC (45 cm); it changes from a whole carbonate formation to the earthy soil, which could contribute to a reduction in speed of the gas plume. The exponential decrease is barely observed for the  $CO_2$  concentration evolution because it could not be correlated with exponential regression. This suggests the presence of other mechanisms than just diffusion. It could likely be a reactive process, such as solubility trapping (Oldenburg et al., 2003).

When probes of the same layer are considered, such as CC, N1C and D1C, the function  $(1/\mu)$  for the Kr specie is lower in the well (Fig. 4.6a, 4.6b and table 4.1). The amount of Kr is higher out of the well with 175, 656 and 264 ppm, respectively. The arrival time peak in D1C (100 h) is twice that in CC (52 h). Because of its molecular weights, its horizontal diffusivity coefficient would be higher than its vertical one. The amount of gas going through a probe could be independent of time in this configuration. A more appropriate picture of the extent of the gas plume is then given through the Kr behaviour. Kr could be seen as a spatial gas tracer in this experiment.

In contrast to Kr, concerning the He specie, when probes of the same layers are considered, such as CK, S1K and E1K, the results revealed that the function  $(1/\mu)$  is higher in the well than in S1K and E1K (Fig. 4.6a, 4.6b and table 4.1). He concentration could be dependent of space and time. The vertical diffusivity coefficient would be higher than its horizontal one, as He is lighter than Air and Kr. The displacement of moles of He would be faster vertically than horizontally. He could be an adequate precursor for this experiment. He diffuses faster and could diffuse more vertically than  $CO_2$ . So it could indicate the pending arrival of  $CO_2$ . It could be qualified in this experiment as a temporal gas tracer.

However this result is not in agreement with the work Carrigan et al. (1996) who showed that He arrival time was longer than SF6 that is less diffusive. They detailed the presence of micro fracture into the porous media. According to their work, the high diffusivity of He would impede its transport along a fracture by allowing it to diffuse out of the vertical flow into the porous media more effectively than SF<sub>6</sub>. As a consequence, in our study, it would mean that He would diffuse out of the observation area faster than Kr but would be transported slower through the fracture fault. Such a hypothesis could be part of the transport process in our experiment. However, even in the N profile, known to present fracture He was detected prior to Kr. And in Rillard et al.'s study Kr and He was detected at the same time in the N profile. Table 1 shows that He was detected before Kr in most probes and that diffusion was observed at the average of those probes. Moreover, Kr and He arrival time peaks in CK2 and CK, which were the closest probes to the injection point, were detected at the same time as in N1S and N1C (Table 4.1 and Fig. 4.6). The gas tracers

are then not dependent of time or space in this case. These could emphasize the presence of a preferential path between the injection point and the profiles of N and E, as mentioned in Rillard et al. (2015). The transport in the porous media may likely be a combination of the transport described by Carrigan et al. and the classic diffusion.

Between CK3/CK2 and CK2/CK, a significant loss of both CO<sub>2</sub> and gas tracers concentration is observed. From the injection source CK3, the diffusion of the gas plume exists in all directions. The amount going through each direction depends on the near physical and chemical properties of the limestone. Between CK2 and CK, the change of the soil nature implies changes in the porosity and permeability. No precise petro physics data could be yet picked up at this depth. But the heterogeneity of permeability and porosity in the rock framework could favour lateral diffusion at those interfaces. Further studies could be required to affirm this hypothesis. Then the mechanism involved could be partly physical since noble gas tracers are not affected by chemical reaction (Gilfilian et al., 2011). The permeability and porosity of the system could incite the gas plume to be moved preferentially laterally (Soler, 2016). However, water content could also be present at this depth and could favour a transfer of the gases into the aqueous phase. But at 90 cm depth, no water content data could be measured. Nevertheless, previous studies (Cohen et al., 2013; Loisy et al., 2013) showed that the water content could reach 35% in the rock framework. In that case, a chemical balance could take place between the dissolution of  $CO_2$  and the precipitation of calcite, hence trapping  $CO_2$  (Chang et al., 2014). The rock framework at this depth seems to act to reduce the leak of CO<sub>2</sub>. This transition zone could then be a buffering zone. The vadose zone could react to the leak by reducing the  $CO_2$ concentration through physical and chemical mechanism. Further studies have to be done to clearly identify the process which takes place in this mechanism.

### 4.2.7.2. Diffused CO<sub>2</sub> versus reactive CO<sub>2</sub>

Mixing lines were determined between baseline values and the injected point (Fig. 4.8 and Fig. 9). Three different mixing lines were plotted for CS, CC and CK. Specific mixing lines of CK2 and CK3 were not made as their baseline value is the same as CK. A set of data describing the ratio per probe and per day was plot alongside the mixing curve to study the behaviour of the gas phase. For each probe, every measurement dates from February 19<sup>th</sup> to March 1<sup>st</sup> (after the injection).

First of all, the mixing line "air" is represented between the two end members of the injection value and the atmosphere signal. A good correlation between modelling lines and our experimental data are present.



4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Fig. 4. 8 Graphical representation of element/element ratios within the limestone for the probes of the well. Four mixing lines were calculated. The first represents the mixing between atmospheric and injected ratio. The three others represent the mixing lines between respective baseline values of CS, CC and CK and their injected ratio. The ratios for CS, CC, CK, CK2 and CK3 probes were calculated for the same time and plotted in function of their respective He and the  $CO_2$  concentration. a)  $CO_2/Kr$  ratio as a function of total  $CO_2$ concentration in the well; b) He/Kr ratio as a function of total He concentration in the well; c)  $CO_2/He$  ratio as a function of total  $CO_2$  concentration in the well; d)  $CO_2/Kr$  ratio as a function of the  $CO_2/He$  ratio.

#### • CO<sub>2</sub>/Kr ratio evolution

Fig. 8a shows the evolution of  $CO_2/Kr$  ratio within the limestone after the injection. CS data plots near atmospheric composition and along the mixing line CS. It is strongly under the influence of degassing toward the atmosphere. CK and CC data plot along their respective mixing lines. Measurements are shared near their respective baseline pole.  $CO_2$  data show low variation between the depth of CK and CC. However these range over 100-1000 and 160-1800  $CO_2/Kr$  respectively for CC and CK. This can be explained either by a decrease of Kr content or/and an increase in CO<sub>2</sub> concentration. CK2 data plots are conversely not distributed along a mixing line. Indeed, the diffusion coefficient of Kr is lower than the CO<sub>2</sub> one. However, CO<sub>2</sub> is much greater influenced by solubility than Kr is. After dissolution into the aqueous phase, CO<sub>2</sub> may potentially react with carbonate minerals. This process would have an impact on the amplitude of  $CO_2$  in the first place. This is why the first days following the injection are characterised by low CO<sub>2</sub>/Kr values given that Kr is relatively more abundant than CO<sub>2</sub>. The end of the acquisition emphasised a slight increase of CO<sub>2</sub> content and a decrease of Kr content that diffused faster out of the probe than CO<sub>2</sub>. In contrast, CK2 data are not distributed along a maxing line. At the CK3 probe, concentrations of each element constantly decrease. The data plots converge to the mixing line of CC and CK with the time. This can also be explained by the fractionation between Kr and CO<sub>2</sub>. In this paper, fractionation means the separation of gas phases. The difference in diffusion between Kr and CO<sub>2</sub> plays a predominant important role within the limestone. However, in CK and CC, CO<sub>2</sub> concentration is nearly constant with strong correlation with the mixing line, despite the difference in diffusion between the gases (0.160, 0.617 and 0.136 cm<sup>2</sup>/s, respectively, for CO<sub>2</sub>, He and Kr in the air (Kestin et al., 1984)). In the case of our experiment, it may explain why the injected CO<sub>2</sub> could not be detected in CK and CC.

#### • CO<sub>2</sub>/He evolution

In Fig. 4.8c, CS data plots are close to the atmospheric pole because of the strong impact of atmospheric CO<sub>2</sub>. Indeed, CC and CK show low variations in CO<sub>2</sub> content with time, but their respective  $CO_2/He$  ratios are in the average of their respective vertical asymptote. The difference in diffusion between He and CO<sub>2</sub> may imply that the injected gas may not have reached CC and CK.  $CO_2/He$  ratio in CK2 constantly increases. The beginning of the acquisition shows the first data plot below the mixing lines. This underlines a phenomenon of fractionation. He is relatively more abundant than  $CO_2$  because its diffusion coefficient suggests higher diffusion rates when compared to  $CO_2$  more important than  $CO_2$  (0.617 for He and 0.160 for  $CO_2$  in the air (Kestin et al., 1984)). This observation could be confirmed in CK3.  $CO_2/He$  ratio increases constantly, but absolute  $CO_2$  content decreases.

#### He/Kr ratio evolution

Fig 4.8b shows that CS data plots are still very close to the atmospheric pole. Nevertheless the variation of He concentration is more distinct to what could be observed earlier. He abundance in the atmosphere is very low. As consequences, the impact of atmospheric He is weaker than for the CO<sub>2</sub>. On the other hand, phenomenon of fractionation can be observed in CK3, CK2, CK and CC. No retention time could be measured in the well which

signifies that the He content is constantly decreasing in all probes. Division due to differences in speed diffusion causes the He/Kr ratio to be lower than the mixing line. The short increase episode would mean a beginning in the decrease of Kr content in that probe.

### • CO<sub>2</sub>/Kr ratio vs. CO<sub>2</sub>/He ratio

The same observation can be made in Fig. 4.8d with the CS plot strongly impacted by atmospheric CO<sub>2</sub>. CK and CC plots also follow the trend of their respective mixing lines. However, their data plots values remain lower than their mixing lines. This may confirm the hypothesis of a chemical phenomenon consuming gaseous CO<sub>2</sub> within the vadose zone. Indeed, knowing He content is constantly decreasing. CO<sub>2</sub> should increase more to reach the mixing line. It may show that chemical reactions could prevent the CO<sub>2</sub>/He ratio from increasing further. This process is particularly strong in CK2 and CK3, where data plots are far from the mixing line of CK. Despite the increase of both the CO<sub>2</sub>/Kr and CO<sub>2</sub>/He ratio, the mixing line is not reached.

### 4.2.7.3. Advective vs. diffusive transport

Fig. 4.9 presents ratios made for N (which is considered as a probe where advective flow occurs) and E probes (where diffusion transport occurs). A mixing line was made for each group of probes (baseline: 1.1% CO<sub>2</sub> for N series probes and 0.7% CO<sub>2</sub> for E series probes as a median of the three layers of each profile (k, c ,s)).

N series probes show low variation of  $CO_2$  content with high variation of  $CO_2/Kr$  ratio. Data plots are shared along their respective mixing line. At the contrary, data plot of E probes are more dispersive, especially E1C. Despite the decrease of Kr concentration due to difference of speed diffusion and its low solubility, the ratio  $CO_2/Kr$  does not change for several days. This shows that gaseous  $CO_2$  disappears (probably into the aqueous phase) relatively as fast as the diffusion of Kr. This hypothesis is strengthened by the decrease in  $CO_2$  in time (Fig. 9) with no change of the ratio  $CO_2/Kr$ . This may show a combination of both reactional and diffusive processes. Diffusion alone could not make the ratio unchanged for that long.

Indeed, the study of the  $CO_2/He$  ratio leads to the same conclusions. E series probes are dispersive too. In E1C,  $CO_2$  content varies in switchback, which could emphasize a competition between gaseous  $CO_2$  consumption (dissolution into the aqueous phase) and the fast diffusion of He. On the contrary, N data plots fit nearly perfectly with the mixing line. Advective flow brings the gas in the N probe with a ratio that is relatively close to the one generated by the mixing line.

At the CC and N probes, the evolution of element ratio is similar (low  $CO_2$  variation, data plot fitting strongly with mixing line), despite the fact that diffusion and advective transport occurs respectively at their average.

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.



Fig. 4. 9 Graphical representation of  $CO_2/Kr$  and  $CO_2/He$  ratios within the limestone for N and E probes. Three mixing lines were performed determined for each profile, with and the last one representing the mixing between the atmospheric and injected ratio. Ratios of N1S, N1C, N1K, E1S, E1C, and E1K calculated for the same time were plotted based on their respective total He and CO2 concentration. a)  $CO_2/Kr$  ratio as a function of total  $CO_2$  concentration in N and E profile; b) CO2/He ratio as a function of total  $CO_2$  concentration in N and E profile.

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

#### 4.2.7.4. Comparison between two leakage experiments on the site

Two leakage experiments have been performed using station C as injection well during the past two years. A volume of  $3m^3$  of a gas containing approximately 90% CO<sub>2</sub>, 5% each of He and Kr, was first injected at 3.7 m depth (CK4) in 2014. The injection lasted for 14 hours with a constant pressure of 2 bars and a flow rate of approximately 0.21 m<sup>3</sup>/h (for more details see Rillard et al., 2015). Comparatively, the release carried out in 2015 and described in this paper had a flow rate of 0.084 m<sup>3</sup>/h.

In each experiment, a rapid decrease in gas concentration was observed at the injection point. On the other hand a rapid increase in  $CO_2$  and associated gas tracers was observed in the probes: CK2 for our experiment and CK3 for the first release. Nevertheless, the maxima concentration in Kr was measured in CK2 (with 4 400 ppm) in the second experiment, whereas a higher amount of gas tracers was detected in CK, CC and CS in the first release (more than 1400 ppm. Those three probes are located further away (2.75 m, 3.25 m and 3.55 m, respectively) from the injection point than CK3 and CK2 (1.95 m and 2.5 m, respectively).

He also presented a greater maximum concentration in CK2 for our experiment (> 8 000 ppm) and in CK (8 854 ppm) than for the experiment by Rillard in 2014 (Rillard et al., 2015). This different behaviour of the gas probe of the well for two different experiments could imply that the gas displacement is not driven by the same mechanism. Indeed, advection transport is performed by differences in pressure gradients between two points. Considering the flow rate at the injection point, and the inherent physical properties of the limestone (water content, pressure at each measurement point), it could be supposed that in CK and CC the pressure gradient was higher than in CK2 in the advective release or that it could exist a preferential path linking CK4 and CK. On the other hand, diffusion is theoretically driven by difference between concentrations over distance. Therefore, CK2 is basically the closest probe to CK3, and thus the probe which would receive the highest exogenous signal. It may indeed be a combination of the two processes. Garcia-Anton et al. (2014) precise that the physical gas transfer dynamic within the vadose zone results from the combined action of diffusion and advective transport processes.

Fast retention times were also observed in N1S, NC and E1K for both experiments. In the first release, the retention time of all the gas was the same in the N and E profile. As a consequence, this suggests the presence of a preferential path between the well to the N and E profile. Moreover, the fact that no delay between the retention time of the CO<sub>2</sub> and its tracers were observed could mean that the displacement of gas was driven by an advective flow. The amount of CO<sub>2</sub> is also more significant in the first experiment (N1S: 54 907 ppm in the first release and 26 000 ppm in the second release). Generally, despite the different parameters inherent of the limestone (water content, tortuosity...), similar behaviour of the gas has been observed with different intensity. This indicates that the displacement of the gas plume is independent of the space and time, but most likely could be related to heterogeneity of the quarry and the condition of injection. Nevertheless, results led us to

propose that in the case of high injection rate, a greater amount of  $CO_2$  is likely to go through preferential path than if the injection was done with a lower rate.

Rillard et al. (2015), suggests a particular pattern for the displacement of the gas: a preferential path would linked the injection point to N and E profile. Then a horizontal displacement would reach the probes of the same layer afterwards. In the diffusive experiment, such a horizontal movement of the gas plume has low probability because peak arrival times were quasi similar in N1C and CC. The preferential path due to the anisotropy of limestone could be the most important factor of the plume dynamic. Depending on the type of leakage, the movement of the gas plume is not the same, but closely related to the heterogeneity of the carbonate formation.

### 4.2.8. Conclusion

The results of this  $CO_2$  with gas tracers-associated leakage experiment shows in our case that the spatial and temporal variation of the  $CO_2$  plume within the vadose zone can be anticipated by gas tracers such as He and Kr. Because of their different mass, He diffuses more vertically and anticipates  $CO_2$  breakthrough within the vadose zone to the surface. On the contrary Kr, which is heavier than  $CO_2$ , diffuses more horizontally and spatially anticipates the  $CO_2$  plume within the limestone. The use of these two gas tracers with two different masses in the context of industrial CCS would allow a spatial and temporal picture of the  $CO_2$  plume to be anticipated in the subsurface.

Exponential regression of the temporal evolution of gas concentration could allow the presence of diffusive transport to be highlighted. Indeed, non-exponential regression could indicate that the evolution of concentration is no more dependent on time and space. It could explain the presence of other mechanisms such as the presence of a chemical reaction with the consumption of  $CO_2$ . Moreover, the same retention time of gas tracers and  $CO_2$  would point out the presence of a preferential path with non-diffusive transport processes; that is to say, mostly advective processes.

In our experiment, the CC and CK probes may not have been reached by the injected  $CO_2$ . Several hypotheses can be proposed. First, the  $CO_2$  may have diffused preferentially horizontally because of its molecular mass. However, disparity in spatial diffusion could not explain the low concentration found in those probes on its own. Second, the ratio element/element shows that the  $CO_2$  may have been consumed within the limestone. When put in touch with the water content, gaseous  $CO_2$  goes into the aqueous phase where it can be trapped. Equilibrium occurs then between solubility trapping and acid reaction with the limestone by the acidified water content. Third, heterogeneity of the limestone could lead to most of the injected  $CO_2$  being displaced through a preferential path. It may be a combination of all of those mechanisms that leads to the detection of low  $CO_2$ concentrations in CC and CK. Further studies, particularly at laboratory scale, should be performed to estimate the amounts of displaced and consumed  $CO_2$ . Moreover, more data should be gathered on water content and petro-physical properties within the subsurface of the limestone. It could give more acknowledgements on the interaction between physical and chemical processes.

This paper also described a comparison of two release experiments with different injection conditions. Depending on the rate of the injection, the amount of gas going through the preferential path may be different. The more important the injection rate, the more advection takes place within the limestone and the greater the amount of  $CO_2$  going through preferential path. As a consequence, the gas plume during a leak is closely dependent on the nature of the injection and the heterogeneity of the vadose zone.

### 4.3. Résultats complémentaires

Les paragraphes qui suivent présentent les résultats complémentaires d'évolution de la phase gazeuse dans les différentes sondes du cercle d'observation qui n'ont pu être intégré dans l'article. Ces résultats donnent une approche 3D de la caractérisation du panache de l'He, du Kr et du  $CO_2$  à la suite de l'injection dans le puits et complète, ainsi, la vision donnée dans l'article.

### 4.3.1. Concentration naturelle avant l'expérience de fuite diffuse

Les concentrations en  $CO_2$  au voisinage des sondes du cercle d'observation varient d'un profil à l'autre. Deux types de profils peuvent être différentiés : ceux dont la concentration augmentent ou diminuent avec la profondeur et ceux qui possèdent un maximum ou un minimum au niveau du contact entre le sol et le calcaire (C).

Le premier groupe de profils dont la concentration augmente ou diminue avec la profondeur rassemble les sondes des profils S et O. Les teneurs en  $CO_2$  sont caractérisées dans le profil S par des valeurs similaires à celles rencontrées dans le puits de forage (Tableau 4.1) avec des concentrations de 443, 467 et 567 ppm respectivement pour S1K, S1C et S1S. Les concentrations relevées dans le profil O sont hétérogènes avec des teneurs en  $CO_2$  de 577, 636 et 3525 ppm respectivement pour O1K, O1C et O1S. Les fortes variabilités des concentrations pour les sondes de surface (S) d'un profil à l'autre s'expliquent par la production de  $CO_2$  qui, à cette profondeur, est liée à la fluctuation de l'activité biologique d'une part, et d'autre part par des phases de dégazage vers l'atmosphère.

Le deuxième groupe de sondes rassemble les profils N, E et D qui possèdent un maximum ou minimum au niveau de la couche C. Le profil N présente des concentrations comprises entre 811 et 7 260 ppm. Les sondes du profil E présentent les concentrations de 4 371, 4 858 et 593 ppm respectivement pour E1K, E1C et E1S. Enfin pour le profil D, des concentrations, de même ordre que celles retrouvées dans le puits, peuvent être observées avec 445, 593 et 574 ppm respectivement pour D1K, D1C et D1S.

Ces relevés ne peuvent pas être comparés aux mesures enregistrées par Cohen (2013). En effet, les travaux de Cohen présentent des valeurs moyennes mesurées sur plusieurs années tandis que les relevés de cette étude ont été réalisés un jour avant l'expérience de simulation. Néanmoins les valeurs enregistrées sont au-dessous de la moyenne enregistrées par Cohen à la même période les années précédents.

Comme pour les sondes du puits de forage, les traces d'He et de Kr sont en deçà de la limite de détection des appareils de mesure utilisés. Leurs concentrations est donc considérées comme proches de celles de l'atmosphère avec 5 ppm pour l'He et 1,4 ppm pour le Kr.

## 4.3.2. Description de la dynamique du CO<sub>2</sub>, de l'He et du Kr au niveau du cercle d'observation à 2 m lors de l'expérience de fuite

Les paragraphes qui suivent présentent les variations du panache de gaz injecté dans toutes les sondes du site pilote. Ils permettent de compléter l'approche 2D réalisée dans l'article par une approche dans les trois dimensions de l'espace.

Pour rappel, les couches S, C et K sont situées à respectivement 0.10, 0.45 et 0.90 m de profondeur (Fig. 4.1). De plus, on définit le temps de rétention d'une espèce dans une sonde donnée comme le temps nécessaire pour qu'elle puisse atteindre son maximum de concentration.

• Profil S

La teneur en  $CO_2$  dans S1K varie entre 12 990 et 7 754 ppm avec un temps de rétention de 115 h (Fig. 4.10). Contrairement à ce qui a été observé dans les sondes du puits (Fig. 4.4), aucune régression exponentielle ne permet de conclure que le  $CO_2$  migre via un transport diffusif seul. Pour ce qui est de la teneur en He, elle varie entre 104 et 298 ppm avec un temps de rétention de 63 h. La chronique temporelle de la concentration en He se présente sous forme de cloche : une rapide progression de la concentration jusqu'à un palier maximum est suivie par une décroissance progressive de l'espèce jusqu'aux valeurs de baseline. La décroissance de la concentration en He témoigne d'un transport diffusif par
régression exponentielle (Tableau 4.1). Quant à la concentration en Kr, elle témoigne d'une dynamique similaire avec un temps de rétention de 148 h à 143 ppm. On observe ainsi un déphasage temporel de 33h entre le  $CO_2$  et le Kr. Aucune régression exponentielle n'est mesurée sur la décroissance du Kr.

Au voisinage de S1C, la concentration en  $CO_2$  fluctue entre 7 450 et 10 800 ppm avec une valeur médiane de 9 000 ppm (Fig. 4.10a). Le temps de rétention de l'He est de 63 h avec 75 ppm. Le Kr présente un temps de rétention de 148 h avec 20 ppm. Seul l'He présente une décroissance exponentielle dont le coefficient de corrélation est présenté en Tableau 4.1.

En S1S, les concentrations en  $CO_2$ , He et Kr ne comportent aucune tendance particulière mais fluctuent entre 175 et 690 ppm pour le  $CO_2$ , 20 et 2 ppm pour l'He et entre 6 et 1 ppm pour le Kr (Fig. 4.10). Comme mentionné dans les paragraphes précédents, ces faibles valeurs peuvent être expliquées par un dégazage vers l'atmosphère et une activité biologique fluctuante.



Fig. 4. 10 a) Chroniques temporelles du CO<sub>2</sub>. b) Chroniques temporelles du Kr. c) Chroniques temporelles de l'He. S : couche S placée à 15 cm de profondeur ; C : couche C placée à 45 cm de profondeur ; K : couche K placée à 90 cm de profondeur. Les marqueurs « cercle plein » représente les sondes des profils appartenant au groupe 1. Les marqueurs « carrés » représentent les sondes des profils appartenant au groupe 2. La localisation des sondes est faite sur la Figure 4.1.

300

Sondes	Profondeur (cm)	Distance au point d'injection (cm)	Gas	Temps de rétention (h)	Cmax (ppm)	$1/\mu$	Coefficient de corrélation R <sup>2</sup>
N1S	10	262	$CO_2$	116	26 000	-	-
			He Kr	- 50	> 3 000 1 292	2.87 4.07	0,9 0,9
N1C	40	244	<u> </u>	116	15 500	_	_
NIC	40	211	He	-	> 2 000	2.99	0,9
			Kr	50	656	4.57	0,9
N1K	90	219		-	17 000	- 4 F	0.0
			He Kr	96 144	91 34	4.5 7.2	0,9 0,9
S1S	10	262	CO2		664	-	-
			He	48	42	-	-
			Kr	96	7	-	-
S1C	40	244	$CO_2$	120	10 800	-	-
			He	96 160	74	-	-
			ΚI	100	22	-	-
S1K	90	219	$CO_2$	115	12 990	12.5	-
			He	63	298	6.67	0,9
			Kľ	148	143	-	-
E1S	10	262	$CO_2$	116	9 900	-	-
			He	-	250	4.5	0.9
			Kr	107	150	5.6	0.8
E1C	40	244	$CO_2$	-	12 000	-	-
			He	-	880	2.98	-
			Kr	106	200	-	-
E1K	90	219	$CO_2$	96	16 000	-	-
			He	- 107	> 1 400	3.65	0,9
			IXI	107	222	4.39	0,9
01S	10	244	$CO_2$	126	6 000	-	-
			He	63	39	-	-
			Kr	150	11	-	-
01C	40	244	$CO_2$	120	800	-	-
			He	152	10	-	-
			Kr	25	48	-	-
01K	90	219	$CO_2$	-	5000	9	0.8
			He	48	260	3.2	0.9
			Kr	96	75	-	-
D1S	10	244	$CO_2$	-	20 000	-	-
			He	18	96	7.8	0.9
			Kr	5	120	-	-
D1C	40	244	$CO_2$	-	> 10 000	-	-
			Не	72	> 1 000	3.06	0,9
			Kr	100	264	4.55	0,9

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

D1K	90	219	$CO_2$	-	20 000	25	0.8
			Не	72	143	4.7	0.9
			Kr	188	45	7.3	0.9

**Tableau 4.1** Caractéristiques des pics de concentration en  $CO_2$ , de l'He et du Kr.  $1/\mu$  représente le facteur exponentiel du temps de rétention. Il représente le temps nécessaire à une mole de gaz pour se déplacer dans le massif. Il est calculé par régression exponentielle des chroniques temporelles. Tous les résultats présentent un coefficient de corrélation exponentiel supérieur à 0.8. Les résultats concernant les autres sondes ont été présentés dans le Tableau 4.1.

90

## • Profil N

Au voisinage de la sonde N1K, la chronique temporelle de la concentration en  $CO_2$  varie entre 9 000 et 17 500 ppm (Fig. 4.10a). Aucun temps de rétention ne peut être rigoureusement relevé. La chronique temporelle présente un palier autour de 17 000 ppm. Le Kr et l'He présentent respectivement un temps de rétention de 240 h et 72 h. Ils présentent un maximum respectif de 40 et 90 ppm.

En N1C, la teneur en  $CO_2$  présente un temps de rétention de 116 h à 15 500 ppm (Fig. 4.10a). La diminution de la concentration n'est pas constante et présente un palier maximal à environ 240 h après l'injection. Aucun temps de rétention n'a pu être relevé dans la chronique temporelle de l'He, ce qui peut signifier que la concentration maximale atteinte au voisinage de cette sonde pourrait être supérieure à 2 000 ppm. Cette concentration correspond à celle en début d'acquisition. La teneur en He diminue de plus de 75 % en 140 h. Le Kr montre un temps de rétention de 50 h à 656 ppm.

La dynamique du panache gazeux en N1S est similaire à celle décrite en N1C, avec une teneur en  $CO_2$  comprise entre 14 000 et 26 000 ppm et un temps de rétention de 116 h (Fig. 4.10). De même qu'en N1C, aucun temps de rétention n'a pu être relevé pour l'He. La chronique temporelle présente une décroissance très rapide à partir de 3 000 ppm jusqu'à des valeurs proches de celles de la baseline à la fin de l'acquisition. Cela suppose qu'une concentration supérieure à 3 000 ppm d'He aurait pu traverser la sonde N1S. La chronique du Kr présente un temps de rétention de 50 h à 1150 ppm.

• Profil E

La chronique temporelle du  $CO_2$  en E1K présente une concentration en  $CO_2$  fluctuant entre 16 000 et 11 000 ppm (Fig. 4.10). Elle présente un maximum très peu marqué de 116 h après le début de l'injection. La phase gazeuse de l'He ne présente aucun temps de rétention. Il existe donc une grande probabilité que sa concentration ait dépassé 1 500 ppm. La chronique affiche une diminution constante de la concentration à partir de 1400 ppm jusqu'à des valeurs de baseline. La tendance générale du Kr montre un comportement en cloche avec un temps de rétention de 107 h à 533 ppm.

Les chroniques du  $CO_2$ , au voisinage des sondes E1C et E1S, présentent des variations de concentration en « dents de scie », c'est-à-dire avec une succession de maxima et minima d'amplitudes élevées. Les teneurs en  $CO_2$  fluctuent respectivement autour de 6 000 et 8 000 ppm. (Fig. 4.10a). La concentration en He ne possède aucun maximum témoin d'une concentration maximale plus élevée que celle enregistrée lors de l'acquisition par le dispositif expérimentale (880 ppm). La phase gazeuse du Kr présente un pic de concentration de 200 et 150 ppm au voisinage des sondes E1C et E1S respectivement avec un temps de rétention de 106 h.

# • Profil O

L'He présente un temps de rétention de 48 h à 260 ppm en 01K. A l'inverse, le CO<sub>2</sub> présente une concentration en constante diminution de 5 000 à 3000 ppm sans temps de rétention (Fig. 4.10). La chronique temporelle du Kr présente un temps de rétention de 96 h à 75 ppm. Au voisinage des sondes O1C et O1S, les chroniques temporelles du CO<sub>2</sub> présentent chacune un temps de rétention de 120 h à 800 ppm et 6 000 ppm respectivement (Fig. 4.10a). Les concentrations en Kr sont très faibles, proches de la limite de détection dans le cas de 01C (environ 1 ppm). Au voisinage d'01S, le temps de rétention du Kr de 152 h avec 10 ppm. Dans les deux sondes 01C et 01S, l'He présente respectivement un pic de concentration à 25 et 39 ppm, 48h après le début de l'injection. Ces temps de rétention sont suivis d'une décroissance exponentielle relative au processus de diffusion jusqu'à des valeurs proches du milieu naturel (Tableau 4.2).

• Profil D

Aucune des sondes du profil D ne présente de temps de rétention marqué relatif à la concentration en CO<sub>2</sub>. La concentration diminue au voisinage de D1K de 20 000 ppm à 14 100 ppm durant le temps d'acquisition (Fig. 4.10). En D1C et D1S, elles fluctuent respectivement entre 11 000 et 8 000 ppm et entre 6 000 et 3 200 ppm (Fig. 4.10). La concentration en He est la plus importante en D1C, D1K puis D1S. Aucun temps de rétention ne peut être relevé en D1C. Ceci laisse à penser que la concentration maximale pourrait avoir atteint plus de 1 000 ppm. Le coefficient de régression montre également que l'He a subi un transport diffusif au voisinage de cette sonde (Tableau 4.2). Au voisinage de D1K et D1S, la teneur en He présente respectivement un pic de concentration de 140 ppm et 18 ppm, 72h après le début de l'injection. De même pour le Kr, les teneurs sont plus importantes respectivement en D1C puis D1K et D1S. Aucun temps de rétention ne peut être relevé en D1C mais un palier irrégulier est présent entre 48 et 96h. A l'inverse, au voisinage de D1K et D1S, la teneur en Kr croit significativement jusqu'à 50 et 5 ppm respectivement, 127 h après le début de l'injection.

4.3.3. Comportement du CO<sub>2</sub>, de l'He et du Kr dans les différents profils : spatialisation verticale des variations

Les profils des concentrations en  $CO_2$ , He et Kr présentent des variations différentes en fonction de la profondeur. Comme évoqué précédemment, deux groupes différents de sondes peuvent être distingués : les profils dont les teneurs en  $CO_2$ , He et Kr diminuent ou

augmentent strictement avec la profondeur et les profils dont les sondes possédent un minimum ou un maximum de concentration au niveau du contact entre le sol et le calcaire (couche intermédiaire, C).

Le Tableau 4.2 présente les variations verticales des espèces en fonction des profils de sondes. Une comparaison est réalisée avec les résultats de Cohen (2013). Toutefois, lors des expériences de Cohen, la lentille d'argiles surplombant la cavité a empêché la diffusion des espèces vers les sondes de subsurface. Ainsi aucune donnée n'est disponible pour la surface dans l'étude de Cohen. En ce qui concerne les teneurs de l'He et du Kr en condition naturelle, elles sont homogènes dans le massif. Pour rappel, les concentrations naturelles en He et Kr sont respectivement de 5 ppm et 1.4 ppm.

Les Fig. 4.1 et 4.12 présentent le comportement des espèces gazeuses en condition de fuite dans notre étude.

	Rhino	Cohen	Rhino	Cohen	Rhino	Cohen	
En condition de fuite	C	02	Н	e	Kr		
Groupe 1	C, E, S, D	-	C, N, E, S	-	C, N, E, S	-	
Groupe 2	N, O	-	0, D	-	0, D	-	
En condition naturelle	CO <sub>2</sub>		Н	e	К	ír	
Groupe 1	0, S, C	С, Е	-	-	-	-	
Groupe 2	D, E, N	S, D, N, O	-	-	-	-	

Tableau 4. 3 Tableau recapitulatif des comportements des sondes en fonction des espèces gazeuses pour notre étude et celle de Cohen (2013). Le groupe 1 représente les profils dont la concentration diminue ou augmente en fonction de la profondeur. Le groupe 2 représente les profils de sondes présentant un maximum ou un minimum dans la couche C (45 cm de profondeur).

### 4.3.3.1. Comportement du CO<sub>2</sub>

En condition de fuite, les sondes des profils C (puits de forage), E, S et D se placent respectivement dans le groupe 1 (Fig. 4.1a). A l'inverse, le groupe 2 rassemble les profils N et O. Ces résultats montrent un comportement différent de celui des conditions naturelles (Tableau 4.3). En fonctionnement naturel, les profils O, S et C se rassemblent dans le groupe 1 tandis que les profils D, E et N se rassemblent dans le groupe 2. Deux comportements se distinguent donc selon les conditions dans lesquels la zone vadose se place. Aucune donnée en condition de fuite n'est disponible dans les travaux de Cohen pour les raisons citées précédemment. Néanmoins, leurs moyennes journaliéres en condition naturelle montrent que les profils N, D, O et S appartiennent tous au groupe 2 (Fig. 4.11). Parmis eux, les profils N et D possèdent un maximum au niveau de la couche C et les profils

O et S possèdent un minimum. Seuls les profils E et C présentent une diminution de leur concentration en  $CO_2$  avec la profondeur. L'injection de  $CO_2$  change donc la dynamique naturelle des profils. Les valeurs moyennes de Cohen n'excèdent pas 10 000 ppm dans les sondes du cercle d'observation à cette période de l'année.

Cohen et al. (2013) prouvent également que les concentrations mesurées présentent une corrélation linéaire avec les concentrations mesurées entre les sondes E1C, O1C et S1C dont les coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) sont supérieurs à 0.8. Ces relations montrent que les concentrations en CO<sub>2</sub> pour ces différents points de mesure pourraient permettre d'estimer les concentrations en CO<sub>2</sub> pour certaines sondes dont les concentrations ont dépassé la valeur limite maximale des appareils de mesure. Des régressions linéaires ont été réalisées dans le cas de la simulation de fuite diffuse. Le Tableau 4.3 présente les coefficients de corrélation relatifs à ces régressions linéaires. Les relations linéaires entre E1C, O1C et S1C ne sont pas retrouvées dans le cadre de l'injection (Tableau 4.4). En outre, ces cas de non-relation dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface, permettent d'identifier des comportements "anormaux" et ainsi de signaler la présence d'une fuite de CO<sub>2</sub>. En revanche des relations linéaires existent entre D1K et CK3, CK2, CK (Tableau 4.4). Les travaux de Cohen n'ont précisé l'existence d'aucune relation entre ces sondes en condition naturelle. A l'inverse de la sonde E1C, l'existence de relation pourrait permettre d'identifier la présence d'un panache non naturel de CO<sub>2</sub> dans le massif carbonaté. Dans le cadre d'une surveillance de site, ces sondes permettraient d'indiquer l'existence d'une fuite de CO<sub>2</sub>.

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une experience en conteste de puits de forage.

	E1K	E1C	E1S	N1K	N1C	N1S	\$1K	S1C	\$1S	01K	01C	01S	D1K	D1C	D1S	СК3	CK2	СК	СС	CS
E1K	1	-	-	-	-	0,3	0,6	-	-	-	0,3	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
E1C		1	-	-	-	-	-	-	-	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E1S			1													0,3	-	-	-	-
N1K				1	0,6	0,5	0,7	0,3	0,3	-	0,6	0,7	-	-	-	-	-	-		-
N1C					1	0,6	0,5	0,7	0,3	-	-	0,4	-	-	-		-	-	-	-
N1S						1	0,6	0,5	0,3	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-
S1K							1	-	-	-	0,6	0,6	0,3	-	-	-	-	-	-	-
S1C								1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
\$1\$									1	-	-	-	0,3	-	0,3	-	0,6	-	-	-
01K										1	-	-	0,4	-	0,3	0,3	0,4	-	-	-
01C											1	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
01S												1	-	-	-	-	-	-	-	-
D1K													1	0,4	0,8	0,8	0,6	-	-	-
D1C														1	0,4	0,4	0,4	-	-	-
D1S															1	0,7	0,6	-	-	-
СКЗ																1	0,7	-	-	-
CK2																	1	-	-	-
СК																		1	0,9	0,8
СС																			1	0,9
CS																				1

Tableau 4. 4 Tableau des coefficients de corrélation relatifs aux regressions linéaires des concentrations en CO<sub>2</sub> entre chacune des sondes. Les cellules surlignées en marron clair représentent les coefficients de corrélation supérieurs à 0,5. Les tirets (-) représentent les coefficients de corrélation inférieurs à 0.3.

Groupe  $1 - CO_2$ а Profil C Profil E 50000 18000 45000 16000 40000 14000 35000 12000 30000 10000 25000 8000 20000 6000 15000 4000 10000 2000 5000 Concentration en CO<sub>2</sub> (ppm) 0 0 e1k ck2 ck СС CS e1c e1s Profil S Profil D 25000 4000 12000 20000 10000 15000 8000 6000 10000 4000 5000 2000 0 s1k s1c s1s d1k d1c d1s Groupe 2 – CO<sub>2</sub> b Profil N Profil O 30000 7000 6000 25000 5000 20000 4000 15000 3000 10000 2000 5000

#### 4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.

Fig. 4. 11 Evolution des profils de concentration en CO<sub>2</sub> en fonction des différentes sondes. Deux comportements se distinguent : a) Groupe 1-CO<sub>2</sub> (groupe qui voit diminuer ses concentrations en fonction de la profondeur) : histogrammes des profils de la concentration en  $CO_2$  diminue ou augmente exclusivement en fonction de la profondeur. b) Groupe 2-CO<sub>2</sub> (groupe qui voit son minimum de concentration au contact sol-calcaire) : histogramme des profils de la concentration en CO<sub>2</sub> qui connait un minimum dans la couche C.

n1s

0

n1k

n1c

1000

0

o1k

o1c

o1s

# 4.3.3.2. Comportement de l'He

La répartition spatiale de l'He lors de l'expérience est très hétérogène dans le site pilote et même à plus petite échelle dans chacun des profils. Les profils des concentrations en He après injection dans le massif carbonaté peuvent être également séparés en deux groupes distincts. Ainsi, les concentrations dans les sondes des profils C, E et S augmentent avec la profondeur (Fig. 4.12a). Dans le cas des profils C et S, il existe une différence respective de 600 % et 500 % entre les concentrations des sondes de la couche K et celles de la couche C. Le profil N présente une tendance contraire avec une diminution de la concentration en He avec la profondeur. Une différence de 50 % peut être observée entre les concentrations de N1K et N1C.

Le profil D présente un maximum dans la couche intermédiaire, avec une concentration maximale d'environ 1 000 ppm en D1C (Fig. 4.13b), soit une différence de plus de 400 % avec les autres sondes du profil. Au contraire, un minimum de concentration en O1C est mesuré. La sonde O1K présente une concentration maximale 400 fois plus grande en He qu'en O1C.

Les résultats des profils C, E et S sont en accord avec les résultats présentés dans l'article et les conclusions apportées. Par ailleurs, les résultats de modélisation de Garcia et al. (2013) du site pilote de Saint-Emilion et d'autres auteurs tels que Mohd-Amin et al. (2014), Simunek et al. (2003), Soler et al. (2016) montrent que plus une sonde est proche du point d'injection et plus la concentration maximale atteinte sera importante. Ces relations peuvent permettre d'identifier 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.

# 4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.



Fig. 4. 12 a) Groupe 1-He : histogramme des profils dont la concentration en He diminue ou augmente exclusivement en fonction de la profondeur. Groupe 2-He : histogramme des profils dont la concentration en He connait un maximum ou un minimum dans la couche C.

98

# 4.3.3.3. Comportement du Kr

Les profils de concentrations en Kr peuvent également être répartis en deux groupes distincts en fonction de leur comportement (Fig. 4.13). Ainsi les profils C, E et S présentent des concentrations augmentant avec la profondeur (Fig. 4.13a). Il existe au voisinage des profils C et E une différence de concentrations d'environ 700 % par rapport aux sondes des profils K et C. C'est le contraire, au niveau du profil N où la concentration en Kr diminue lorsque la profondeur augmente avec une différence d'environ 100 % entre la couche K et C.

Le profil D présente un maximum de concentrations en D1C avec une différence de 400 % et 500 % respectivement pour D1K et D1S. A l'inverse, au voisinage de O1C, les teneurs en Kr sont proches des valeurs de la baseline. O1K et O1S présentent respectivement des concentrations maximales de 65 et 10 ppm (Fig. 4.13b).

4. Caractérisation de l'extension d'une fuite diffuse de CO<sub>2</sub> et de gaz rares associés (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage.



Fig. 4. 13 a) Groupe 1-Kr : histogramme des profils dont la concentration en Kr diminue ou augmente exclusivement en fonction de la profondeur. b) Groupe 2-Kr : histogramme des profils dont la concentration en Kr connait un maximum ou un minimum dans la couche C.

# 4.3.4. Discussion complémentaire du comportement de la phase gazeuse sur l'ensemble du site pilote

Les variations du panache gazeux sur l'ensemble du site pilote ne sont pas homogènes, à l'image des comportements différents de chaque profil de sondes (Fig. 4.1 et 4.12).

Les propriétés pétrophysiques de la couche C et de la couche K sont différentes. La couche C est le calcaire à Astéries stampien altéré d'une perméabilité d'environ 2 000 mD et d'une

porosité d'environ 25 %. La couche K est caractérisée par une perméabilité d'environ 500 mD et d'une porosité pouvant atteindre 40 %. Ainsi à l'interface entre les deux couches, il est possible que la dynamique de transport du panache gazeux soit changée. Xu et al. (2005) montrent qu'une augmentation de la perméabilité pourrait conduire à une dissolution plus rapide du  $CO_2$  dans la phase aqueuse. Par ailleurs, un changement dans le ratio de la perméabilité verticale/horizontale pourrait également induire un nouveau chemin préférentiel ou une diffusion plus horizontale de la phase gazeuse (rupture de la continuité hydraulique). Ceci expliquerait en outre la diminution ou l'augmentation de  $CO_2$  entre les couches K et C lors de simulation de fuite diffuse. De même en croisant ces observations aux résultats TDR, il est possible de mettre en relation la teneur en eau et l'amortissement de la fuite qui est fort entre la couche C et la couche K. En raison des différences de porosité et perméabilité et des évènements pluvieux particulièrement fort en durant l'expérience, un front d'humidité peut être favorisé entre les couches C et K. Ce front participerait activement au transfert du  $CO_2$  gazeux dans la phase aqueuse et a l'amortissement de la fuite en subsurface.

Dans le cas du profil O, quelque soit l'espèce gazeuse considérée, la couche C présente toujours un minimum de concentration. Des observations similaires ont été réalisées dans les travaux de Harrison et al. (2016). Ils précisent que dans les milieux hétérogènes la migration des espèces est gouvernée par la perméabilité du milieu. Ainsi, les caractéristiques pétrophysiques du milieu sont à l'origine de l'existence de chemin préférentiel dans le milieu poreux. A l'inverse dans le profil N, seul le CO<sub>2</sub> se présente dans le groupe 2 de la dynamique des gaz tandis que les gaz traceurs appartiennent au groupe 1. Dans ce cas, un phénomène impacterait le CO<sub>2</sub> sans pour autant agir sur les gaz traceurs. La réactivité du CO<sub>2</sub> dans la zone vadose dépend beaucoup des paramètres climatiques (Lewicki et al., 2007; Chang et al., 2009; Garcia-Rios et al., 2014). Puisque le massif carbonaté du site pilote est hétérogène, il est vraisemblable que la répartition de l'eau dans la zone vadose soit également hétérogène et en relation avec les propriétés pétrophysiques du milieu. En conséquence, la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse de notre système non saturé et donc le pouvoir tampon de la zone vadose sont hétérogènes. Des analyses de la teneur en eau à différentes profondeurs seraient nécessaires pour pouvoir quantifier l'hétérogénéité des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> dans la zone vadose et ainsi évaluer en fonction de la recharge (propagation du front d'humidité en fonction du temps au cours du cycle hydrogéologique) le pouvoir tampon.

Le cas du profil D met également en évidence la présence de chemin préférentiel et l'influence des paramètres climatiques sur la zone vadose. En effet, l'He et le Kr appartiennent au groupe 2 tandis que le  $CO_2$  appartient au groupe 1. Myers et al. (2013) expliquent que seule la dissolution des gaz traceurs dans la phase aqueuse est susceptible de ralentir leur migration dans le milieu poreux. Ainsi, la présence locale d'eau dans la zone vadose pourrait expliquer que la concentration des traceurs dans la couche K soit relativement faible par rapport à celle du  $CO_2$ .

Les autres profils tels que E et S montrent une augmentation de la concentration avec la profondeur pour toutes les espèces gazeuses. Ces observations sont en accord avec la

modélisation de Garcia et al. (2013) qui montrent que dans le cas d'une perméabilité homogène, les temps de rétention sont les plus courts et les concentrations maximales sont les plus importantes, pour les sondes les plus proches du point d'injection. En l'occurrence, ces profils de sondes pourraient être les témoins de l'homogénéité du massif carbonaté sur cette partie du site pilote.

Cependant, des expériences de fuites complémentaires sont nécessaires afin de déterminer le comportement de ces profils dans d'autres types de fuite. Ces expériences supplémentaires pourraient également mettre en évidence les relations qui existent entre les différents profils de sondes. De plus, l'utilisation des isotopes des gaz nobles pourrait également donner des informations complémentaires. En effet, l'analyse isotopique des rapports <sup>20</sup>Ne/<sup>36</sup>Ar et <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar au niveau des aquifères permet d'obtenir de précieuses informations sur les phénomènes de dissolution (Gilfillan et al., 2008). Des mesures des isotopes de l'Ar, du Kr et du Xe dans plusieurs profils de sondes peuvent notamment apporter des informations supplémentaires sur la nature du fractionnement : fractionnement du à la gravité, à la diffusion moléculaire ou au flux verticale vers l'atmosphère (Seltzer et al., 2016).

# 4.3.5. Discussion complémentaire de l'isotopie

Les relevés isotopiques du  $\delta^{13}$ C effectués au voisinage des sondes O1C et O1S lors de l'expérience de fuite diffuse montrent une abondance isotopique supérieure à celle prévue par la courbe de mélange (Fig. 4. 7b). Trumbore et Druffel (1995) ont montré dans leurs travaux que ces intervalles isotopiques correspondaient à un gaz enrichi en CO2 atmosphérique. Néanmoins, puisqu'il a été prouvé la présence d'une zone d'amortissement au voisinage de la couche C, il est intéressant de discuter la surabondance de  $\delta^{13}$ C au profil O. La première explication résiderait dans le fait que la solubilité du <sup>12</sup>C peut être plus importante que celle du <sup>13</sup>C ce qui apporterait un enrichissement du  $\delta^{13}$ C aux sondes O1S et O1C. Néanmoins à notre connaissance aucune étude n'a prouvé de différence de solubilité notable entre les isotopes du carbone. La surabondance de  $\delta^{13}$ C pourrait également s'expliquer par une production de CO<sub>2</sub>. Cette production pourrait alors provenir d'un dégazage du CO<sub>2</sub> depuis la phase aqueuse. Auquel cas, il est nécessaire de pouvoir quantifier la proportion de CO<sub>2</sub> qui dégaze vers la surface. En effet en se replaçant dans un contexte de fuite sur un site de stockage industriel, il est indispensable de prévoir la quantité de CO<sub>2</sub> issu de ces phénomènes de dégazage pour prévenir les populations et l'environnement de surface.

Il est important de conduire des expériences supplémentaires pour pouvoir confirmer ces hypothèses.

# 4.4. Conclusions partielles

Les résultats de cette expérience de fuite diffuse montrent que les variations spatiotemporelles dans notre cas d'étude peuvent être anticipées par l'utilisation des traceurs He et Kr. L'He diffuse plus rapidement que le Kr en raison de sa différence de masse molaire. Son coefficient de diffusion lui permet de diffuser rapidement verticalement et d'anticiper l'arrivée en surface du CO<sub>2</sub>. Au contraire, le Kr est moins mobile que l'He et diffuse de préférence horizontalement. Il permet de donner une approximation de l'étendu du panache de CO<sub>2</sub>. L'utilisation de ces deux traceurs de nature différente permet dans un contexte industriel de prévoir l'image spatio-temporelle d'une fuite de CO<sub>2</sub>. Les rapports CO<sub>2</sub>/Kr et CO<sub>2</sub>/He démontrent la possibilité de la consommation du CO<sub>2</sub>, probablement par dissolution dans la phase gazeuse. Enfin l'hétérogénéité du massif carbonaté pourrait favoriser des cheminements par passage préférentiel. Il est probable que les variations spatiale et temporelle du CO<sub>2</sub> après l'injection sont le fruit de la combinaison de tous les mécanismes cités précédemment. Les améliorations apportées aux protocoles d'injection, d'échantillonnage et d'analyse ont permis d'obtenir en temps réel les concentrations en CO<sub>2</sub>, He et Kr. Ces résultats constituent le premier pas dans l'établissement d'un outil géochimique de surveillance proche surface d'un site de stockage.

La simulation de fuite diffuse montre quelques limites. Malgré la faible pression d'injection, une partie du gaz injecté a migré dans le milieu poreux par advection, en témoigne les régressions exponentielles et les temps de rétention du CO<sub>2</sub> et des gaz traceurs. De même il n'a pas été possible de quantifier les interactions CO<sub>2</sub>-eau-roche, pour lesquels il faudrait utiliser l'outil isotopique. Ces limites conduisent à suggérer la réalisation d'autres expériences de fuite afin d'atteindre une diffusion complète dans le massif carbonaté et de quantifier le pouvoir tampon dans la zone vadose.

# Chapitre 5

Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra-diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rares (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage dans la zone vadose carbonatée du site expérimental de Saint-Emilion

# 5.1. Introduction

L'objectif de cette partie est de caractériser l'extension d'un panache contenant plusieurs gaz lors d'une expérience de fuite dite "ultra diffuse" dans la zone vadose carbonatée. La réalisation de fuite ultra diffuse se définie par rapport à sa pression d'injection et au mécanisme de transport. A la différence de la fuite brutale dont la pression d'injection est de l'ordre du bar et qui favorise un transport advectif (Rillard et al., 2015), la réalisation de fuite ultra diffuse se réalise sous une pression inférieure 0,5 bars permettant de maximiser le transport diffusif. Cette expérience de fuite a été mise en place sur la base des résultats des anciennes expériences et simulations numériques de fuite effectuées dans le cadre des projets CO<sub>2</sub>-vadose et Demo-CO<sub>2</sub>. (Cohen et al., 2013 ; Garcia et al., 2013; Le Roux et al., 2013 ; Rhino et al., 2016).

Afin de caractériser le panache de gaz dans différents scénarios de fuite en conditions de puits, plusieurs injections ont été réalisées. L'injection de mars 2014 a consisté à représenter une fuite brutale tandis que celle de février 2015 à représenter une fuite diffuse. Chacune d'entre elle a permis plusieurs avancées dans le développement d'un outil géochimique visant à la surveillance en proche surface d'un site de stockage. Elles ont notamment mis en évidence le rôle et l'intérêt de certains traceurs dans la caractérisation préventive du panache de  $CO_2$  dans la zone vadose. Toutefois, même avec une faible pression lors de l'injection du gaz dans le puits, un mouvement d'advection a néanmoins toujours été mis en évidence dans le milieu poreux.

Par ailleurs, il existe peu de connaissances sur les expériences d'interactions CO<sub>2</sub>-eau-roche à l'échelle humaine ou décamétrique. Par ailleurs, beaucoup de sites de stockage sont des réservoirs déplétés. Par conséquent, ils sont susceptibles d'abriter d'autres gaz tels que le méthane ou l'éthane. Toutefois, peu d'études ont réalisé ont abordés les fuites de CO2 sous cet angle (Akbarabadi and Piri, 2014; Shi et al., 2009). De la même manière, aucune étude n'a conduit au développement d'outils géochimique visant à la détection de fuite de CO<sub>2</sub> couplés à d'autres gaz a effet de serre. Aussi, ce chapitre présente sous la forme d'un article en cours de publication dans *The International Journal of Greenhouse Gas Control*, les résultats de la réalisation de cette fuite ultra-diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz traceurs associés. Le but de cette étude est de d'apporter des connaissances supplémentaires et de quantifier le pouvoir tampon de la zone vadose. Cette expérience permettra également d'affiner l'outil de surveillance de site de stockage en proche surface.

# 5.2. Monitoring of a shallow subsurface CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> co-leakage experiments with gas tracers associated in the carbonate vadose zone

Kevins Rhino<sup>a</sup>, Corinne Loisy<sup>a</sup>, Adrian Cerepi<sup>a</sup>, Bruno Garcia<sup>b</sup>, Virgile Rouchon<sup>b</sup>, Sonia Noirez<sup>b</sup>, Aicha El Khamlichi<sup>c</sup>

a EA 4592 G&E, ENSEGID-Bordeaux INP, 1 Allée Daguin, 33607 Bordeaux, France

b IFP Energies Nouvelles, 1-4 Avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

<sup>c</sup> ADEME, 20 Avenue du Grésillé, 49004 Angers, France

Keywords:  $CO_2$  geological storage,  $CO_2$  leakage, Carbonates vadose zone, Geochemical monitoring, Noble gas tracers,  $CO_2$  attenuation,  $\delta^{13}C$  (‰) composition

Abstract:

A leakage experiment was performed on the pilot site of Saint Emilion near Bordeaux in France. The injection conditions were chosen to favor only diffusive migration. That is why this experiment is called ultra diffusive leakage experiment. A gas mixture of approximately 85 % of CO<sub>2</sub> and 5 % of each He, Kr and CH<sub>4</sub> was injected through a vertical well into the vadose zone. A set of geochemical monitoring tools was installed in order to monitor the developing gas plume. Measurement showed a heterogeneous spatial and temporal variation of the gas plume. Exponential regression of the time series of the gas species confirmed that diffusion mainly occurred in the porous media. However the increase of the concentration of the gas species may not be driven by diffusive process as exponential regression are not possible. A non-identified transport mechanism may have occurred during the increase of concentration. The difference in molecular weight led helium to be a suitable temporal tracer for a CO<sub>2</sub> leakage. Contrary to former studies, krypton could not explicitly characterize the extent of the gas plume within the pilot site. Nevertheless krypton diffused faster than CO<sub>2</sub>. The preferential path observed in the former studies could not be clearly identified in the ultra diffusive leakage experiment. Moreover, the monitoring showed that a significant amount of injected gas migrated deeper in the vadose zone. The ratios  $CO_2/Kr$  vs.  $CO_2/He$  and the evolution of  $CO_2/Kr$ ,  $CO_2/He$  and  $CO_2/CH_4$  put in evidence two groups of probes. The first gathers the probes that are closed to the surface. The ratios showed potential reactive transport of CO<sub>2</sub> through the vadose zone such as gas dissolution in the aqueous phase. The second group gathers the probes that are closed to the injection point. The ratio showed a very slow return to baseline value through diffusion. Isotopic measurement of Kr could not bring efficient information about the CO<sub>2</sub> fates into the vadose zone. However, it shows the possible presence of mechanism transport such as vertical flux and gravitational settlings. Observations from both of all the leakage experiment and future laboratory experiment could improve our understandings of the buffering zone and help to foresee CO<sub>2</sub> leakage for future storage site.

# 5.2.1. Introduction

Capturing  $CO_2$  and injecting it into deep underground geologic formations currently presents great interest, as it is one of the possible options to decrease the accumulation of greenhouse gases in the atmosphere (Bernstein et al., 2013). Pruess et al. (2003) explains that the geologic storage could generate gas plume wider than 10 km. However, it seems likely that the fractures or fault of the host rock can allow  $CO_2$  to escape to the surface. The risk of leakages could be even more important from the existence of wells. In order to assess the reliability of the storage site, it is necessary to understand the process concerning the migration of the  $CO_2$  into the vadose zone identically near the surface. Two main approaches can be chosen: (1) numerical modeling of leakage scenarios that could be based on reactive transport mechanism (e.g. Oldenburg and Unger, 2003a; Brosse et al., 2005; Chang et al., 2009) and (2) development of geochemical or geophysical tools to monitor and detect  $CO_2$  leakage from the near surface and the vadose zone (Lewicki et al., 2007; Locke II et al., 2011; Cohen et al., 2013; Rillard et al., 2015).

Monitoring CO<sub>2</sub> soil gas has been intensively studied in recent years (Lewicki et al., 2007; Beaubien et al., 2013; Gal et al., 2014). For example, several studies used gas tracers as precursors of CO<sub>2</sub> leakage to identify the origin of the CO<sub>2</sub> detected (Gilfillan et al., 2011; Myers et al., 2013; Melo et al., 2016). Those gas tracers were chosen, as they were chemically inert and less influenced by biological process. Humez et al. (2014a,b) presented isotopic tools as ways to determine predominant process during the leakage, which could monitor mixing processes and measure the associated chemical mechanism. However, each approach converges towards the same conclusion: the reactive transport is a complex combination between geochemical processes and transport mechanism occurring into the vadose zone (Rillard et al., 2015). Each of those processes is dependent of the inner physical and geochemical properties of the host rock. In order to understand the CO<sub>2</sub> dynamics during a potential leak, it is important to study different patterns of release and the different factors affecting CO<sub>2</sub> mobility.

Several leakage experiments were performed within the pilot site of Saint-Emilion (France). Cohen et al. (2013) injected a CO<sub>2</sub>-rich gas mixture with associated gas tracers (He and Kr) at a depth of 9 m in a cavity in the limestone and observed differences between the numerical model and the field data. This emphasized the difficulty faced in building geological models relevant to the diffuse migration of gases at a decameter scale. The monitoring of the gas plume was successful. However, differences in timings and amplitudes were noticed, especially for CO<sub>2</sub>, which was 21 days late compared to the numerical model. Conversely Kr was 3.7 days late and the migration characteristics of He was in agreement with the numerical model. This underlines difference in CO<sub>2</sub> and gas tracers' behaviors. Into the same pilot site, Rillard et al. (2015) performed a leakage experiment from a well with the same CO<sub>2</sub> enriched gas mixture at a depth of 3.7 m. The gas injection was performed under 2 bars pressure. Diffusive and advective gas migrations were observed. It also showed that the difference of the peak arrival time between noble gases and CO<sub>2</sub> could give more information about the dominance of either diffusion or advection mechanism. In the case of diffusion, displacement would be a function of molecular weight; hence, it could lead to the presence of different molecular speeds. Rhino et al. (2016) performed a leakage experiment from a wellbore but at a depth of 1.8 m (C profile in CK3 probe) and with an overpressure of 0.5 bars. The experiment revealed that He could be used as a temporal tracer whereas Kr could be given a preview of the extent of the  $CO_2$  leakage. Ratios of the injected gas species were performed. These put in evidence the presence of reactive process within the vadose zone. Those leakage experiments allowed using isotopic measurement of He and CO<sub>2</sub> that could put in evidence the presence of transport mechanism occurring within the vadose zone (Craig et al., 1998; Nickerson and Risk, 2013; Rhino et al., 2016; Gyore et al., 2017). No isotopic measurement on Kr has been yet performed on the pilot site of Saint-Emilion. This could help assessing the presence of dissolution into the limestone (Seltzer et al., 2017).

Despite those results, little is still known about the interaction occurring between the geological storage formation and the gas phase. Moreover,  $CO_2$  is likely to be stored in presence of other greenhouse gases. However, there are few studies on co-injection of  $CO_2$  and other greenhouse gases (Shi et al., 2009; Akbarabadi and Piri, 2014). To our knowledge, no study was made to develop geochemical tools to prevent the leakage of the co-injected gases nor their influence on the vadose zone. Mohd Amin et al. (2014) modeled numerically that the co-injection of  $CH_4$  with  $CO_2$  could limit the chemical reaction of  $CO_2$  brine and reduce its trapping. Oldenburg and Unger (2003) explained that injection condition could alter attenuation efficiency of the unsaturated zone. It is necessary to perform other release experiments in order to better understand the  $CO_2$ -water-rock interaction.

The aim of this study here is to evaluate the buffering process in the carbonate vadose zone during a leakage in the context of carbon storage. This paper presents the results of a leakage experiment of  $CO_2$  and  $CH_4$  with gas tracers associated into the vadose zone. The results of this paper are the first part of a study that will compare several leakage experiment performed on the pilot site of Saint-Emilion.

# 5.2.2. Geological context of the pilot site

The experimental site is located in an underground quarry in the upper Oligocene limestone in Gironde (France). The carbonate formation consists of 30 m thick facies of grainstone to wackestone with a water table situated at a depth of about 21 m. The chosen section for our experiment is made of 1.80 m thick limestone. The first 0.7 m of the formation consists of altered limestone overlain by soil. The soil is made of calcaric cambisols soils (Loisy et al., 2013) with an average thickness of 0.4 m. The vegetation consists of grass and trees. Around the measurement probes, calcimetry technics revealed a CaCO<sub>3</sub> content of 98%  $\pm$  2%, and porosity varies between 28.5% and 41.5% and permeability between 4.3D and 11.8D. The water saturation in the limestone, measured from TDR method (Time Domain Reflectometry) ranges between 15% and 50%. More details about the petrophysical measurement used can be found in Loisy et al. (2013) and Cerepi (2004). As shown in Fig. 5.1, the experimental site is composed of a 6 m deep central well. A set of six gas probes was placed on a circle centered on the well, with a radius of 2 m. The total volume investigated during the experimental release is about 22 m<sup>3</sup>.

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage



**Fig. 5. 1** Architecture of the experimental device (a) Map of gas probes implementation on the experimental site. The background of the map is the plan of the underground quarry at 5 m depth. The points represent the gas probes profiles to the different depths: S (0.1 m depth), C (0.4 m depth) and K (0.9 m depth). The profiles of probes S1, N1, O1, D1 and E1 are distributed on a 2 m diameter circle centered on the C profile. (b) South–North vertical profile of the vadose zone with its geological features. The rectangles represent the gas probes. The sub-surface of the experimental site is composed by soil and altered limestone from the surface to nearly 0.7 m depth, massive limestone from 0.7 m to about 30 m depth. The borehole used for injection is shown (C profile). Injection was performed through CK3, while CK2, CK, CC and CS were used as monitoring probes. In the borehole, all probes are located on fine sandstone and each layer is isolated from another by a concrete plug.

# 5.2.3. Materials and Methods

### 5.2.3.1. Environmental measurement

A weather station (Minimet Skye Instruments, UK) is set up at the surface of the pilot site to measure the temperature, the pressure, the wind speed, the light intensity and the precipitation rate. A mobile TDR (Time Domain Reflectometry) is used at the surface of the well to collect data on the water content. The user does measurement of the moisture once a day.

#### 5.2.3.2. Gas monitoring

Garcia et al. (2013) numerically simulated the migration of the gas phase within the pilot site. According to his results, a three dimensional network of gas probe was set up within the vadose zone in order to monitor the gas phase. The pilot site consists on five stations profiles (N, S, E, O and D) allowing sample collection at three different depths. They are centered on the station profile C (which acts as a well filled up again). In the well, sample collection is possible at six different depths. As consequences, three layers were created:

- the first gas probe (so-called «S») is located at a depth of 0.1 m;
- the second gas probe (so-called «C») is located at of 0.4 m depth
- the third gas probe (so-called «K») is located at a depth of 0.9 m depth.

Three more gas probes were implemented at the station C: CK2, CK3 and CK4 respectively at 1.2, 1.8 and 3.2 m depth.

These probes were put into a 4.8 cm diametrical hole sealed with rubber and connected to the experimental measurement system through tubes with a diameter of 1.5 mm. Those tubes were connected to U-shaped semi-permeable membranes (Accurel PP V8/2 HF, membrane Gmbh, Germany) to only allow gas to be transferred, as explained in Cohen et al. (2013). For the S and C probes, the sampling points were composed of a gas probe PVC tube with an outer diameter of 2.5 cm and a length of 7 cm perforated and connected to a plastic tube. For the k depth, gas probes containing a steel tip (AMS gas vapour probe, AMS, Inc., USA), and with perforations at 1 cm above the tip were used, as they are more appropriate for the penetration of hard limestone (Rillard et al., 2015).

Rillard et al. (2015) and Rhino et al. (2016) used a 3D network of more than 20 probes to monitor the gas phase in the vadose zone. However their studies suggested a new spatial grid monitoring strategy. Some probes had little or no interactions with the exogenous gas phase injected. So, in this study, only the 13 gas probes that significantly detected the injected gas mixture during the former injections were used. Those probes were:

- CK4, CK3, CK2, CK, CC and CS in the well
- E1C, E1K in the profile E
- N1K, N1C, N1K in the profile N
- S1K and S1C in the profile S.

The figure 5.1a shows the distribution of the probe network and the figure 5.1b shows the South-North cross-section of the pilot site.

#### 5.2.3.3. A continuous monitoring tool

The Demo-CO<sub>2</sub> project aims to develop an automated tool to monitor the gas phase in the shallow subsurface. This experimental device was set in the quarry (Fig. 5.2). The automated controller was loaded with a sequence that orders the sampling. The controller manages the opening and the closing of solenoid valves. Each one of the valves is linked to a gas probe. Once open, a part of the gas sample goes to mass spectrometer whereas the other part goes respectively to a LiCor, a CH<sub>4</sub> analyzer and a radon analyzer (Fig. 5.2). Each probe is analyzed during 15 minutes. Between each sampling point measurement, 90 seconds dry  $N_2$  stream was injected in order to purge the system and to reduce the humidity as well. The whole set of probe is analyzed during 6 hours. As consequences, the gas phase was measured four times a day in each gas probe.

LiCor (LI-820  $CO_2$  gas analyzer, LI-COR Biosciences, USA) is an infrared  $CO_2$  analyzer and has a measurement range of 20 000 ppm. The mass spectrometer (OmniStar GSD 320-0

series, Pfeiffer Vacuum, Germany) has a larger measurement range. The inside ion source ionizes neutral gas particles which are separated afterwards in the mass filter on the basis of their mass-to-charge ratio. Because of this principle, the mass spectrometer is the only tool of this experiment detecting  $CO_2$ ,  $N_2$ , Ar, He (<sup>4</sup>He) and Kr (<sup>82</sup>Kr, <sup>84</sup>Kr and <sup>86</sup>Kr) at the same time.

The CH<sub>4</sub> analyzer (EasyLine EL3000, ABB, France) is a device that uses infrared to analyze  $CO_2$  and CH<sub>4</sub> volume concentration. It also uses paramagnetic measurement to quantify  $O_2$  concentration. This device was used because the mass spectrometer could not make the difference between CH<sub>4</sub>, and  $O_2^*$  created from the ionization of  $O_2$ .

Each analyzer was calibrated using standard  $CO_2$  bottles: 500 ppm, 1 000 ppm, 15 000 ppm, 50 000 ppm and 100 000 ppm. The concentration of each element can be found in Table A in the supplementary material.



**Fig. 5. 2** Schematic representation of the gas analysis device. This analysis system is composed of: (1) the gas probes, (2) solenoid valves, (3) an automatic controller, (4) a pump (NMP-05B, KNF Neuberger, France), (5) on-line  $CO_2$  analyzers (LI-820  $CO_2$  gas analyzer, LI-COR® Biosciences, USA), (6) mass spectrometer (OmniStar GSD 320-0 series, Pfeiffer

Vacuum, Germany), (7) a CH<sub>4</sub> analyzer (EasyLine EL3000, ABB, France) and a radon analyzer (Radhom of Algade society). Probes are connected to solenoid valves driven by the controller. This controller switches between purging and gas measurements every 6 minutes. This experimentally determined measuring time is sufficient to both purge the system and obtain a stable value during the measurement. The gas concentration measurements are recorded with a dataTaker (DT50, DT600, data Taker Pty Ltd.) every 2 minutes. More details can be found in Loisy et al. (2013). When a gas probe is opened, the sample gas is analyzed with the LiCor and then the mass spectrometer. Micro GC is used once a day for punctual observation and to control the operation of the system).

#### 5.2.3.4. Isotopic Measurement

Once a day, gas samples were collected in stainless steel gas cylinders with Swagelok valves and analyzed. The sample point chosen was E1C. The isotopic ratio was measured by GC-C-IRMS (gas chromatograph-combustion-isotopic ratio mass spectrometer). The isotopic analyses were performed in the CENBG laboratory of Bordeaux. The isotopic value of Kr was assessed using the dilution isotopic method. This technique is based on the use of a gas standard that is mixed with the gas sample to analyze (Gilabert et al., 2016; Lavielle et al., 2016).

By considering two isotopes Y and Z, the calculation of the number of atoms of the Y isotopes can be found through the calculation:

$$N_{Y} = \frac{R_{dilution} - R_{standard}}{R_{sample} - R_{dilution}} \times \frac{N_{Ysample}}{F_{sample}}$$

and

$$R_{i} = \left(\frac{Z}{Y}\right)_{i}$$

with :  $N_Y$  is the number of atoms of the Y isotope of the gas sample;  $N_{Ysample}$  is the number of atoms of Y isotope in the gas sample;  $R_{sample}$  is the isotopic ratio in the gas sample;  $R_{standard}$  is the isotopic ratio in the gas standard;  $R_{dilution}$  is the isotopic ratio in the mix and  $F_{sample}$  is the amount of the gas sample mixed to the gas standard.

This method has two main advantages:

- it used isotopic ratios measured from every gas phase (the gas standard, the gas sample and the mix between both). These are measured with a good accuracy (<0.5%);</li>
- the sensitivity of the tools is not necessary. The temporal variation of the mass spectrometer can be disregarded.

Nevertheless, the gas standard has to contain the same gas species of the sample gas with similar proportion. The isotopic ratio of the gas standard and the gas sample must be clearly different.

# 5.2.3.5. Experimental settings

A gas mixture consisting in 85% CO<sub>2</sub>, 5% He, 5% Kr and 5% CH<sub>4</sub> was injected at a 1.8 m depths into the vadose zone through the well, at the CK3 sample point (Fig. 5.1). A volume of 3 m<sup>3</sup> was injected on the 21<sup>st</sup> of March with an injection rate of 0.008 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> under a pressure between of 0.01 and 0.05 bars during 5 days. A constant injection rate was used in order to favor diffusion transport. After the injection, a gas monitoring was performed in order to measure the spatial and temporal variation of the CO<sub>2</sub> plume and its associated gas tracers.

# 5.2.4. Results

### 5.2.4.1. Variation of climatic parameters

The evolution of the climatic parameters is shown in Fig. 5.3. All those parameters are measured from the 1<sup>st</sup> march to 3<sup>rd</sup> may, except for the water content, which is measured during the gas-monitoring period. The injection period started on the 21<sup>st</sup> of March and lasted about 5 days.

The two first weeks of March are characterized by strong precipitation rate up to 15 mm (Fig. 5.3a). The few days preceding the injection don't show precipitations. At the contrary, the days following the injection show strong precipitations up to 8.8 mm. At the end of the injection period, the precipitations are shown to be rather low with exceptional rainy days. The temperature signal shows diurnal variation (Fig. 5.3b). The week preceding the injection period shows temperature up to 20°C and down to 4°C on the 16<sup>th</sup> of March. Nevertheless, during the experiment, the temperature signal is characterized by lower variation with a maximum at 13°C and a minimum at 4°C. At the end of the experiment, the average temperature is about 18°C and keeps increasing by the time.

The wind speed shows diurnal variation during the acquisition of the data (Fig. 5.3c). The signal shows an average value of approximately 2.8 m.s<sup>-1</sup>.

The figure 5.3d represents the variation of the light intensity at the surface of the pilot site. Three domain can be distinguished: before the experiment, the maximum light intensity goes up to 250 J.cm<sup>-2</sup>; during the experiment, the maximum light intensity goes up to 90 J.cm<sup>-2</sup>; and after the injection period the light intensity goes to a maxima of 300 J.cm<sup>-2</sup>.

The moisture ranges between 31.2% and 23.5% during the experiment (Fig. 5.3e). The turf placed above the pilot site was watered by automatic watering throughout the duration of the experiment. As consequences, the measurement of the moisture does not alone represent the effect of the precipitations. This helps maintain of moisture. However, a decrease of water content in April follows an increase of temperature.

The time series of the climatic parameters of the study of Loisy et al. (2013), shows that the



**Fig. 5. 3** Time variation of natural climatic parameters recorded on the surface between the 1<sup>st</sup> March 2017 and 3<sup>rd</sup> May 2017. From the top to the bottom (a) Daily precipitation (mm), (b) Hourly air temperature (<sup>o</sup>C), (c) Hourly wind speed (m.s<sup>-1</sup>), (d) Light intensity (J.cm<sup>-2</sup>) and (e) Water content (%) measured by a mobile TDR.

# 5.2.4.2. Evolution of the gas phase in the vadose zone5.2.4.2.1. Gas phase concentration prior the experiment.

 $CO_2$  baseline in the probe of the well is presented in Fig 5.4. These concentrations were measured the week prior the leakage experiment. In the well, the natural  $CO_2$  concentration varies between 18 000 and 50 000 ppm of volume.

The concentration just prior releasing the exogenous gas is particularly high in the well with 34 000, 33 000, 24 000, 11 000, 16 000 and 10 880 ppm of  $CO_2$  respectively in CS, CC, CK, CK2, CK3 and CK4. There is not a strict correlation between the depth and  $CO_2$  concentration. Nevertheless, CS, CC and CK present the highest concentration of  $CO_2$ . The main factors affecting the biological production of  $CO_2$  are gathered in those depths: availability of water, thermal electron acceptor, light, temperature... (Holden and Fierer, 2005).

In E1C and E1K, the CO<sub>2</sub> concentration is respectively about 23 500 and 21 800 ppm. At the contrary, the probes of the profile N show higher variation with 23 000, 17 500, and 35 000 ppm respectively for N1S, N1C and N1K. S1K is the only probe with a CO<sub>2</sub> concentration inferior to 10 000 ppm. High CO<sub>2</sub> concentrations at such depths could only explain by the biology activity of microorganisms and roots. Lower concentrations could be explained by gradients between the atmosphere and the soil, which induce degassing to the atmosphere (Loisy et al., 2013).

The concentration of Kr and He is the vadose zone are respectively 1.4 and 5 ppm. These concentrations are approximately the same in the atmosphere for He.

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage



**Fig. 5. 4** Concentration of CO<sub>2</sub>, Kr and CH<sub>4</sub> into the vadose zone prior the leakage experiment. All the concentrations are expressed in ppm. The left axis shows the concentration of Kr and CH4. The right axis shows the concentration of CO<sub>2</sub>. a) Concentration in the probes placed at 0.15 m depth, b) Concentration in the probes placed at 0.45 m depth, c) Concentration in the probes placed at 0.90 m depth, d) Concentration in the probes placed deeper than 0.9 m depth.

## 5.2.4.2.2. Dynamic of He, Kr and CH<sub>4</sub> into the well

From this paragraph, "retention time" refers to the necessary time for gas species to reach their maximum and "gas plume" to the panache of gas within the limestone.

First of all, the more a probe is close to the injection point, the more the gas phase content is important. However, the concentration of the gas phase in CK4 (3.2 m depth) that is below CK3 (1.2 m depth) is higher than in any other probe.

The Table 5.1 summarizes all the characteristics of all gas phase composition in each probe. Two exponential regressions are presented. A regression based on the increase of the concentration ( $\alpha_i$ ) and the other one the decrease of the concentration ( $\alpha_d$ ). The increase and decrease correlation coefficient ( $R_i$  and  $R_d$ ) are respectively presented in the Table 5.1 to confirm the validity of the regression.

For the probe of the well,  $R_d$  of each gas phase is globally included between 0.97 and 0.73.  $R_d$  is particularly strong for He whose coefficient is always higher than 0.87. At the contrary,  $R_d$  is relatively less strong for Kr and  $CH_4$  than for He. But globally, Rd is strong enough so that it can be considered that the regression is valid.

The Table 5.1 shows that the  $R_i$  is globally weaker than  $R_d$ .  $R_i$  is included between 0.97 and 0.57. It can be noticed that the closest probes to the injection point have the strongest is  $R_d$ . This is particularly true for Kr with  $R_d$  of 0.97, 0.77, 0.6 and 0.57 for CK4, CK, CC and CS respectively.

The Figure 4 presents the time series of He, Kr and CH<sub>4</sub> in the probes of the well. At the injection point, the different gas phase decrease exponentially to the value of the baseline. At 144h (end of the injection), the concentration is about 12 300, 18 000 and 7000 ppm respectively for He, Kr and CH4. The Table 2 reveals that  $\alpha_{d}$  is higher respectively for He, CH<sub>4</sub> and Kr. At the end of the acquisition, the concentration of each gas phase is about 40, 800 and 200 ppm respectively for He, Kr and CH<sub>4</sub>.

In the vicinity of CK4, the gas phase reaches concentrations higher than in any other probe except for the injection point. He, Kr and  $CH_4$  reach respectively a maximum of 1200, 1600 and 2100 ppm. These maximum are reached respectively 144h after the beginning of the release for He, and 168h for Kr and  $CH_4$  (Fig. 5.5).

In the vicinity of CK2, He, Kr and  $CH_4$  reach respectively their maxima 72, 312 and 192h after the beginning of the injection with respective concentration of 1400, 170, and 210 ppm. The increase of the concentration shows no exponential regression possible for He and Kr particularly.

The concentrations of the gas species in CK are higher than in CK2, despite the fact that CK2 is closer to CK3 than CK. He, Kr and CH4 present a retention time of 168, 240 and 192h with respective maxima of 1700, 1800 and 1900 ppm.

The time series of He in CC presents two maxima. The first one is reached 144h after the beginning of the release. The second one is reached 336h after the injection. He is the only gas specie to present this particularity. CS also shows this characteristic with two maxima of He, 144h and 336h after the beginning of the release.  $CH_4$  and Kr show retention time of 144h and 312h with a concentration of 100 ppm. The increase of Kr presents a  $R_i$  weak of

0.57. Nevertheless, the increase of the other gas species is significant with value higher than 0.9 (Table 5.1).



Fig. 5. 5 Time series of He, Kr and CH<sub>4</sub> concentrations after the injection period at the borehole profile measured by the mass spectrometer (Quadripole). The gas release period is represented by the grey shaded area. (a) Time series in CK4. (b) Time series in CK3. (c) Time series in CK2. (d) Time series in CK. (e) Time series in CC. (f) Time series in CS. Left axis shows the evolution concentration of all gas phase represented in ppm. He concentration is represented by the grey line with square symbol. Kr is represented by the grey line with triangle symbol. CH<sub>4</sub> concentration is represented by the black line. The grey rectangle represents the injection period

Probe	Gas	Retention time (h)	Maximum concentration at the retention time $(x10^6  ext{ ppm})$	Decrease of the concentration ( $lpha$ d)	Decrease correlation coefficient Rd <sup>2</sup>	Increase of the concentration ( $\alpha$ i)	Increase correlation coefficient Ri <sup>2</sup>	Delay CO2 (h)
CK4	CO2	168	5.25	0.036	0.9	-0.194	0.96	0
	Не	144	0.12	0.161	0.96	-0.45	0.67	-24
	Kr	168	0.16	0.091	0.97	-0.57	0.87	0
	CH <sub>4</sub>	168	0.21	0.143	0.97	-0.375	0.95	0
CK2	CO <sub>2</sub>	480	4.94	0.029	0.97	-0.024	0.7	
	Не	72	0.14	0.124	0.9	-	-	-384
	Kr	312	0.017	0.054	0.81	-	-	-168
	$CH_4$	192	0.021	0.082	0.88	-0.27	0.6	-264
СК	CO2	334	4.5	-	-	-0.029	0.7	
	Не	144	0.17	0.168	0.98	-0.38	0.96	-168
	Kr	216	0.18	0.065	0.95	-0.32	0.77	-96
	CH4	168	0.19	0.101	0.97	-0.3	0.9	-144
СС	CO2	360	4.5	0.039	0.9	-0.038	0.66	
	Не	144	0.014	0.103	0.89	-0.22	0.6	-192
	Kr	334	0.01	0.092	0.89	-0.17	0.6	-24
	CH4	144	0.008	0.058	0.73	-0.27	0.75	-192
CS	CO <sub>2</sub>	360	4.6	0.037	0.94	-0.031	0.7	
	Не	144	0.017	0.111	0.9	-0.3	0.9	-192
	Kr	312	0.012	0.087	0.89	-0.21	0.57	-48
	$CH_4$	144	0.01	0.077	0.8	-0.35	0.94	-192
E1C	CO <sub>2</sub>	334	4	0.048	0.9	0.036	0.7	
	Не	144	0.027	0.125	0.9	0.239	0.88	-168
	Kr	334	0.02	0.083	0.91	0.169	0.85	-24
	CH <sub>4</sub>	168	0.017	0.066	0.68	0.2	0.75	-144
E1K	CO <sub>2</sub>	360	3.5	0.031	0.94	0.038	0.7	
	Не	144	0.047	0.138	0.97	0.3	0.92	-192
	Kr	264	0.035	0.057	0.89	0.26	0.78	-96
	CH4	144	0.044	0.07	0.88	0.3	0.9	-192
N1C	CO <sub>2</sub>	456	2.8	0.027	0.88	0.026	0.7	
	Не	144	0.038	0.132	0.9	0.34	0.9	-288
	Kr	216	0.03	0.071	0.88	0.24	0.56	-216
	CH4	120	0.036	0.116	0.88	0.46	0.86	-312
N1K	CO <sub>2</sub>	424	5	0.035	0.9	0.024	0.63	
	Не	144	0.007	0.098	0.87	0.092	0.32	-192
	Kr	456	0.006	0.067	0.73	0.18	0.7	-24
	CH4	144	0.005	0.02	0.16	0.18	0.39	-192
N1S	CO <sub>2</sub>	456	3.8	0.01	0.3	0.03	0.6	
	Не	168	0.08	0.15	0.9	0.33	0.88	-288
	Kr	334	0.065	0.08	0.77	0.01	0.33	-120
	CH4	144	0.061	0.103	0.89	0.33	0.82	-312
S1C	CO <sub>2</sub>	312	3.6	0.057	0.95	0.06	0.82	
	Не	144	0.007	0.085	0.87	0.1	0.3	-168
	Kr	384	0.006	0.086	0.81	0.21	0.68	-240
	$CH_4$	144	0.005	0.01	0.14	0.18	0.46	-168
S1K	CO2	552	3.5	0.012	0.9	0.03	0.9	
	Не	168	0.02	0.122	0.98	0.375	0.89	-384
	Kr	384	0.02	0.039	0.96	0.26	0.85	-168
	CH4	312	0.024	0.054	0.8	0.25	0.9	-240
СКЗ	CO2	-		0.065	0.71	-		-
	He	-		0.187	0.9			
	Kr	-		0.09	0.86			
	CH4	-		0.12	0.95			
	1							

**Table 5. 1** Peak characteristics of the gas species during the experiment. The retention time is the necessary time for a specie to reach its peak concentration.  $\alpha$  represents the retention factor necessary to move a mole of gas. It was calculated by exponential regression. All the result presented has a coefficient correlation R that proves or not if the exponential regression is reliable. The delay CO<sub>2</sub> column shows the difference between the retention time of CO<sub>2</sub> and the others species.

#### 5.2.4.2.3. Dynamic of CO<sub>2</sub> in the well

The concentration of  $CO_2$  is globally strong in the well. The increase of  $CO_2$  in the probe starts from concentration slightly higher than 20 000 ppm. And it reaches concentration higher than 50 000 ppm except of course for the injection point.

At the injection point, the  $CO_2$  starts from a concentration of 790 000 ppm just after the end of the release period to a concentration of 170 000 ppm, 72h later (Fig. 5.6b). The Table 5.1 shows that an exponential regression is possible on  $CO_2$  time series with a correlation coefficient higher than 0.9. The  $CO_2$  could move away through diffusive process.

CK4 reaches first with its maximum 168h after the beginning of the gas release with 52 500 ppm of  $CO_2$  (Fig. 5a). The retention times of He,  $CO_2$  and  $CH_4$  in CK4 are the same (Table 5.1).

CK2, which is the second closest probe to CK3, presents at the contrary a retention time of 480h (20 days) after the beginning of the gas release. As consequences, there is a delay period of 384h (17 days) between He and  $CO_2$ . Moreover, the  $R_i$  of  $CO_2$  in CK2 is weak (0.7). CK4 and CK2 show diurnal fluctuation. Nevertheless, the exponential regressions are good and those fluctuations don't alter the global tendencies of the time series.

CC and CS probes present the same variations of  $CO_2$  concentration with the time (Fig. 5.6c) and practically the same tendency. The Table 5.1 shows a retention time of 360h (15 days) with a content of 45 000 ppm and 46 000 ppm respectively for CC and CS. It can be noticed that the other gas species present the same retention times in both probes, except for Kr (a few hours of delay).

The time series of CK show a retention time of 336h with a  $CO_2$  concentration of 45 000 ppm (Fig. 5.6c). It can be noticed that the  $CO_2$  maximum in CK is reached with a step ahead of 24h in comparison to CC and CS. However, the  $CH_4$  is reached prior in CC and CS then CK (Table 5.1).

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage



**Fig. 5. 6** Time series of  $CO_2$  concentration in the probe of the well measured by the mass spectrometer. The grey rectangle present the injection period which lasted 5 days. The horizontal axis showed the evolution of the concentration from the beginning of the gas release until 26<sup>th</sup> of April, date of return to natural concentrations. a) Time series of  $CO_2$  concentration in CK4. b) Time series of  $CO_2$  concentration at the injection point. c) Time series of  $CO_2$  concentration in CK2, CK, CC and CS.
5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

## 5.2.4.2.4. Evolution of the gas phase around the well in the observation zone

Globally, the diffusion is heterogeneous. The concentration of the gas phase is not homogeneous in the vadose zone. The Figure 5.7 shows the time series of He concentration in the probes that manifest two He maxima. The retention time is the same in every probe that present those maxima. The first retention time is set 144h after the beginning of the injection. The second one is set 288h after the beginning of the injection for all the probes. However, the concentration is not the same. N1C and E1K reach respectively a maximum of 380 ppm and 470 ppm of He. E1C and N1K reach respectively 270 and 70 ppm of He. This phenomenon is only seen for He (Fig. 5.7 and Fig. 5.6).

The time series of Kr show heterogeneous distribution of concentration outside of the well (Fig. 5.8). The increase of Kr content doesn't match with an exponential regression. Their correlation coefficient is weak ( $R_i < 0.7$ ). The Figure 5.8a shows that the behavior of Kr in E1C and E1K is nearly the same with different amplitude. They reach a respective maximum of 200 ppm and 350 ppm with a few hours of difference. Unlike He, the retention times are different for those probes. N1C reaches 300 ppm with a retention time of 288h. N1K reaches 90 ppm with a retention time of 384h (Fig. 5.8b).

The Figure 5.9 presents the time series of  $CO_2$  concentration of the same probes. First of all, the evolution of  $CO_2$  content shows diurnal progression. This observation is made only for  $CO_2$  variation. This is mainly because of the natural production of  $CO_2$  that depends on the temperature and the light (Lewicki et al., 2010). E1C and E1K reach their maximum with a few hours of difference, with a respective concentration of 40 000 and 35 000 ppm (Fig. 5.9a). Unlike He and Kr,  $CO_2$  does not show the same tendency in N1K. They respectively have retention time of 360h and 312h with concentration of 28 000 ppm and 36 000 ppm. It can be observed that N1K reaches its maximum before N1C (Fig. 5.9b). However, the other gas species (He, Kr and CH<sub>4</sub>) have retention time shorter in N1C than in N1K (Table 5.1).

The Figure 5.10 presents the evolution of CH<sub>4</sub> concentration with time in the same probes. The distribution of CH<sub>4</sub> content is heterogeneous in the vadose zone. N1C reaches a concentration of 0.036 slightly before He (24h of difference) 120h after the beginning of the injection. N1K and N1C display again the same gas dynamic. Both probes show a retention time of 192h with a concentration of 50 ppm (Fig. 510a). E1C and E1K also present similar tendency but with different amplitude. Both probe have a retention time of 192h with a respective concentration of 170 ppm and 440 ppm (Fig. 5.10b).



5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

Fig. 5. 7 Time series of He concentration outside of the well. The grey rectangle represents the period injection. The time series are measured continuously by the mass spectrometer during the experiment. a) Time series of He concentration for the probes E1C and E1K. b) Time series of He concentration for the probes N1C, N1K and N1S.

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage



Fig. 5. 8 Time series of Kr concentration outside of the well. The grey rectangle represents the period injection. The time series are measured continuously by the mass spectrometer during the experiment. a) Time series of Kr concentration for the probes E1C and E1K. b) Time series of Kr concentration for the probes N1C, N1K and N1S.



5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

Fig. 5. 9 Time series of CO<sub>2</sub> concentration outside of the well. The grey rectangle represents the period injection. The time series are measured continuously by the mass spectrometer during the experiment. a) Time series of CO<sub>2</sub>concentration for the probes E1C and E1K. b) Time series of CO<sub>2</sub>concentration for the probes N1C, N1K and N1S.



5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

Fig. 5. 10 Time series of  $CH_4$  concentration outside of the well. The grey rectangle represents the period injection. The time series are measured continuously by the mass spectrometer during the experiment. a) Time series of  $CH_4$  concentration for the probes N1C, N1K and N1S. b) Time series of  $CH_4$  concentration for the probes E1C and E1K.

## 5.2.4.2.5. Temporal and spatial evolution of the gas phase through the vadose zone

The Figures 5.11 and 5.12 illustrate the evolution of  $CO_2$ , He, Kr and  $CH_4$  in the North-South transect, using Surfer<sup>©</sup> (Golden Software) code. A mathematical calculation is done using a modified Shepard's method. Based on the same principle of the Inverse

Distance Weighting (IDW), the Shepard's method is a type of deterministic method for multivariate interpolation with a known scattered set of points.

The Figure 5.11a illustrates the leakage of He into the vadose zone. After 120h, it shows a concentration of more than 10 000 ppm at the injection point. He content in CK2 is about 300 ppm whereas it is 1400 ppm in CK. The measurement shows clearly a He plume breakthrough between the injection point and the probes of the N profile. After 240h, He distribution is separated in two different plumes. The first one is composed of CK4, CK3 and CC with a concentration between 1000 and 200 ppm of He. The second plume is composed of N1S, N1C, N1K, CS, CC, CK2, S1C and S1K with a concentration included between 200 and 10 ppm.

The Figure 5.11b illustrates a heterogeneous distribution of Kr concentration into the vadose zone. After 120h, a gas plume spreads toward the probes of the N and S profiles with a concentration of approximately 400 ppm. CK2 presents a Kr concentration ten times weaker than in CK. After 240h, the distribution of Kr is more homogeneous than previously. The concentration at the injection point decreases to 400 ppm. It also decreases from 2000 ppm to 100 ppm in CK4. The gas plume makes the concentration in CK about 1000 ppm. In CK2, CC and CS, the Kr content is ten times weaker. The model also illustrates a homogeneous distribution of Kr into the N profile. Nevertheless, for both models, Kr content is inferior to 20 ppm in S1K and S1C.

As shown in the Figure 5.12a, the diffusion of  $CO_2$  is made in all directions. However, the migration is not homogeneous through the vadose zone. After 120h, the concentration in N1K and S1K exceeds 30 000 ppm of  $CO_2$ , whereas in CK the  $CO_2$  content is about 20 000 ppm. The concentration in CK4 is about 45 000 ppm. The concentration in CK4 is higher than in CK2 despite the fact that CK2 is closer to the injection point. After 240h, the distribution is still heterogeneous. The Figure 5.11a shows clearly that the concentration in the probes of the well is included between 30 000 and 50 000 ppm of  $CO_2$ .

The Figure 5.12b illustrates the spatial and temporal evolution of CH<sub>4</sub>. The leakage is heterogeneous. After 120h, the concentration in CK is ten times more important than in CK2 despite the fact that it is closer to the injection point. The CH<sub>4</sub> plume reaches also strongly CK4 with more than 2000 ppm. The concentration in N1S and N1C is ten times more important than in N1K. However, the concentration in S1K and S1C is very weak with less than 60 ppm of CH<sub>4</sub>. After 240h, the Figure 5.11b shows a CH<sub>4</sub> plume slightly less than 2000 ppm drifting toward the S profile. At the contrary, the CH<sub>4</sub> content decreases to less than 100 ppm in the N profile. The concentration stays weak in CS and CC with approximately 40 ppm.



Fig. 5. 11 Evolution of He and Kr concentrations within the North-South transect of the vadose zone of the pilot site. The black plots pinpoint the position of the probes. The Surfer code is used, performing the calculation with a modified Shepard Method. The graphic models represent the evolution of the gas plume respectively 120h and 240h after the injection of the exogenous gas. The scale is made in a logarithmic mode. (a) Evolution of He concentration around the well in the vadose zone. b) Evolution of Kr concentration around the well in the vadose zone



Fig. 5. 12 Evolution of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations within the North-South transect of the vadose zone of the pilot site. The black plots pinpoint the position of the sample station. The Surfer code is used, performing the calculation with a modified Shepard Method. The graphic models represent the evolution of the gas plume respectively 120h and 240h after the injection of the exogenous gas. The scale is made in a logarithmic mode. (a) Evolution of CO<sub>2</sub> concentration around the well in the vadose zone. b) Evolution of CH<sub>4</sub> concentration around the well in the vadose zone.

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

### 5.2.4.2.6. Transport mechanism vs reactive mechanism in the well

Two different mixing lines are plotted: the atmospheric mixing line and the vadose mixing line. The atmospheric mixing line represents the mix between the atmospheric values and the injected gas value. The vadose mixing line shows the mix between the mean value of the vadose zone and the injected gas value. A set of data describing the ratio per probe and per day is plotted alongside the mixing curve to study the behavior of the gas phase. For each probe, every measurement dates from February 19<sup>th</sup> to March 1<sup>st</sup> (after the injection).

First of all, the atmospheric mixing line is represented between the two end members of the injection value and the atmosphere signal. The correlation between modeling lines and our experimental data are relevant.

### • CO<sub>2</sub>/He ratio evolution

The Figure 5.13a shows the evolution of  $CO_2$ /He ratio within the limestone after the gas release. Three groups of probes can be distinguished according to their behavior: a first group gathering CS, CC and CK2; a second group gathering CK4 and CK; and the last group with CK3 alone.

CS, CC and CK2 have the same variation of ratio. At the beginning of the release, the ratio is included between 100 and 300. The plots fit well with vadose the mixing line. Then, increases of both the total  $CO_2$  concentration and the  $CO_2$ /He ratio are observed. In the meanwhile, the plots don't fit well with the mixing line.

CK and CK4 show a decrease of the ratio until values included between 20 and 40. Then the ratio increases until value of 500. Table 5.1 reveals that the inversion of the tendency of the evolution of the ratio matches with the retention time.

The first plots of CK3 show stable ratio around 125. Afterwards,  $CO_2/He$  ratio increases until 300. It seems to tend toward the vadose mixing line.

• CO<sub>2</sub>/Kr ratio evolution

The Figure 5.13b shows the evolution of  $CO_2/Kr$  ratio within the limestone after the gas release. CS data are plotted in the vicinity of the vadose mixing line. Three different stages can be observed. For the first stage, the plots are on the mixing line with  $CO_2/Kr$  ratio between 2 000 and 7 000. Those plots are closed to the baseline end member of the vadose mixing line. The second stage is a decrease of the ratio until 100 with low variation of  $CO_2$  concentration. Finally, the third stage is an increase of both  $CO_2/Kr$  ratio (around 1000) and the  $CO_2$  concentration. The same variation can be observed for CC and CK2.

CK and CK4 measurements present a different behavior. CK presents a weak ratio around 300, at the beginning of the acquisition. Then, the ratio decreases between 10

and 30 with average variation of total  $CO_2$  concentration. At the end of the data acquisition,  $CO_2/Kr$  ratio increases until 60 with low variation of  $CO_2$  concentration. The data plots of CK3 are shared along the mixing line of its respective baseline. At the beginning of the gas release, the plots are closed to injection pole and slightly above the value of the mixing line. The  $CO_2/Kr$  shows low variation around 50. At the end of the injection, the plots fit perfectly with the vadose mixing line.

### $CO_2/CH_4$ ratio evolution

The Figure 5.13c presents the evolution of  $CO_2/CH_4$  evolution with the variation of total  $CO_2$  concentration for the probes of the well. Just like Fig. 5.13a, three groups of probes can be distinguished. The first group gathers CS, CC and CK2. At the beginning of the gas release, those probes plot around a ratio of 200 that strongly match with the vadose mixing line. The rest of the gas release is illustrated by a rise of the  $CO_2/CH_4$  ratio around 1 000 that comes closer to the baseline pole of the limestone mixing line.

The second group gathers CK and CK4. As explained in the previous paragraph, the ratio starts by decreasing until values of approximately 10 with low variation of  $CO_2$  concentration (between 10 000 and 30 000 ppm). Then,  $CO_2/CH_4$  ratio increases drastically to values of about 100. The ratio tends toward the mixing line of the limestone baseline. Table 5.1 reveals that the turning point matches with the retention time of  $CH_4$  in its respective probes.

At the beginning of the release, the ratio of CK3 decreases progressively from 100 to 40. The  $CO_2$  concentration varies from 740 000 to 120 000 ppm. Then, the ratio grows slowly to a value of 51 with lower variation of  $CO_2$  content (between 120 000 and 70 000 ppm).



5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de  $CO_2$ , de  $CH_4$  et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

Fig. 5. 13 Representation of  $CO_2/He$  (a),  $CH_4/Kr$  (b) and  $CO_2/CH_4$  (c) as a function of  $CO_2$  concentration within the limestone for the probes of the well. Two mixing lines are calculated. The first represents the mix between atmospheric and injected ratios. The other represents the mixing line between the vadose zone and the injected gas ratio.

• CO<sub>2</sub>/Kr versus CO<sub>2</sub>/He ratio evolution

The Figure 5.14a presents the evolution of the  $CO_2/Kr$  ratio evolution with the variation of  $CO_2/He$  ratio. The same two mixing lines were calculated: the atmospheric mixing line and the vadose mixing line. The three others are the mixing lines between the gas composition and the baseline in the carbonate vadose zone.

The distribution of the points is globally not the same for the probes of the well. Two different groups can be distinguished. The first group is composed of CS and CC and the second of CK4, CK3, CK2 and CK.

CS and CC present the same tendencies. At the beginning of the gas release, the ratio  $CO_2/Kr$  decreases drastically to approximately 300 as shown in the Figure 5.14a. Then both ratios increase to mean values of 2 500 and 1 200 respectively for  $CO_2/He$  and  $CO_2/Kr$ . The global tendency of CS and CC results in the black curve drawn in the graphic. The end of the data plot goes toward an asymptote, represented by the dotted line. Table 5.1 reveals that the turning point between the two tendencies matches with the retention time of He.

CK4, CK3, CK2 and CK don't present exactly the same global tendency. A decrease of both  $CO_2/Kr$  and  $CO_2/He$  ratios can be observed. Both ratios reach values of approximately 20. These minimum values are close to the atmospheric pole for each one of the ratios. Then, a growth for both ratios is observed. The last datas plot toward an asymptote, represented by the black dotted line. Moreover the gap between the data plots and the vadose mixing line are greater than for CS and CC.

• CH<sub>4</sub>/He ratio evolution

The Figure 5.14b presents the evolution of CH<sub>4</sub>/He ratio as a function of total He concentration. Two mixing lines were calculated: a mixing line calculated from the ratio found in the atmosphere and the other from the ratio found in the carbonate vadose zone. The first plot of CS, CC and CK2 are very dispersive. They don't follow any tendency. Conversely, the first plot of CK and CK4 follow the trend of the mixing line of carbonate vadose zone. At the retention time of He, the ratio increases until a value of 10 for a decrease of He concentration (CK, CK3 and CK4). The slope of this increase is the same as the mixing line but with higher amplitude. At the retention time of He the plots of CS and CC match well the mixing line of the carbonate vadose zone.

During the entire experiment, the plots of CC are under the value of both mixing lines. This means that the  $CH_4$  is relatively less abundant in CC than He. It does not seem to be the case in the other probes of the well during the experiment.

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage



**Fig. 5. 14** a) Graphical representation of  $CO_2/He$  as a function of  $CO_2/Kr$  within the limestone for the probes of the well. b) Graphical representation of  $CH_4/He$  as a function of total He concentration within the limestone for the probes of the well. Two mixing lines are calculated. The first represents the mixing between atmospheric and injected ratio. The other represents the mixing line between the vadose and the injected gas ratio. The dotted line represents the asymptote towards which the data are plotted.

#### 5.2.4.2.7. Evolution of isotopic composition

From this paragraph, the term "enrichment" refers to the process whom an isotope of Kr is relatively more abundant than in the natural pilot site. The former experiment used the isotopes of He to identify potential dissolution process into the vadose zone. It also

used the carbon isotope to confirm that the injected carbon has reached the surface. Nevertheless, Kr is likely to show fractionation process into the porous media because its diffusion coefficient is higher than is the lowest among all the injected gas species (Table 5.3). The aim of those measurements is to identify the process and mechanism responsible for the fractionation.

The sampling point of E1C is chosen to conduct <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr and <sup>84</sup>Kr/<sup>82</sup>Kr ratios measurements because the former leakage experiment (Rillard et al., 2015; Rhino et al., 2016) shows there was no preferential path in its vicinity. The Figure 5.15a shows the isotopic evolution of <sup>84</sup>Kr/<sup>82</sup>Kr as a function with time. <sup>84</sup>Kr/<sup>82</sup>Kr ratio starts from 1.12 %<sub>0</sub>, Its evolution is characterized by a fast arrival to a steady stage of 4.85 %<sub>0</sub>, 150 h after the beginning of the release. The Figure 5.15a also presents the time series of the enrichment of Kr in comparison to the value found naturally in the limestone. The enrichment keeps growing until a value of 258%, even if the isotopic ratio reaches its steady stage.

The Figure 5.15b presents the evolution of <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr ratio as a function of Kr concentration. A mixing line could not be done because it was impossible to analyze the pure injected gas isotopic ratio. Conversely to <sup>84</sup>Kr/<sup>82</sup>Kr, the <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr ratio shows a weak fractionation during all the acquisition time. The ratio tends to the isotopic atmospheric value. The constant increase of <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr ratio seems to follow a weak exponential regression. The last data tend to the atmospheric pole.



**Fig. 5. 15** a) Time series of <sup>84</sup>Kr/<sup>82</sup>Kr isotopic ratio and Kr enrichment. b) <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr isotopic ratio evolution as a function of total <sup>82</sup>Kr. All the measurement are done in at E1C sampling point.

5.2.5.	Discussion
5.2.5.1.	Temporal and spatial variation of $CO_2$ and the gas tracer
	associated

5.2.5.1.1. Temporal variation of the gas phase through the vadose zone

The gas release displays heterogeneous spatial and temporal variations in the vadose zone of the pilot site. The behavior of each gas specie is different. This behavior depends mainly on the properties of the medium and the properties of the gas species (Carrigan et al., 1996; Perrin and Benson, 2010).

As mentioned previously, exponential regression is done on the time series of the concentration of each gas species. The regression is realized on the increase and the

decrease stage of concentration. The law of particles conservation and Fick's law allow expressing the equation of diffusion in 3D as:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i$$

with D the diffusion coefficient of the i specie. A solution of the equation for 1D can be expressed as:

$$C(t) = Ae^{-\frac{\alpha}{t}}$$

with  $\alpha$  a coefficient that depends on the heterogeneity of the media and the diffusion coefficient of the gas specie. This coefficient describes the time needed for a mole of the gas species i to be displaced. Thus, an exponential regression with this type of solution should obey to the diffusion equation. As consequences, all the regressions with good correlation coefficient reveal that the gas species could have migrated through diffusion process in the vicinity of the probes. Nevertheless, the increase of concentration, that is to say the arrival of the gas species, has weaker R<sup>2</sup> than during the decrease of concentration. The coming of the species right after the gas release may not be induced only by the diffusion. It can be induced by degassing process toward the atmosphere. Garcia-Anton et al. (2014) explain that the diffusive flux of soil-derived CO<sub>2</sub> directly depends on soil production and diffusivity, which are controlled over time by the atmospheric conditions that regulate organic activity in soil and pore-space water saturation. Exterior atmospheric conditions are directly and indirectly driving diffusion because it depends on organic activity (Lewicki et al., 2007; Javadpour, 2009; Boreham et al., 2011). Advection, such as example, depends on air density (or pressure) gradients, and both of them depend on the degree of water saturation of the host rock system of pores and fissures. This hypothesis could explain the reason why the retention times in CK4 are the same for each species of the injected gas. Nevertheless it does not explain why the decrease of concentration obeys strongly the Fick's law. Martin and Benoist (1977) explain that de Fick's law can show limits when the gradients between two pointa are too strong. The Fick's law describes efficiently system where concentrations are spread out. As consequences, the increase of concentration could be in the validation limit. The Fick's law as presented could not prove the diffusion in that case.

The diffusion of the gas species is described by the coefficient  $\alpha$ . This coefficient is a function of the heterogeneity, the availability of water and on the diffusion coefficient of the specie itself. The higher  $\alpha$  is, the fastest the return to baseline values is. This is in agreement with our previous study (Rhino et al., 2016).

Retention time of He is set 144h after the gas release in all the probes of the pilot site, except for CK2 (72h after the release). No matter the distance between the injection point and the sample station, He concentration reaches its maximum at the same time in nearly all the probes. The amount of He is however very different as shown in Table 5.1. Garcia-Anton et al. (2014) explain that the morphology of the porous media and the host

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

rock discontinuity and configuration determine the gas flow direction. Thus, the flow of the diffusion is determined by the inner properties of the carbonate vadose zone (water content, fracture....). And that can explain that the amount of He reaching each probe is not the same despite having the same retention time. Moreover, Sathaye et al. (2016) show that insoluble components co-injected with the migrating gas are also enriched, due to the preferential dissolution of the more soluble main gas component. He is less soluble than  $CO_2$  such as example (3.4  $10^{-2}$  mol.cm<sup>-3</sup>.atm<sup>-1</sup> for  $CO_2$  and 3.7  $10^{-4}$  mol.cm<sup>-3</sup>.atm<sup>-1</sup> for He; Table 5.2) and is likely to be enriched in the vadose zone.

Local heterogeneities could be present in the vicinity of CK2. The gas phase shows difficulties to diffuse. As shown in the Fig. 5.11 and 5.12, CK presents higher amount of gas species with particularly ten times more CH<sub>4</sub> than in CK2. And, the exogenous gas reaches CK2 through lateral diffusion. This underlines again the heterogeneity of the carbonate porous media. The water content was more or less maintained over time as the owner of the vineyard sprayed with water his field even before the gas release period. Thus, a local moisture front in CK2 could prevent the diffusion of the gas phase (Ilgen and Cygan, 2016). Measurement of the water content at this depth could bring more information about this local heterogeneity. Local moisture front could also be responsible from preventing the gas phase to be sampled in CK2.

The retention time of  $CH_4$  is nearly the same as He into the vadose zone (Fig. 5.11, 5.12 and Table 5.1). Morrison and Johnston (1954) show that the diffusion coefficient of  $CH_4$ in the air is about 0.106 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> whereas it is 1.386 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> for He (Table 5.2). So, diffusion alone could not possibly make  $CH_4$  reach the sample station before He does. Moreover, the weak exponential regression shows that the breakthrough of  $CH_4$ concentration cannot be done through diffusion alone (Table 5.1). Conversely, the decrease of concentration shows good correlation coefficient (Table 5.1). This observation strengthens the fact than after the decrease of concentration is mainly driven through diffusion. After the retention time of both species,  $CH_4$  is relatively more abundant than He (Fig. 5.14b).

The retention times of CO<sub>2</sub> vary according to the location of the probes. No relationship could be made between the distance of a probe and the retention time. However, in the well, the retention time in CK4 is as fast as He's retention time. According to the study of Rillard et al. (2015), the same retention time between CO<sub>2</sub> and its gas tracers associated could mark the presence of advective transport process. In all the other probes, CO<sub>2</sub> reaches its maximum concentration after the others gas phases do. This is in agreement with the study of Cohen et al. (2013). They showed retention time of more than 25 days for a probe placed 3.6 m away from the injection point. This difference is partly due to chemical properties of CO<sub>2</sub> whom molecular diffusivity is five times slower than He (Table 5.2). This is also due to the inner petro-physical property of the limestone in the vicinity of each probe. Permeability, porosity, water content... can induce preferential gas flow or chemical dissolution. By dissolving into the aqueous phase, CO<sub>2</sub> can react with the limestone through acidic reactions (Elberling et al., 1998; Oldenburg and Unger, 2003; Kharaka et al., 2006; Humez et al., 2014). Water content could also be present at this depth and could favor a transfer of the gases into the aqueous phase. Harrison et al. (2016) explain that that small-scale physical heterogeneities in the porous medium lead

to preferential channelization of the flow along more permeable paths in addition to the effects of viscous fingering. This could explain the difference in the retention time between each probe.

### 5.2.5.1.2. Spatial variation through the vadose zone

For the probes of the layer C (S1C, N1C, E1C and CC) the amount of He and Kr has the same order magnitude in and outside of the well. At the contrary, for the probes of the layer K, the amount of He and Kr are ten times higher in the well (Fig. 5.11 and Table 5.1). This is not in agreement with our previous study on the pilot site (Rhino et al., 2016) where the concentration of Kr was systematically weaker in the well. However the release conditions were not the same. The exogenous gas of 2015 was injected with a constant pressure of 0.5 bars whereas this study presents the result for a gas release with an injection pressure ten times lower. The study of 2015 showed that krypton could favor lateral migration whereas helium favors vertical migration with diffuse condition leakage. Those difference behaviors were imputed on their different molecular diffusivity (Myers et al., 2013; Melo et al., 2014; Rillard et al., 2015). As shown in this study, ultra diffuse condition leakage is not likely to present the same processes. Consequently, the behavior of the gas tracers could depend on the injection pressure. The heterogeneity of the limestone is likely to play a key role in the diffusion of the gas flow. Such preferential path could be induced by natural heterogeneity of the limestone, which could involve changes in porosity, tortuosity and/or permeability, induced by micro-fracture, karsts, or tree roots (Lewicki et al., 2010; Locke II et al., 2011).

Concerning the CH<sub>4</sub>, the spatial distribution is more complex. A fast gas plume reaches the N profile in the early stage of the injection. But it clearly shows a slow gas plume spreading toward the S profile 240h after the injection (Fig. 5.12b). The modeling underlines a lateral transport between the points of the profile S and the surrounding probes (as it happens CK). It could put in evidence some of the properties of the gas transport through the vadose zone of the pilot site.

The Figures 5.11 and 5.12 show two major anomalies. The first refers to the abnormal weak gas plume in the vicinity of CK2 (Fig. 5.11, 5.12). As consequence the retention time of CK are shorter than in CK2 (except for He). Rillard et al. (2015) exposed a hypothesis during their release experiment in 2014. They put forward, with the condition injection they had chosen (Rillard et al., 2015), that  $CO_2$  and Kr would transfer between the injection point and the probes of the profile E and N. Those sampling points were dominated by advection. Such advective transport could have been induced by the pressure gradient created during the injection, as a slight overpressure at the injection point could not be avoided. The important accumulation of  $CO_2$  and Kr in the vicinity of E and N probes during their injection phase could have induced a lateral transfer of gas toward the surrounding measurement points. However in our study, advective transport are not likely to be the main driver. Contrary to Rillard's study, the different gas species show different retention times; meaning that molecular diffusivity may play a role in the transport process of the vadose zone. Our anomaly could be the result of two local

moistures front due to an artificial watering every day. The gas phase could be partly dissolved into the aqueous phase.

The second anomaly is placed in the layer C, the contact between the soil and the altered limestone (Cohen et al., 2013; Loisy et al., 2013; Rhino et al., 2016). As consequences, the transport process could be change at this boundary layer. The horizontal and vertical transport process could be changed at the boundary layer. This configuration forms a capillary barrier in which higher water saturation can be observed (Ogretim et al., 2012). According to Ogretim et al. (2012), at the vicinity of the capillary barrier, the underground plume is much wider than in other configurations. This could explain the lateral diffusion cited by Rillard et al. (2015) and the behavior of the gas phase in our study. Cevatoglu et al. (2015) also report a lateral diffusion of the gas plume at the boundary of two different layers during a release experiment. This process seems to be particularly pictured by the transport process through the vadose zone. Further studies should be led in order to quantify the change in reactive transport process at the boundary layer. Of course, it might also be a combination of the hypothesis cited previously, that could lead to such behavior in the vadose zone.

The diffusion of  $CO_2$  is also spatially heterogeneous through the vadose zone (Fig. 5.12). The amount of  $CO_2$  reaching CK4 shows that a significant gas plume reaches the probes that are under the injection point. According to Fick's law, diffusion is isotropic if the medium is homogeneous. It is the first time on the pilot site that measurements are done under the injection point. A significant amount of the injected gas phase could not reach the probes above the injection point of the pilot site. The monitoring of the gas phase with probes placed all around the injection point could help quantify how the gas plume diffuses towards the groundwater table.

 $CO_2$  concentration in the well presents strong diurnal variation. Those fluctuations are particularly strong for the probes placed near the surface of the soil (layers S and C). This suggests the influence of the temperature and biological activity of the soil. Holden and Fierer (2005) show that temperature is a strong driver of ecosystem respiration on diurnal time scale. 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 several environmental parameters have to be considered in the natural production of  $CO_2$ . It can also depend on a number of factors, such as wind speed and its direction, soil physical properties and surface roughness (Lewicki et al., 2010).

## 5.2.5.2. Diffused CO<sub>2</sub> and reactive CO<sub>2</sub>

The previous leakage experiment (Rhino et al., 2016) showed that the injected  $CO_2$  would not reach the probes CC and CK. It is reasonable to ask if it is the case in this ultra diffuse condition leakage. In this study, the horizontal gap between the vadose mixing

line and the plot means that there is a slight excess of  $CO_2$  in comparison to what there should be in theory. The vertical gap shows the difference in the diffusion speed, which means, it emphasized the fractionation between  $CO_2$  and the gas tracers (Fig. 5.13). In the case of CC and CK, the horizontal and vertical gaps are present. It may suppose that the injected  $CO_2$  has reached those probes.

Each probe shows a stage where the ratio decreases and when it increases. The turning point between each stage is an indicator of a change of process. The decrease of the ratio means that the gas tracers are in their decrease period whereas the  $CO_2$ , slower, is still in its increase period. During this stage, the  $CO_2$  is relatively more abundant than the gas tracers. The turning point matches logically with the retention time of the fastest gas specie. Since it was assumed that diffusion occurs in the well, a different ratio behavior could put in evidence a different transport mechanism. In a context of a storage site survey, the measurement of the ratio could assess directly the retention time of the gas species and the type of transport occurring in the porous media, without referring to time series.

The evolution of  $CO_2/Kr$  as a function of  $CO_2/He$  puts in evidence two different groups of probes with different behaviors (Fig. 5.14a). The first group gathers: CS, CC and CK2. It is also the probes presenting the anomalies cited previously (Fig. 5.11 and Fig. 5.12). In each stage of the experiment (increase and decrease of injected gas amount), the slope followed by the data plot follow is slightly different than the slope of the vadose mixing lines. This means that the mix between the injected gas and the natural gas phase do not mix just like the vadose zone mixing line expects it. In the final stage of the experiment, the data plots are shared near the middle of the two mixing lines, meaning that the gas is an equal combination of the injected and biogenic gas. In the final stage, since He and Kr content constantly decrease, CO<sub>2</sub> should have increased more to reach the vadose mixing line (Rhino et al., 2016). It may show that chemical reactions could prevent the  $CO_2/Kr$  ratio from increasing further. This may confirm the hypothesis of a chemical phenomenon consuming gaseous  $CO_2$  within the vadose zone (Gilfillan et al., 2009; Boreham et al., 2011; Zhao et al., 2015). The  $CO_2$  could likely be dissolved of the  $CO_2$  into the water content of the limestone. The last data plot of CC and CS seems to tend toward the baseline pole of the mixing lines of the limestone.

The second group gathers CK4, CK3 and CK and is characterized by the absence of diffusion anomaly. However, the ratios are even lower than the probes of the first group. Several hypotheses can be discussed here. First, the data plots are closed to the injected pole of the mixing lines, at the beginning of the experiment. This means that the influence of the injected gas is strong. As consequence, they would not follow ideal mixing behavior with the biogenic gas of the vadose zone. Second, the weak value of the  $CO_2/Kr$  and  $CO_2/He$  could mean that the gas tracers are still relatively abundant in comparison of the  $CO_2$ . The natural abundance of gas tracers into the vadose zone is close to the atmosphere values (Fig. 5.4). Even during the decrease of the concentration, the relative abundance of the gas tracers remains important compared to the amount of  $CO_2$  present in the limestone. The variation of  $CO_2$  is about 150% whereas it is about 15 000% for the gas tracers. This process is strong, all the more that CK4 and CK are among the closest probes of the injection point. At last,  $CO_2$  and Kr may interact with the

5. Caractérisation de l'extension d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de gaz rare (He et Kr) lors d'une expérience en contexte de puits de forage

limestone. The Table 5.2 explains that both gas species has better solubility coefficient than He and  $CH_4$ . The ratio  $CO_2/Kr$  could be lower than the mixing line because of dissolution. Moreover, the permeability of the limestone in the layer K and below is ten times lower than in the layer C. Thus, the diffusion is more difficult and the return to baseline value would take all the more time.

The same conclusion could be made with the evolution of  $CH_4/He$  as a function of total He concentration (Fig. 5.14b). The same two groups of probes can be distinguished. However, the first data plots on the experiment are very dispersive without particular tendencies. It could either show a competition between the diffusion of the gas tracers with one being relatively more abundant than the other and vice versa. Or it could either be a witness that another transport mechanism occurs at the beginning of the experiment. There will always be a light overpressure in order to input the injection gas into the limestone. So, the injected gas is always affected by a pressure gradient.

Gas species	Henry constant (mol.cm <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup> )	Diffusion coefficient (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Reference			
CO <sub>2</sub>	3.4 10-2	0.160	Morrison and Johnstone (1954)			
Не	3.7 10-4	0.580	Morrison and Johnstone (1954)			
Kr	2.4 10-3	0.142	Morrison and Johnstone (1954)			
CH4	1.3 10-3	0.217	Cowie and Watts (1971)			

Table 5. 2 Solubility and diffusion coefficient of CO<sub>2</sub>, He, Kr and CH<sub>4</sub> for a temperature of 298 K and a pressure of 1 atm.

#### 5.2.5.3. Isotopic fractionation

The release experiment shows that the fractionation between the different isotopes is effective at the beginning of the experiment. This is mainly due to the difference of molecular diffusivities of each isotope. <sup>84</sup>Kr is heavier, and bulkier than <sup>82</sup>Kr. As consequences, at the beginning of the release <sup>82</sup>Kr may diffuse faster than <sup>84</sup>Kr, what could explain the excess of <sup>82</sup>Kr. The steady stage matches with the <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr isotopic value of the atmosphere. This result put in evidence the dilution of the injected gas phase into the natural gas phase of the limestone. However, a mixing line between the isotopic values of the injected gas and the atmospheric gas would bring a supplementary proof to this assumption (Rhino et al., 2016). Ding et al. (2016) explain in their model that the diffusion coefficient is a function of the permeability of the porous media. As consequences, the fractionation is all the more efficient that the permeability is low. A

high permeability cannot allow an efficient discrimination between the isotopes. This could explain why the isotopic value of atmosphere is reached quickly.

The retention time of the isotopic value is in agreement of with the results given by the mass spectrometer. However, the calculations of the enrichment factor expect a maximum concentration of 300 ppm whereas the mass spectrometer shows a concentration of 200 ppm of Kr. This difference cannot be explained yet. But it may be due to interference of in situ measurement.

Conversely to <sup>84</sup>Kr/<sup>82</sup>Kr, the <sup>86</sup>Kr/<sup>84</sup>Kr ratio shows a weak but real fractionation during all the acquisition time (Fig. 5.15b). This may show the presence of another phenomenon occurring into the vadose zone because the isotopes do not diffuse with a full respect of diffusivities coefficient. <sup>84</sup>Kr is then relatively more abundant than it should be. This could underline the presence of other driving process. Severinghaus et al. (1996) discovered that upward flux of water vapor induces kinetic fractionation of "stagnant" under saturated zone gases, leading to a depletion of heavy relative to light isotopes within the moist unsaturated zone. This phenomenon is known as the water vapor flux fractionation effect (Seltzer et al., 2017). This comes from the lower binary diffusivities of heavy isotope relative to light isotope diffusing against water vapor (Fuller et al., 1966). In other words, the upward flux of water vapor could advect the Kr upward, and at steady state this advective transport is balanced by downward diffusive transport, as required by mass conservation. This diffusive transport is faster for light isotope, leading to their steady state enrichment vs. heavy isotope, relative to the free atmosphere (Seltzer et al., 2017). Seltzer et al. (2017) also explain that the same balance governs individual gas partial pressures, such that denser gas species increase in concentration more than light species with depth. This enrichment of heavy versus light gas species is known as gravitational settling and has been observed in nature in porous media (Craig et al., 1988) and sand dunes (Severinghaus et al., 1996). Yet, the moisture of the pilot site should be highly monitored to validate those assumptions.

The isotopic measurement could help assessing the transport mechanism occurring in to the vadose zone. However, no  $CO_2$ -water-rock could be efficiently quantified because the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He could not be measured. This underlines that several isotopic measurements are essential to bring more understanding to the process occurring during a leakage experiment (Craig et al., 1998; Nickerson and Risk, 2013; Humez et al, 2015; Gyore et al., 2017; Seltzer et al., 2017). The use of supplementary isotopic measurement (of carbon, Neon or Xenon) could help assess the fraction of injected  $CO_2$  that could dissolve into the vadose zone.

## 5.2.6. Conclusion

The results of this  $CO_2$  with gas tracers-associated leakage experiment shows that the spatial and temporal variation of the  $CO_2$  plume within the vadose zone is very heterogeneous. Gas tracers such as He and Kr can anticipate the gas plume of  $CO_2$ . Because of their different masses, He diffuses faster than the other gas species and can

anticipate  $CO_2$  breakthrough within the vadose zone to the surface. Kr, which is heavier than  $CO_2$ , still diffuses faster than  $CO_2$ . Nevertheless, with the ultra-diffuse injection of this experiment, no difference could be made between the uses He and Kr, except for their retention time. The extent of the plume of Kr could spread out of our observation zone.  $CH_4$  behaves as a gas tracer since it is inert into the vadose zone. Its retention time and its distribution are equivalent to He. In the context of storage site survey, He and Kr could not be good tracers of  $CH_4$  into the vadose zone. Nevertheless,  $CH_4$  could be a good gas tracer for  $CO_2$ . Further studies have to be done in order to develop geochemical tools that are able to prevent the arrival of  $CH_4$ .

The diffusion of the gas plume is done in all the directions of the vadose zone. An important amount of  $CO_2$  and gas tracers reach significantly a probe that was deeper than the injection point in our experiment. Further studies should be done with more probes to quantify the plume of the gas.

Exponential regression of the time series of the concentration of the gas species could allow the presence of diffusive transport to be highlighted. Indeed, non-exponential regression could indicate that the evolution of concentration is no more dependent on time and space. With the chosen injection conditions, the exponential regressions show that the increase of concentration could not be done by diffusion alone. It could explain the presence of other transport mechanisms or reactive process such as  $CO_2$ consumption. Indeed, the same retention time of  $CO_2$  and its gas tracers associated would point out the presence of a preferential path with non-diffusive transport processes.

In our experiment, two different groups of probes could be distinguished. The first group gathered CC, CS and CK2. They show potential reactive transport of  $CO_2$  through the vadose zone. They present a deficiency in  $CO_2$  concentration that prevent the gas phase to reach the value of the mixing lines. Those probes present anomalies. The most plausible explanation would be that local waterfront could be present at those depths. The water would cause significant gas dissolution and would block the gas pathway. The second group gathered CK4, CK3 and CK. They also put in evidence the first stage of the experiment is driven other transport mechanism.

Isotopic measurement of Kr could not bring efficient information about the  $CO_2$  fates into the vadose zone. However, it shows the possible presence of mechanism transport such as vertical flux and gravitational settlings. In order to quantify the fate and the breakthrough of  $CO_2$  and particularly the  $CO_2$ -water-rock interactions, more isotopic measurement have to be done. The use of supplementary isotopic measurement (of carbon, Neon, Xenon) could help assess the fraction of injected  $CO_2$  that could dissolve into the vadose zone (Humez et al, 2015; Gyore et al., 2017; Craig et al., 1998; Nickerson and Risk, 2013; Seltzer et al., 2017).

Further studies, particularly at laboratory scale, should be performed to estimate the amounts of displaced and consumed CO<sub>2</sub>. Moreover, more data should be gathered on water content and petrophysical properties within the subsurface of the limestone. It could give more acknowledgements on the interaction between physical and chemical processes.

## 5.3. Conclusions partielles

L'expérience de la fuite ultra diffuse marque une coupure dans les observations jusquelà réalisée dans les autres simulations de fuite. En effet, elle a mis en évidence l'importance de la faible pression d'injection sur la dynamique de transport des gaz dans la zone vadose. La majorité du transport s'est effectué par la diffusion. Tandis que dans les autres simulations de fuite, une part importante de gaz a migré par advection dans le milieu poreux. Les chemins préférentiels ont également été moins visibles que dans les fuites précédentes. De même, les phénomènes de fractionnement sont un peu moins marqués dans le cas d'une fuite ultra diffuse. Les ratios  $CO_2/Kr$  et  $CO_2/He$  ont mis en évidence des comportements différents des sondes en fonction de leur profondeur. Tandis que dans les anciennes simulations de fuite ces ratios prouvaient si le gaz injecté avait atteint ou pas les sondes du puits. Cette expérience met en évidence, par ailleurs, les effets des caractéristiques pétrophysiques de la zone vadose en distinguant des comportements différents du panache gazeux selon la profondeur à laquelle il se trouve. Néanmoins, les mesures isotopiques effectuées n'ont pas permis de quantifier les interactions CO<sub>2</sub>-eau-roche dans la zone vadose carbonatée. Les résultats de cette expérience montrent en outre que les améliorations apportées au prototype expérimental ont permis de donner en temps réel, sans intervention humaine, une caractérisation correcte du panache de gaz dans la zone vadose. Il est ainsi possible d'utiliser un outil géochimique capable de prévenir une fuite de CO<sub>2</sub> en proche surface. La réponse du massif carbonaté à la fuite du CO<sub>2</sub> est très différente en fonction des

conditions d'injection du CO<sub>2</sub>. L'ensemble des fuites montrent en outre qu'il est difficile de quantifier le pouvoir tampon durant une fuite de CO<sub>2</sub> à l'échelle décamétrique. Les résultats de cette étude poussent donc à se diriger vers une étude à une échelle plus petite. En l'occurrence, l'hétérogénéité du massif est carbonaté est telle qu'il est nécessaire de se placer à l'échelle du pore pour comprendre les mécanismes de migration des gaz dans le milieu poreux. Il est nécessaire de réaliser un travail de comparaison entre toutes les fuites réalisées sur le site pilote afin de déterminer quels sont les paramètres qui entrent en jeu dans le transport des espèces gazeuses dans la ZNS. Il est notamment indispensable de déterminer quels mécanismes réactionnels déterminent le pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée lors d'une fuite. Le chapitre 6 tentera d'apporter des éléments de réponse à ces interrogations.

## Chapitre 6

## Comparaison et synthèse des différentes simulations de fuite de CO<sub>2</sub> et de traceurs associés dans la zone vadose en contexte de puits de forage sur le site pilote de Saint Emilion

## 6.1. Introduction

Trois simulations de fuites par injection d'un gaz de composition connue ont été réalisées au cours des 5 dernières années sur le site pilote de Saint-Emilion, dans un contexte de puits de forage, avec des conditions expérimentales différentes. La première (Rillard et al., 2015) a simulé une fuite brutale de CO<sub>2</sub> dans la zone vadose. La seconde (Rhino et al., 2016) et troisième injection (Rhino et al., en cours) ont simulé respectivement une fuite diffuse et ultra diffuse dans la zone vadose.

Ces simulations de fuites visent (1) au développement d'outils géochimiques de surveillance capables de caractériser la variation spatio-temporelle du  $CO_2$  et des traceurs associés et (2) à la caractérisation de la réponse de la zone vadose à différents types de fuites afin d'étudier qualitativement son pouvoir tampon. Par conséquent, compte tenu des résultats obtenus à l'issu des différentes simulations de fuites plusieurs questions émergent au cœur de ce travail de thèse : qu'est-ce que les caractéristiques des conditions

de fuites peuvent induire sur le transport du  $CO_2$  dans la zone vadose ? Qu'induisent-elles sur la réactivité du  $CO_2$  dans la zone vadose ? Il est également important de rappeler que ce travail s'inscrit dans la thématique de surveillance en proche surface de site de stockage géologique. Et dans ce contexte, il est judicieux de discuter des améliorations que ces simulations de fuites ont apportées sur la surveillance de site.

Ce chapitre présentera ainsi une synthèse et une comparaison des résultats des différentes simulations de fuite. Les discussions au cœur de ce chapitre traiteront en outre des contributions scientifiques que ces études ont apportées dans le domaine de la surveillance du site, mais aussi de l'influence des conditions d'injection sur le transport et la réactivité de la phase gazeuse dans la zone vadose. Une discussion sera également menée afin de présenter les limites et perspectives des travaux qui ont été menées jusqu'à présent.

- 6.2. Résultats des différentes simulations de fuite dans la zone vadose
- 6.2.1. Rappel des conditions d'injection lors des simulations de fuite



Fig. 6. 1 Coupe schématique Nord-Sud du site pilote de Saint-Emilion. CK4 est le point d'injection lors de la fuite brutale. CK3 est le point d'injection utilisé lors de la fuite diffuse et de la fuite ultra diffuse.

Une première simulation de fuite fut réalisée en Mars 2014. Elle a consisté en l'injection de 3m<sup>3</sup> d'un mélange de 90% de CO<sub>2</sub>, 5% d'He et 5% de Kr dans un puits de forage à 3.2 m de profondeur (Fig. 6.1). Ce volume correspond approximativement à 5 kg de CO<sub>2</sub>, 0.19 kg de Kr et 9.10<sup>-3</sup> kg de He. L'injection a été réalisée avec un débit constant de 0.21 m<sup>3</sup>/h et une pression constante de 2 bars pendant 14h (Rillard et al., 2015). Ces conditions furent choisies afin de simuler le transport rapide d'une importante quantité de carbone dans la zone vadose. Ce type de fuite sera qualifié de brutale (Pruess, 2007).

La seconde simulation de fuite a été réalisée en Février 2015. Elle a consisté en l'injection d'un mélange de 90.8% de  $CO_2$ , 3.94% d'He et 5.06% de Kr à 1.8 m de profondeur (Fig. 6.1). Le mélange fut injecté avec une pression constante de 0.5 bars et un débit constant de 0.083 m<sup>3</sup>/h pendant une durée de 24h (Rhino et al., 2016). Ces conditions d'injection furent choisies afin de favoriser un transport de type diffusif des espèces chimiques gazeuses dans le massif carbonaté. L'injection simule le transport d'une quantité plus ou moins importante de  $CO_2$  mais sur une durée de temps plus importante qu'une fuite brutale. Ce type de fuite est appelé fuite diffuse (Pruess, 2007).

La dernière simulation de fuite a été réalisée en Mars 2017 et a consisté en l'injection de  $3m^3$  d'un mélange de 90% de CO<sub>2</sub>, 5% d'He, 5% de Kr et 5% de CH<sub>4</sub> à 1.8 m de profondeur dans le puits de forage. L'injection a été réalisée avec une pression constante de 0.05 bars et un débit constant de 0,008 m<sup>3</sup>/h pendant une durée de 5 jours. Ces conditions d'injection ont été choisies afin de maximiser le phénomène de transport diffusif dans le massif carbonaté. En effet, l'expérience de simulation de fuite de 2016 a montré un transport advectif des gaz malgré la faible pression d'injection. Cette simulation est appelée ultra diffuse par opposition à l'injection diffuse de février 2015 réalisée avec des pressions dix fois supérieures.

Les conditions d'injection de toutes les simulations de fuites sont récapitulées dans le tableau 6.1.

Date d'injection	4 Mars 2014	18 février 2015	19 mars 2017		
Profondeur (m)	3.2	1.8	1.8		
Sonde d'injection	CK4	СКЗ	СК3		
Pression d'injection moyenne (Bars)	2	0.5	0.05		
Débit d'injection (m³/h)	0.21	0.083	0.008		
Durée d'injection (j)	0.58	1	5		
Composition du mélange gazeux	90% CO₂ 5% He 5% Kr	90.8% CO2 3.94% He 5.06% Kr	85% CO2 5% He 5% Kr 5% CH4		
Type de fuite	Brutale	Diffuse	Ultra diffuse		

6. Comparaison et synthèse des différentes simulations de fuite de  $CO_2$  et de traceurs associés dans la zone vadose

Tableau 6. 1 Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des trois simulations de fuites.

# 6.2.2. Synthèse des résultats de la simulation de fuite brutale de mars 2014

La simulation de fuite brutale a montré que l'arrivée du panache de  $CO_2$  peut être anticipée grâce à l'utilisation de gaz traceurs tels que l'hélium et le krypton. En effet, il est très aisé de les détecter à cause de leurs faibles concentrations dans le milieu naturel. Bachu et Bennion (2009) montrent que l'utilisation de deux gaz nobles est suffisante pour anticiper l'arrivée du carbone en subsurface. La réactivité chimique du  $CO_2$  induit des vitesses de transfert plus faibles que pour les gaz rares mais également des concentrations plus faibles que celles qui sont modélisées (Cohen et al., 2013 ; Garcia et al., 2013). En revanche dans les cas où il n'y a pas de phase aqueuse dans la zone vadose, les vitesses de transfert du  $CO_2$ 

sont plus grandes que celles du krypton, étant donné que la vitesse de diffusivité du  $CO_2$  est supérieure à celle du krypton (Tableau 6.2).

Rillard et al (2015) ont émis l'hypothèse que la dissolution du  $CO_2$  causerait une acidification de la phase aqueuse qui conduirait à une dissolution partielle des carbonates du calcaire de la zone vadose. Ces interactions entre l'eau chargée en  $CO_2$  contenue dans la porosité de la zone vadose et la phase minérale du massif carbonaté sont considérées comme un processus clé qui influencent les transports du  $CO_2$  dans les zones non saturée et saturée (Kharaka et al., 2006, 2009, 2010 ; Zheng et al., 2012). Les interactions  $CO_2$ -eauminéraux n'affectent pas directement les gaz traceurs associés. Ainsi, les différences des temps de rétention en subsurface entre le  $CO_2$  et les gaz traceurs peuvent être utilisées comme un indice de la réactivité chimique et de la vitesse du transport du  $CO_2$  dans le milieu poreux de la zone vadose.

La simulation de fuite brutale a montré que les différences dans les temps d'arrivée des gaz dans les sondes situées plus en surface peuvent clairement discriminer les modes de transport de la phase gazeuse dans la zone vadose (Rillard et al., 2015). Dans le cas d'une migration totalement induite par la diffusion, les espèces chimiques connaissent un retard qui respecte les diffusivités moléculaires de chaque espèce. Dans le cas d'un mouvement induit par un transport advectif en condition de fuite brutale, aucun retard clair ne peut être observé entre le  $CO_2$  et les gaz traceurs. Les temps d'arrivée entre les traceurs et le  $CO_2$ sont similaires et ne correspondent pas aux coefficients de diffusion. Les concentrations en gaz atteignent également rapidement des valeurs de plus de 8 % dans le cas du  $CO_2$ . Ces observations sont les témoins d'un transport advectif, c'est-à-dire un transport causé par les différences de pressions entre deux points.

Enfin, cette étude a montré l'importance d'avoir une stratégie d'échantillonnage. En effet, le transport des espèces gazeuses est hétérogène et peut avoir une variation significative rien qu'à l'échelle du mètre (Rillard et al., 2015). L'hétérogénéité pétrophysique du milieu est un critère essentiel dans le type de transport. Ainsi, l'étude de fuite brutale a notamment mis en évidence la présence de chemins préférentiels dans la zone vadose. Ces chemins marquent un transfert rapide du panache de CO<sub>2</sub> entre le point d'injection et les profils S et N. Ces chemins préférentiels sont directement liés au transport advectif expliqué dans le paragraphe précédent.

Espèces gazeuses	Constante de Henry (mol.cm <sup>-3</sup> .atm <sup>-1</sup> )	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
CO <sub>2</sub>	3.4 10-2	0.160	Morrison and Johnstone (1954)
Не	3.7 10-4	0.580	Morrison and Johnstone (1954)
Kr	2.4 10-3	0.142	Morrison and Johnstone (1954)
CH <sub>4</sub>	1.3 10 <sup>-3</sup>	0.217	Cowie and Watts (1971)

6. Comparaison et synthèse des différentes simulations de fuite de  $CO_2$  et de traceurs associés dans la zone vadose

Tableau 6. 2 Tableau récapitulatif de la constante d'Henry et du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub>, He, Kr et CH<sub>4</sub>.

# 6.2.3. Synthèse des résultats de la simulation de fuite diffuse de février 2015

Cette simulation de fuite diffuse a montré que l'emploi des deux gaz traceurs hélium et krypton pouvait conduire à une double finalité (Rhino et al., 2016). Les différences de diffusivité des traceurs induisent une diffusion de l'hélium plus verticale et plus rapide que les autres espèces chimiques. L'hélium pourrait prévenir l'arrivée en surface de la fuite de CO<sub>2</sub>. Ainsi, l'hélium se comporterait comme un traceur temporel et d'alerte en cas de fuite. Par ailleurs, la caractérisation spatiale de la concentration en krypton a montré que celui-ci diffusait plus horizontalement et pouvait prévenir de l'étendue de la fuite. Le krypton se comporterait comme un traceur spatial d'une fuite diffuse (Rhino et al., 2016).

D'autre part, les régressions exponentielles des séries chronologiques des concentrations des espèces gazeuses donnent des indices sur le mécanisme de transport prédominant dans la zone vadose. Un éloignement des points de mesures des régressions exponentielles des lignes de mélange met en évidence la présence d'autres phénomènes, comme la réactivité des carbonates ou la dissolution des espèces gazeuses dans l'eau présente dans la porosité.

L'utilisation des analyses isotopiques de  $\delta^{13}C_{CO2}$  permet, au demeurant, de discriminer l'origine naturelle ou anthropique des espèces gazeuses dans la zone vadose (Humez et al., 2014). Il est ainsi possible de vérifier le périmètre touché par la fuite et d'identifier les sondes non affectées par le gaz anthropique du fait de l'hétérogénéité du milieu.

L'emploi des isotopes de l'hélium permet de mettre en évidence les processus de dissolution dans la zone vadose. En effet, les différences de solubilités entre les isotopes de l'hélium produisent un écart du rapport  ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$  à la courbe de mélange qui la caractérise dans la zone vadose (Ding et al., 2016).

Les rapports  $CO_2/Kr$  et  $CO_2/He$  montrent le fractionnement entre les différentes espèces et de discriminer les processus réactifs et de transport par diffusion dans la zone vadose.

# 6.2.4. Synthèse des résultats de la simulation de fuite ultra diffuse de mars 2017

La simulation de fuite ultra diffuse a montré que la variation spatio-temporelle du panache gazeux est très hétérogène dans le cas d'une fuite ultra diffuse. Dans le cas d'une expérience de fuite d'un mélange contenant du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>, le Kr et l'He ne peuvent être considérés comme des traceurs adéquats à la détection préventive du CH<sub>4</sub> en particulier. En effet, le CH<sub>4</sub> diffuse aussi rapidement que l'He vers la surface. Cependant en condition de fuite ultra diffuse, le CH<sub>4</sub> peut se comporter comme un traceur aussi efficace que l'He pour le CO<sub>2</sub>.

Les lignes de mélanges entre le pole atmosphérique et les valeurs de baseline ont permis de distinguer que deux mécanismes différents pourraient prendre place durant l'augmentation et la diminution de la concentration des espèces gazeuses chimiques. Mathématiquement, la phase de croissance de la concentration ne suit pas une régression exponentielle respectueuse des solutions de l'équation de Fick. Cette observation laisse à penser que le transport n'est pas mené uniquement par la diffusion dans ce cas. Il est probable qu'il s'agisse d'un bref mouvement advectif dû à la faible surpression d'injection. Une autre hypothèse serait qu'il s'agit d'un dégazage vers l'atmosphère ou d'un effet piston causée par un front d'humidité percolant depuis la surface. Au contraire, la diminution de la concentration, en suivant une régression exponentielle, suggère que les espèces gazeuses sont transportées par un mécanisme de diffusion.

L'étude des rapports  $CO_2/Kr$ ,  $CO_2/He$  et  $CO_2/CH_4$  a permis de distinguer deux groupes de sondes dans le puits de forage. Le premier est constitué des sondes très proches de la surface qui montrent un mélange plus ou moins équimolaire entre le gaz injecté et le gaz naturellement présent dans la zone vadose. Néanmoins, ces sondes ont montré un comportement anormal par rapport au schéma classique de la diffusion et qui sont vraisemblablement dues à une saturation en eau plus importante du massif carbonaté à ces endroits (Brosse et al., 2005). Le second groupe est constitué des sondes les plus profondes du puits. Elles sont caractérisées par des rapports  $CO_2/Kr$ ,  $CO_2/He$  et  $CO_2/CH_4$  proches de ceux du gaz injecté. En condition de fuite ultra diffuse à proximité de la source de fuite, la dilution du gaz injecté dans la zone vadose est très difficile. Le processus de retour aux rapports de la baseline est d'autant plus lent qu'il s'agit d'une fuite ultra diffuse.

# 6.2.5. Comparaison des résultats trois simulations de fuite dans la zone vadose

Afin de caractériser l'évolution temporelle des panaches gazeux du  $CO_2$  dans la zone vadose, il est important de s'intéresser aux temps de rétention et à la quantité de gaz ayant traversé chacune des sondes. Seules les mesures effectuées sur les sondes des profils N, E et C sont présentées puisque leur comportement a été étudié plus particulièrement dans

toutes les simulations de fuite. Dans les paragraphes qui vont suivre il est important de rappeler que le temps de rétention est le temps nécessaire pour qu'une espèce gazeuse atteigne son maximum de concentration dans une sonde. Le Tableau 6.3 présente un récapitulatif des concentrations maximales, facteurs d'enrichissement et des temps de rétention lors des 3 simulations de fuite.

## 6.2.5.1. Dynamique temporelle du CO<sub>2</sub> sur l'ensemble du site pilote

La Figure 6.2a présente les chroniques temporelles de la concentration en CO<sub>2</sub> dans le puits (profil C). Excepté pour le point d'injection, les concentrations de la fuite ultra diffuse sont comprises entre 20 000 et 50 000 ppm tandis que dans la fuite brutale, elles n'excèdent pas 20 000 ppm. Dans la fuite diffuse, la concentration en CO<sub>2</sub> n'excède pas 20 000 ppm, exceptée en CK2 où elle atteint 50 000 ppm. Les temps de rétention les plus petits globalement ont lieu lors de la fuite brutale. Cependant, les temps de rétention ne peuvent pas être clairement identifiés dans la fuite diffuse, exceptés pour CK2. Cette dernière sonde présente les temps de rétention les plus courts respectivement dans l'ordre croissant pour l'expérience de fuite diffuse, puis de fuite brutale et enfin la fuite ultra diffuse. Le Tableau 6.3 permet de calculer les différences entre les temps de rétention de la fuite brutale et ultra diffuse dans les sondes du puits. Ainsi, on calcule une différence respective de 312 h pour CS, 216 h pour CC et CK et 240h pour CK2.

La Figure 6.2b présente les chroniques temporelles de la concentration en CO<sub>2</sub> dans le profil N au cours des trois simulations de fuite. Lors de la fuite brutale, une arrivée massive et rapide de CO<sub>2</sub> est observée et ceci sans temps de rétention mesurable dans les sondes N1C et N1S. Les temps de rétention sont respectivement de 96h et 430h pour les deux sondes au cours de la fuite diffuse et ultra diffuse (Tableau 6.2). En termes d'abondance, les concentrations atteintes au cours des fuites brutale et ultra diffuse dépassent 4% en N1S et N1K et atteignent 1% en N1K. Tandis que lors de la fuite diffuse, elles n'atteignent que 2 % en moyenne de CO<sub>2</sub>. Le Tableau 6.3 permet de calculer les différences de temps de rétention entre la fuite diffuse et la fuite ultra diffuse. Ainsi, une différence de 340 h est observée en N1S et N1C tandis qu'en N1K, il existe une différence de 254 h.

La Figure 6.2c présente les chroniques temporelles de la concentration en  $CO_2$  dans le profil E au cours des trois simulations de fuite. Lors de l'expérience en condition de fuite brutale, ce profil est marqué par une arrivée massive et rapide du panache gazeux avec des temps de rétention qui n'ont pas pu être calculé mais estimé inférieur à 20h (Rillard et al., 2015). A l'inverse, lors des expériences en condition de fuite diffuse et ultra diffuse, les temps de rétention mesurés sont respectivement 360h et 96h pour E1C et 336h et 110h pour la sonde E1K. Le Tableau 6.3 permet de calculer qu'il existe une différence de 216 h et 254 h respectivement pour E1C et E1K entre le temps de rétention de la fuite diffuse et celui de l'ultra diffuse.

Les facteurs d'enrichissement F présentent des valeurs totalement différentes selon la simulation de fuite considérée. Dans le puits, F est compris entre 1.26 et 0.12 lors de la fuite brutale ; entre 291 et 0.76 lors de la fuite diffuse et entre 0.5 et 4.6 lors de la fuite ultra diffuse. Le calcul de F s'effectue par rapport aux valeurs de  $CO_2$  naturel mesurées avant l'injection. Cependant, celles-ci sont dépendantes des conditions climatiques et des conditions physico chimiques de la zone vadose.

Sondes	Distance à CK3 (m)	espèce gazeuse	Fuite brutale en CK4 (3.2 m de profondeur)			Fuite diffuse en CK3 (1.8 m de profondeur)				Fuite ultra diffuse en CK3 (1.8 m de profondeur)				
			Temps (h)	C <sub>max</sub> (10 <sup>6</sup> ppm)	Facteur de retard	F (%)	Temps (h)	C <sub>max</sub> (10 <sup>6</sup> ppm)	Facteur de retard	F (%)	Temps (h)	C <sub>max</sub> (10 <sup>6</sup> ppm)	Facteur de retard	F (%)
CK4	1.4	$CO_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	168	5,25		2,13
		Не	-	-	-	-	-	-	-	-	144	0,12	0,8	220
		Kr	-	-	-	-	-	-	-	-	168	0,16	0,7	1600
CK2	0,6	$CO_2$	240	2,26	-	1,36	96	4,6	-	96	480	4,94		2,1
		Не	≤30	0,37	-	-	<24	> 0,5	-	-	72	0,14	11	280
		Kr	95	0,057	-	570	48	0,44	3,3	4400	312	0,017	3	170
СК	0,85	CO <sub>2</sub>	120	2,2	-	0.97	-	> 2	-	-	336	4,5		4,6
		Не	30	0,88	-	-	<24	> 0,05	-	-	144	0,17	2,7	340
		Kr	50	0,14	-	1400	48	0,03	-	300	216	0,18	1,8	1800
CC	1,35	CO <sub>2</sub>	144	1,6	-	0,47	-	> 1,5	-	291	360	4,5		1
		Не	-	-	-	-	<24	> 0,025	-	-	144	0,014	1,9	27
		Kr	33	0,1	-	1000	52	0,017	-	170	336	0,01	0,8	100
CS	1,65	CO <sub>2</sub>	48	1,3	-	0,20	-	0,08	-	0,76	360	4,6		0,5
		Не	-	-	-	-	<24	>0,0016	-	-	144	0,017	1,5	33
		Kr	30	0,1	-	1000	130	0,0003	-	1,6	312	0,012	0,7	120
E1K	2,17	CO <sub>2</sub>	≤20	5,14	-	11,41	96	1,6	-	3	360	3,5		0,7
		Не	-	-	-	-	≤24	> 0,14	-	-	144	0,047	1,2	93
		Kr	≤20	0,1	-	-	107	0,05	0,4	467	264	0,035	0,6	350
E1C	2,41	$CO_2$	≤20	7,3	-	8,71	110	-	-	-	336	4		0,4
		He	-	-	-	-	≤24	-	-	-	144	0,027	1,0	53
		Kr	≤20	0,09	-	-	110	-	0,4	-	312	0,02	0,4	200
N1K	2,17	CO <sub>2</sub>	≤20	-	-	-	116	-	-	-	360	5		0,6
		Не	-	-	-	-	≤24	-	-	-	144	0,007	1,2	13
		Kr	≤20	-	-	-	≤24	-	-	-	384	0,006	0,4	59
N1C	2,41	CO <sub>2</sub>	≤20	6,5	-	4,15	116	2	-	18	456	2,8		0,6
		Не	-	-	-	-	≤24	> 0,2	-	-	144	0,038	1,3	75
		Kr	≤20	0,03	-	-	50	0,065	0,96	650	216	0,03	0,9	300
N1S	2,59	CO <sub>2</sub>	≤20	5,5	-	3,46	116	2,6	-	3	456	3,8		0,4
		Не		-	-	-	≤24	> 0,3	-	-	168	0,08	1,0	160
		Kr	≤20	0,018	-	-	50	0,13	0,90	1300	336	0,065	0,5	650

Tableau 6. 1 Tableau récapitulatif des concentrations maximales Cmax (en ppm), du temps de rétention (en h) et du facteur d'enrichissement F (en %) atteints durant les 3 expériences de simulation de fuite. La colonne Distance (en m) correspond à la distance entre la sonde et le point d'injection du gaz


#### Temps après injection (h)

Fig. 6. 1 Comparaison des chroniques temporelles de la concentration en CO<sub>2</sub> durant les trois simulations de fuite. La première colonne représente les variations de concentration du profil C, la seconde du profil N et la troisième du profil E. Les courbes bleu, rouge et verte représentent respectivement l'évolution dans le temps de la concentration en CO<sub>2</sub> au cours des fuites brutale, diffuse et ultra diffuse.



d) CO2 durant la S st c NT N S st c NT N Advective transfer



Fig. 6. 2 Interpolations numériques réalisées à l'aide de Surfer et représentant l'évolution des panaches des espèces gazeuses 48 h, 120 h et 240 h après l'injection. L'interpolation numérique est effectuée sur une coupe Nord-Sud du site pilote à partir des données de l'expérience. Les interpolations représentent l'évolution des concentrations des espèces gazeuses injectées lors de l'expérience de fuite diffuse (2015) et lors de l'expérience de fuite ultra diffuse (2017). a) Comparaison de l'évolution des panaches de CO<sub>2</sub> entre la fuite diffuse et ultra diffuse. b) Comparaison de l'évolution des panaches d'He entre la fuite diffuse et ultra diffuse. c) Comparaison de l'évolution des panaches de Kr entre la fuite diffuse et ultra diffuse. d) Modèle conceptuel de la migration du CO<sub>2</sub> lors de la fuite brutale (Rillard et al., 2015

La Fig. 6.3 présente un ensemble d'interpolations numériques sous Surfer des expériences des fuites diffuse et ultra diffuse à partir des données des expériences. Les interpolations numériques ont été réalisées à 48h, 120h et 240h après les injections, pour chacune des fuites. Dans la simulation d'une fuite diffuse, la sonde CK4 n'a pas été analysée. Aucune interpolation n'a donc pu être effectuée pour la fuite brutale, à cause d'un manque de données. Une modélisation conceptuelle de la fuite brutale réalisée par Rillard et al. (2015) est toutefois présentée sur la Fig. 6.3d.

La simulation de fuite diffuse présente une faible évolution de la concentration en  $CO_2$  au cours de l'injection (Fig. 6.3a). Globalement tout au long de la simulation, deux zones sont distinguées avec la couche K pour limite horizontale. La première au-dessus de la couche K présente des concentrations inférieures à 9 000 ppm. La seconde, au-dessous de la couche K, présente des concentrations supérieures à 10 000 ppm.

Pour la fuite ultra diffuse, la concentration tend à s'homogénéiser avec le temps sur l'ensemble de la coupe avec en moyenne 30 000 ppm dans les profils S et N. Plus précisément, la simulation de la fuite ultra diffuse montre une migration des espèces gazeuses qui est hétérogène sur l'ensemble de la coupe pour 48h après l'injection. Les sondes de la couche S (0.15 m de profondeur) présentent des concentrations d'environ 20 000 ppm tandis que les sondes les plus proches du point d'injection affichent des concentrations supérieures à 100 000 ppm.

Pour la simulation de fuite diffuse, les sondes de surface présentent des teneurs 10 fois moins importantes que lors de l'ultra diffuse. 120h après l'injection, le panache de gaz est constitué de plusieurs couches successives lors de la fuite diffuse. Tandis que dans la fuite ultra diffuse, le panache tend à s'homogénéiser sur l'ensemble de la coupe.

240h après le début de l'injection, la concentration en  $CO_2$  est comprise dans le puits entre 80 000 et 30 000 ppm dans la fuite ultra diffuse. En revanche dans la fuite diffuse, les concentrations dans le puits sont comprises entre 20 000 et 50 000 ppm entre CK2 et CK. Entre les sondes CK et CS, les teneurs en  $CO_2$  sont inférieures à 15 000 ppm. Un chemin préférentiel se dessine dans la fuite ultra diffuse entre les sondes du puits et le profil N avec une concentration supérieure à 35 000 ppm. Ce-dernier n'est pas clairement défini lors de la fuite diffuse. Il est toutefois à noter que la concentration dans le profil N est globalement supérieure à celle du profil S.

Durant l'expérience de fuite brutale, Rillard et al. (2015) proposent une arrivée massive et rapide du  $CO_2$  vers les sondes de surface des profils N et E (Fig. 6.3d) avec des concentrations supérieures à 3%. Cette arrivée rapide est essentiellement conduite par un flux advectif. Un chemin préférentiel existe donc entre le point d'injection et le profil N puisque cette arrivée n'est pas observée sur les autres profils du site pilote. Le modèle de Rillard et al. (2015) proposent qu'après le flux advectif, le panache gazeux connaîtrait une diffusion latérale en subsurface. Ceci expliquerait les temps de rétention plus long dans les sondes du puits (Tableau 6.2).

La dynamique du CO<sub>2</sub> est donc très différente en fonction du type de fuite. Toutefois il est à noter que la proportion de gaz migrant par les chemins préférentiels est fonction de la pression d'injection. Plus la pression d'injection est importante et plus le retour à des valeurs de baseline semble rapide. Toutefois les interpolations numériques sous Surfer ne permettent pas de mettre en évidence l'aspect réactionnel du CO<sub>2</sub> avec le massif carbonaté. Il est important de mentionner que des phénomènes de dissolution peuvent avoir lieu dans la ZNS. L'aspect réactionnel expliquerait en partie la présence de comportement non linéaire observé en CK2 par exemple. Par ailleurs, la dynamique du CO<sub>2</sub> change à l'interface de la couche K. Il est essentiel de noter que les paramètres climatiques ont une influence sur la teneur en eau dans le réseau poreux et donc sur la migration des gaz dans la ZNS.

### 6.2.5.3. Dynamique spatiale et temporelle du krypton et de l'hélium sur l'ensemble du site pilote

Les Fig. 6.3b et 6.3c présentent un ensemble d'interpolation sous Surfer des simulations de fuites diffuse et ultra diffuse pour l'hélium et le krypton respectivement. Afin de caractériser l'évolution spatiale et temporelle des panaches gazeux des espèces gazeuses utilisés comme traceurs de la dynamique du CO<sub>2</sub> dans la zone vadose, il est nécessaire de s'intéresser également aux temps de rétention et aux maximas de concentration (Tableau 6.3). Pour la fuite brutale, le jeu de données est trop faible pour pouvoir effectuer une comparaison des chroniques temporelles des différentes fuites pour toutes les sondes.

Dans le cas de l'hélium, à la périphérie du puits, les temps de rétention n'ont pu être mesurés lors de la fuite brutale. Cependant, Rillard et al. (2015) ont estimé qu'il ait atteint son maximum de concentration moins de 20h après le début de l'injection dans le puits de forage. De même pour la fuite diffuse, les temps de rétention sont estimés inférieurs à 24h (Tableau 6.3). Les concentrations en hélium atteintes peuvent donc être considérées de ce fait comme supérieures à celles qui ont été mesurées (Tableau 6.3). Sur l'ensemble du site pilote, lors de la fuite ultra diffuse, l'hélium possède un temps de rétention compris entre 72 et 168h. Excepté pour les sondes CK2 et N1S, l'ensemble des sondes présente un temps de rétention de 144h. Les facteurs d'enrichissement sont compris entre 339 et 13% et ne présentent aucune corrélation en fonction de la profondeur ou de la distance au point d'injection. Le chapitre 5 a montré également que l'hélium a été la seule espèce gazeuse à présenter deux pics de concentrations, séparés d'environ 48h dans les sondes CC, CS, S1C, E1C et E1K.

Les interpolations sous Surfer montrent que dès le début de l'injection le panache de gaz de l'hélium migre rapidement sur l'ensemble de la coupe Nord-Sud. Une migration préférentielle est observée entre les sondes du puits et N1S pour les fuites diffuse et ultra diffuse (Fig. 6.3b). 120h après l'injection, la teneur en hélium est comprise entre 5 et 800 ppm pour la fuite diffuse. Tandis qu'elle est entre 80 et 2 000 ppm pour la fuite ultra diffuse. 240h après l'injection, la concentration est quasi homogène sur la coupe Nord-Sud

pour la fuite diffuse, avec en moyenne 40 ppm. A l'inverse pour l'ultra diffuse, l'ensemble du panache reste hétérogène avec des concentrations d'environ 300 ppm en CK3 et CK et d'environ 100 ppm sur le reste de la coupe Nord-Sud (Fig. 6.3b).

Dans le cas du krypton, le Tableau 6.3 montre que les temps de rétention n'ont pu être mesurés que dans le puits lors de la fuite brutale. Pour le reste de la zone d'étude, ils sont inférieurs à 20h (Fig. 6.3c). Globalement dans le puits, les temps de rétention sont respectivement les plus courts pour la fuite diffuse, puis la fuite brutale et enfin la fuite ultra diffuse. En revanche, hors du puits, plus la fuite est diffuse et plus le temps de rétention du krypton est important. La Fig. 6.3c présente les interpolations sous Surfer de la migration du panache de krypton lors des fuites diffuses et ultra diffuse. Dès le début de l'injection, un chemin préférentiel se dessine entre le point d'injection et les sondes N1S et N1C dans les deux interpolations de fuite. 120h après l'injection, la concentration au point d'injection est d'environ 2 000 pour la fuite diffuse et 7 000 ppm pour la fuite ultra diffuse. La migration préférentielle est toujours présente dans la fuite diffuse alors qu'elle n'est plus clairement définie dans l'ultra diffuse. 240h après l'injection, deux zones se distinguent dans les deux interpolations numériques. La première se situe au-dessous de la couche K avec dans les deux simulations numériques des teneurs en CO<sub>2</sub> supérieures à 1 000 ppm. La seconde se situe au-dessus de la couche K, avec des concentrations 10 fois plus faibles. Bien que l'interpolation ne puisse le montrer à cause du manque de données, le panache de krypton semble s'étendre latéralement bien plus que sur la coupe Nord-Sud. Ces expériences montrent que plus la pression d'injection est grande et plus le temps rétention est court

La migration des gaz nobles est donc différente selon qu'il s'agit de l'hélium ou du krypton. Cette différence provient de leur de leur masse moléculaire et par conséquent de leur coefficient de diffusivité. Leur migration est également fonction de leur solubilité dans la phase aqueuse. Ces différences peuvent permettre en outre deux usages différents pour chacun d'eux. La diffusion des gaz nobles est comme le  $CO_2$  fonction de la pression d'injection. Un fort gradient de pression favorise la migration par advection et par chemin préférentiel. Dans le cas de la fuite brutale, la migration des espèces est identique et ne permet pas de prévenir l'arrivée du  $CO_2$  en surface.

### 6.2.5.4. Trois dynamiques différentes



Fig. 6. 4 Modélisation graphique du comportement de la phase gazeuse lors de la fuite brutale (a), de la fuite diffuse (b), de la fuite ultra diffuse (c)

Selon les résultats présentés précédemment, la phase gazeuse possède une dynamique particulière dans chacune des expériences de fuite. La Fig. 6.4 présente une modélisation graphique de la dynamique du CO2 dans chacun des cas étudié. Ainsi la fuite brutale est majoritairement caractérisée par une migration massive à la fois de CO<sub>2</sub>, d'He et de Kr au voisinage du profil N via un flux advectif. Ce flux ne dure cependant que 48h. En surface du site pilote, le gaz se détend ce qui favorise le transport diffusif dans les premiers centimètres de la zone vadose. De même la perméabilité et la porosité des couches S et C induisent un transport latéral de la phase gazeuse en subsurface. En dehors du chemin préférentiel entre le point d'injection et les sondes du profil N, le reste de la phase gazeuse migre en accords avec les lois de la diffusivité des espèces gazeuses étudiées (Fig. 6.5). Néanmoins, ces résultats prennent également en compte que la période de la fuite brutale a été ensoleillée avec une ouverture des pores du massif carbonaté. Ce qui a facilité la migration des espèces dans le réseau poreux du site pilote.

L'expérience de fuite diffuse a démontré à la fois une migration de type advective et de type diffusive (Fig. 6.4). Le flux advectif, moins intense que lors de la fuite brutale, se déroule entre le point d'injection et les sondes des profils N. Elle s'est déroulée durant des évènements pluvieux intenses. Ceci a favorisé la formation d'un front d'humidité au niveau de la couche C de la zone vadose. Ce front a joué un rôle important dans l'amortissement de la fuite dans la zone vadose en facilitant la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse (transfert de masse vers la phase soluble). La migration du gaz à l'extérieur du chemin préférentiel s'est réalisée en accord avec les lois de la diffusivité. Il est important de noter que l'écart des temps de rétention entre l'hélium et le krypton est deux fois plus important lors de la fuite diffuse. Ceci peut s'expliquer encore par la pluviométrie qui a pu entraîner une fermeture des pores et donc un fractionnement plus efficace des espèces gazeuses (Fig. 6.5)

Enfin l'expérience de fuite ultra diffuse montre a montré un diffusion quasi totale sur l'ensemble du site pilote avec des temps de rétention qui respectent les lois de la diffusivités molaires des espèces gazeuses. L'écart entre les temps de rétention est plus important surtout entre ceux des gaz nobles et le CO<sub>2</sub>. Néanmoins une migration préférentielle latérale est observée à partir de la couche C. Celle ci est induite par un changement de perméabilité et de porosité entre la couche K et la couche C. La diffusion se fait dans toutes les directions de l'espace avec également la possibilité qu'une partie de la fuite soit amorties par dissolution dans la phase aqueuse.



Fig. 6. 5 Modélisation graphique des temps de rétention au voisinage de la sonde CK du CO<sub>2</sub>, de l'He et du Kr durant les expériences de fuite.

### 6.2.5.5. Autres résultats

Le Tableau 6.6 présente les coefficients de corrélation des différentes régressions réalisés sur les concentrations en  $CO_2$  pour les sondes des profils C, N et S. Seuls les coefficients supérieur ou égal à 0,7 ont été relevés. Les régressions ont été effectuées lors des phases de décroissance des concentrations en  $CO_2$  pour la fuite brutale et diffuse et lors des phases de croissance et décroissance des concentrations de  $CO_2$  pour la fuite ultra diffuse.

Globalement, les relations qui existent entre chaque sonde lors de la fuite brutale sont d'ordre logarithmique (Tableau 6.6a). En l'occurrence, les relations entre CK4 et CK2, CS, N1S et N1C sont très fortes avec un coefficient de corrélation logarithmique supérieur à 0,7. Il est à noter que les sondes N1S et N1C sont les sondes du chemin préférentiel de migration des gaz décrit par Rillard et al., 2015 lors de la fuite brutale. En l'occurrence, ces sondes ont été les témoins d'un transport advectif depuis le point d'injection CK4. Les sondes CC et CK sont les seules à être linéairement proportionnelle. Or selon le modèle conceptuel de Rillard et al. (2015), elles font partie des sondes ayant été atteintes par le gaz injecté via la diffusion.

Les corrélations existant lors de la fuite diffuse sont toutes d'ordre linéaire. Comparativement à la fuite brutale et ultra diffuse, les sondes des profils C, N et S ne présentent que très peu de relation entre elles (Tableau 6.6b). Les relations entre CK, CC et CS sont néanmoins fortes avec des coefficients de corrélations de 0,9. L'étude de la fuite diffuse rappelle que les sonde CC et CK ont eu le même comportement vis-à-vis du  $CO_2$ injecté.

Le Tableau 6.6c montre les coefficients de corrélations des régressions des chroniques temporelles du CO<sub>2</sub> durant la phase de croissance des concentrations. Ce travail a été réalisé uniquement pour la fuite ultra diffuse car contrairement aux autres fuites, la phase de croissance a été clairement mise en évidence dans toutes les sondes étudiées. Cette phase de croissance est particulièrement longue dans la fuite ultra diffuse. Il est à noter que l'hypothèse a été émise que la migration durant cette phase pouvait être dépendant d'un bref mouvement advectif ou d'un effet de dégazage vers l'atmosphère. Seules les relations entre CK3-CK4 et CK2-CK4 présentent une relation logarithmique. Il existe globalement peu de relation entre les différentes sondes choisies pour ce travail. Néanmoins quand elles existent, les sondes en question sont physiquement très proches l'une de l'autre, à l'image des relations N1C-CC, N1C-N1K (distancé de respectivement 2 m et 0,45 m) qui montrent des coefficients de corrélation linéaires de 0,9.

Comparativement aux autres fuites, la simulation de fuite ultra diffuse est celle présentant le plus de corrélation entre les sondes des profils C, N et S (Tableau 6.6d). Globalement, les relations de corrélation entre les différentes sondes sont linéaires, exceptés entre les sondes CK3 et CK2 ou elle est logarithmique.

Les corrélations qui existent entre les sondes du puits montrent que les concentrations en CK2, CC, et CS peuvent être mathématiquement estimé à partir de la concentration en CK4 (Tableau 6.6c). Par ailleurs, il existe un lien direct entre la sonde N1K et les sondes du puits avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,8. En revanche les sondes S1K et CK ne présentent aucune corrélation avec d'autres sondes. D'après l'étude de la fuite ultra diffuse (cf. chapitre 5), il existe une phase aqueuse ou une hétérogénéité locale qui perturbe la migration des espèces au voisinage de CK. Cela expliquerait que la concentration de CK ne peut être linéairement liée aux autres sondes. Lors de la phase de croissance des concentrations peut de corrélation entre les sondes sont mis en évidence ce qui n'est pas le cas lors de la phase de décroissance, à l'image des relations entre CK4-CC, CK4-CS, N1K-CK3, N1K-CK... Les hypothèses à ces changements seront discutées dans les paragraphes suivants.



Fig. 6. 6 Coefficients de corrélation des concentrations en  $CO_2$  entre les sondes des profils C, N et S. Les coefficients surlignés en vert sont relatifs à des coefficients de régressions logarithmiques. Les coefficients non surlignés sont relatifs à des régressions linéaires. a) Coefficient de corrélation lors de la fuite brutale. b) Coefficient de corrélation lors de la fuite diffuse. c) Coefficient de corrélation de la fuite ultra diffuse lors de la phase de croissance du  $CO_2$ . d) Coefficient de corrélation de la fuite ultra diffuse lors de la phase de croissance du  $CO_2$ .



Fig. 6. 7 Comparaison de l'évolution du retard global  $CO_2/Kr$  lors de la fuite ultra diffuse (losange bleu), diffuse (triangle vert) et brutale (croix violette). Les droites représentent les régressions linéaires relatives à chaque fuite. Le coefficient de corrélation et l'équation de la droite de régression sont inscrits dans la couleur correspondant à chaque fuite.

La Fig. 6.4 présente une comparaison de l'évolution du retard global  $CO_2/Kr$  en fonction de la distance par rapport au point d'injection. Le retard global  $R_{CO2/Kr}$  est un calcul qui évalue le retard entre le  $CO_2$  et le Kr par rapport à la distance au point d'injection (Cohen, 2013 ; Rillard et al., 2015). On le définit par :

$$R_{\frac{CO2}{Kr}} = \frac{1}{d} \cdot \frac{Tr_{CO2}}{Tr_{Kr}}$$

Où d est la distance au point d'injection de la sonde considérée,  $Tr_{CO2}$  et  $Tr_{Kr}$  sont respectivement les temps de rétention du  $CO_2$  et du Kr pour cette sonde. Il permet en outre de mettre en évidence les effets de l'hétérogénéité du milieu poreux (porosité et tortuosité) sur le transport et les transferts de gaz aux interfaces air-eau. Les régressions linéaires montrent qu'il existe une relation forte entre le facteur de retard  $CO_2/Kr$  et la distance au point d'injection lors de la fuite ultra diffuse avec un coefficient de corrélation de 0.67. Cette relation est très faible dans le cas de la fuite diffuse avec un coefficient de moins de 1. Pour la fuite brutale, le coefficient de corrélation est de 0.4 donc trop faible pour rendre compte d'une relation entre  $R_{CO2/Kr}$  et la distance au point d'injection.

# 6.3. Discussion sur la comparaison des simulations de fuite dans la zone vadose.

Les résultats de ces expériences ainsi que les divergences entre les résultats issus des différentes simulations de fuites induisent plusieurs interrogations : certaines d'ordre scientifique et d'autres par rapport à 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 questions présentées ci-dessous.

- Les gaz rares peuvent-ils être utilisés comme indicateur d'une fuite de CO<sub>2</sub> dans tous les cas de fuite, dans un contexte de surveillance de site de stockage géologique ?
- Comment expliquer les différences de comportement des gaz rares dans la zone vadose au cours des trois expériences de fuite ?

Les résultats des trois simulations de fuite montrent que l'hélium et le krypton peuvent être utilisés en tant que traceurs dans le cadre du stockage géologique du  $CO_2$ . Les mesures effectuées sur les différentes espèces gazeuses ont montré que les gaz traceurs peuvent être utilisés comme des précurseurs de la dynamique temporelle et spatiale du panache de  $CO_2$  vers la surface. Ceci est en particulier dû au fait que les gaz nobles possèdent une très faible solubilité et qu'ils soient chimiquement inertes. Ceci rend en effet leur circulation plus facile dans le réseau poreux de la zone vadose (Gilfillan et al., 2008 ; Bachu et Bennion, 2009). De plus dans notre zone vadose carbonatée, leurs concentrations en condition naturelle sont relativement faibles. Il est ainsi facile de discriminer les variations dues à une source anthropique.

Par ailleurs, ils ne peuvent être ralentis dans le milieu poreux que par leur faible solubilisation dans la phase aqueuse (Tableau 6.2). Ils peuvent donc permettre de localiser une phase aqueuse dans la zone vadose (Myers et al., 2013).

Plusieurs études ont montré des co-injections entre le  $CO_2$  et d'autre gaz à effet de serre (Austegard et al., 2006 ; Heeschen et al., 2011 ; Mohd Amin et al., 2014). Dans notre étude, l'hélium et le krypton ne constitueraient pas de bon gaz traceur pour le CH<sub>4</sub>. En effet, le CH<sub>4</sub> possède une diffusivité proche de celle de l'hélium et demeure inerte à faible concentration. Il possède donc les caractéristiques premières d'un bon traceur du  $CO_2$  dans le milieu poreux. En conséquence, le CH<sub>4</sub> a servi de traceur de l'arrivée du CO<sub>2</sub> lors de la fuite ultra diffuse (unique expérience menée en présence de CH<sub>4</sub>). Dans le cas d'une fuite ultra diffuse, il est nécessaire de déterminer des techniques de prévention d'arrivée de fuite pour toutes les espèces que l'on désire stocker. Comme la migration du CH<sub>4</sub> a été étudiée que pour l'expérience de fuite ultra diffuse, serait judicieux de réaliser des expériences de fuite supplémentaire avec des conditions d'injections favorisant ou l'advection ou un mélange entre la diffusion et l'advection pour caractériser le panache de CH<sub>4</sub> dans le milieu poreux carbonaté. A notre connaissance, il n'existe à ce jour aucune

étude ayant utilisé une un traceur relatif à la migration du méthane dans les milieux poreux.

Les différentes expériences ont montré que les espèces gazeuses ne possèdent pas la même dynamique suivant les conditions de fuite. Si la simulation de fuite diffuse a montré que l'hélium pouvait être un précurseur temporel et que le krypton pouvait prévenir de l'étendue spatiale de la fuite, la simulation de fuite brutale n'a pas pu mettre en évidence ce type de comportement dans la zone vadose. La fuite brutale a engendré une arrivée massive du  $CO_2$  et des traceurs associés simultanément à plusieurs endroits de la fuite par un transport advectif. De ce fait, à ces endroits, les traceurs n'ont pu anticiper la venue du  $CO_2$ .

En revanche, dans le cas de la simulation ultra diffuse, le krypton et l'hélium permettent d'anticiper temporellement le  $CO_2$  sans pour autant prévoir rigoureusement l'étendu de la fuite sur le site pilote. Ces différences de dynamisme sont principalement dues à la pression d'injection qui est intimement liée aux processus diffusif ou advectif se déroulant au sein de la zone vadose. Le premier traduit la tendance naturelle d'un système à rendre uniforme un potentiel de différence de concentration (Garcia-Anton et al., 2014). Le second traduit le transport d'une espèce sous l'action d'un gradient de pression (Garcia-Anton et al., 2014). Dans le cas d'un transport dominé par l'advection, les espèces gazeuses connaissent des temps de rétention similaires tandis que dans le cas d'un transport dominé par la diffusion le temps de rétention des gaz est conditionné par leurs coefficients de diffusivité moléculaire respectifs. Les résultats ont montré que plus la pression d'injection est importante, plus la proportion de gaz circulant par advection est importante. Ainsi en fonction de la pression avec laquelle le gaz est introduit, les temps de rétention des traceurs gazeux peuvent être un outil insuffisant pour prévenir d'une fuite de  $CO_2$  permettant un transport advectif.

Ces études révèlent le besoin de développer des outils de prévention supplémentaires pour tous les types de fuite. Dans le domaine de la géophysique, Le Roux et al. (2013) ont notamment montré qu'au moyen de mesures géoélectriques, il était possible de mesurer la résistivité du sol et ainsi de prévenir et de détecter l'arrivée du CO<sub>2</sub> en subsurface. Cette technique peut entre-autre caractériser les hétérogénéités physique du sous-sol en 2D ou 3D qui sont susceptibles d'affecter le transport des espèces gazeuses. Une diminution de la résistivité correspond à une augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub>. Néanmoins, ces corrélations ne permettent pas dans l'absolu de quantifier les quantités de gaz qui peuvent arriver en surface. En l'occurrence, les travaux de Le Roux et al. (2013) montrent qu'en effectuant des mesures 3D, il est possible d'obtenir des images précises en temps réel de l'intérieur de la zone vadose, mais pas de manière quantitative. Dans un certain sens, la géophysique doit être complétée par des mesures géochimiques locales pour apporter des informations pertinentes quantitatives sur la fuite de CO<sub>2</sub>.

Il est néanmoins nécessaire de rappeler que le stockage géologique s'effectue à des profondeurs de plus de 1 000 mètres dans la plupart des cas (Romanak et al., 2012; Lewicki et al., 2013; Beaubien et al., 2013; Anderson et al., 2017;). Même en injectant à

des pressions importantes, celles-ci devraient avoir le temps de baisser avant d'arriver dans la zone vadose. Ainsi, les traceurs auraient plutôt une migration en relation avec leur diffusivité moléculaire. Des expériences de fuite supplémentaires à des profondeurs supérieures en contexte de puits de forage devraient être conduites afin de confirmer ces hypothèses.

- Quels mécanismes les traceurs permettent-ils d'identifier ?
- Quels phénomènes expliquent la présence de deux maxima dans les chroniques temporelles de l'hélium dans la fuite ultra diffuse alors que les autres fuites ne présentent pas cette particularité ?

Du fait de leurs propriétés chimiques inertes, la migration des gaz traceurs ne peut être ralentie que pas leur dissolution dans la phase aqueuse. Ils pourraient ainsi permettre d'identifier localement la présence d'eau dans la zone vadose. Gilfillan et al. (2011) ont montré que les gaz nobles pouvaient servir à identifier des fuites de  $CO_2$  d'origine profondes telles que les activités hydrothermales et volcaniques. Jeandel et al. (2010) ont également montré dans leur étude que les gaz traceurs peuvent être utilisés afin d'identifier les processus de dissolution, de solubilisation ou de précipitation.

Les transferts de gaz peuvent être assimilés à une colonne de chromatographie qui induit une séparation des espèces par interaction entre les espèces gazeuses et le milieu poreux. Cohen et al. (2013) proposent ainsi un calcul expliquant les effets de l'hétérogénéité du milieu poreux (porosité et tortuosité) sur le transport et les transferts de gaz aux interfaces air-eau (Tableau 6.3). Ce calcul est appelé facteur global de retard du CO<sub>2</sub> par rapport à une autre espèce gazeuse (Fig. 6.4). Il donne un indice de l'influence de l'hétérogénéité sur la migration des espèces. Il permet également de donner un indice sur l'existence d'une phase aqueuse sur le trajet de la migration des espèces gazeuses. Les résultats montrent en outre que dans le cas de la fuite ultra diffuse, le retard du CO<sub>2</sub> par rapport au Kr est lié à la distance des sondes au point d'injection. Du fait du coefficient de corrélation linéaire relativement fort, on peut émettre l'hypothèse que la phase aqueuse a eu peu d'influence sur la migration des espèces. La teneur en eau n'a été alimentée que par l'arrosage automatique des gérants du Clos Fourtet. A l'inverse, dans le cas de la fuite diffuse, la faiblesse de la corrélation entre le retard CO<sub>2</sub>/Kr et la distance au point d'injection indique que la phase aqueuse a pu avoir une influence particulièrement forte sur la migration des espèces dans le milieu poreux. Ces résultats sont en accord avec les résultats de CO<sub>2</sub>/He vs CO<sub>2</sub>/Kr présentés dans le chapitre 4. Ces résultats présumaient qu'une partie du CO<sub>2</sub> avait été solubilisée au cours de l'expérience. Dans le cas de la fuite brutale, la faible colinéarité entre le retard CO<sub>2</sub>/Kr et la distance au point d'injection peut être liée à la migration par advection qui ne permet pas de discriminer la migration du CO<sub>2</sub> et du Kr. De manière globale, les résultats ont montré que les transferts de la phase gazeuse ont été plus homogènes dans la fuite ultra diffuse que dans la fuite brutale. Ceci est vraisemblablement dû au mécanisme d'advection massif qui s'est produit au cours de la simulation de fuite brutale.

La simulation de fuite ultra diffuse a été la seule ou l'hélium présente deux maxima bien distincts l'un de l'autre au sein des sondes CC, CS, S1C, E1C et E1K (cf. chapitre 5). Cette étude est la seule à avoir caractérisé le gaz injecté au-dessous du point d'injection. Elle a montré en outre qu'une quantité non négligeable de gaz migrait vers la profondeur. Ces observations ne sont pas en accord avec certaines études qui ont montré qu'en raison de sa densité, le gaz migrait principalement vers la surface (Bachu, 2007). Toutefois, dans le cas de Cohen (2013) le gaz n'a pas pu progresser vers la surface en raison de la présence d'une lentille d'argiles imperméable au-dessus de la cavité utilisée pour la fuite de CO<sub>2</sub>. Il est ainsi probable qu'à l'entrée de la lentille d'argile, la phase gazeuse de l'hélium ait pu être redirigée vers la surface. Cette hypothèse n'explique cependant pas pourquoi l'hélium est la seule espèce à avoir présenté un tel processus. Le krypton et le méthane auraient dû présenter également un second pic de concentration, en particulier le méthane qui présente les mêmes temps de rétention que l'hélium. Une autre hypothèse déjà évoquée dans ce travail serait les effets de l'hétérogénéité du milieu poreux. Rillard et al. (2015) montrent qu'il est possible que l'accumulation de gaz au voisinage de certaines sondes puisse induire une diffusion latérale vers les autres sondes. Comme précédemment, cette hypothèse n'explique pas la raison pour laquelle ce phénomène n'est observé que pour l'hélium. Il est également probable que les paramètres pétrophysiques et le taux de saturation du milieu poreux aient induit des changements de la perméabilité qui rendraient plus difficile l'espace disponible dans la porosité pour la migration des espèces gazeuses.

### - Quels phénomènes sont à l'origine des différences dans la caractérisation spatiale et temporelle du panache de CO<sub>2</sub> au cours des 3 simulations de fuite ?

Comme il l'a été mentionné dans les paragraphes précédents, les observations conduites lors des trois simulations de fuites montrent que la pression d'injection joue un rôle important dans les types de transport des espèces gazeuses durant la fuite. Plus la pression d'injection est importante et plus la probabilité que les gaz migrent par un flux advectif est importante. Ainsi, sous la différence de pression entre deux points, le déplacement des molécules s'effectue vers les pressions les plus basses. En conséquence, le déplacement des espèces se fait principalement vers la surface à pression atmosphérique (Garcia-Anton et al., 2014). Néanmoins, l'hétérogénéité du panache de CO<sub>2</sub> est directement conditionnée par les propriétés pétrophysiques du massif carbonaté (Kumar et al., 2014). Ainsi, nos expériences de fuites brutale et diffuse ont montré que l'arrivée simultanée du CO<sub>2</sub> et des gaz traceurs étaient le résultat de la combinaison d'un transport advectif et de l'existence de chemins préférentiels. Un chemin préférentiel se définit comme un trajet par lequel la migration des espèces est plus efficace. Il peut s'agir de fracture, de kart ou de zone localement plus perméable ou poreuse. Ces chemins préférentiels relient en particulier la zone du puits et les profils N et E. Les profils N et E présentent plus de 6% de CO<sub>2</sub> dans la fuite brutale tandis qu'ils affichent en moyenne 2% de CO<sub>2</sub> dans la fuite diffuse (Fig. 6.2). Ainsi, plus la pression d'injection est importante, plus la quantité de gaz traversant le chemin préférentiel est rapide et importante. Au contraire, la simulation ultra diffuse montre qu'une injection à très basse pression supprime ce flux advectif vers la surface.

L'hétérogénéité du panache gazeux provient des propriétés pétrophysiques du massif carbonaté. En effet, les simulations de fuites ont mis en évidence un changement de dynamisme entre les sondes de la couche K et celles de la couche C. La première couche, C, est composée entre 20 et 50 cm de calcaire stampien altéré. En dessous, la seconde couche, K, est composée du calcaire stampien non altéré. La couche K est caractérisée par une perméabilité d'environ 500 mD et une porosité de 34%. Tandis que la couche C est caractérisée par une perméabilité d'environ 29% et une porosité et de plus de 2 000 mD. Xu et al. (2005) montrent qu'une augmentation de la perméabilité pourrait conduire à une dissolution plus rapide du  $CO_2$  dans la phase aqueuse. Néanmoins, un changement du ratio de la perméabilité verticale sur la perméabilité horizontale pourrait également induire un nouveau chemin préférentiel ou une diffusion plus latérale de la phase gazeuse. Ceci expliquerait les concentrations moindres de  $CO_2$  entre les couches K et C lors de simulation de fuite diffuse. Rillard et al. (2015) proposent également que lors de la fuite brutale l'accumulation de gaz dans les sondes N et E induirait un transfert diffusif horizontal du panache gazeux vers les sondes environnantes (Fig. 6.2).

La simulation ultra diffuse a montré également qu'une quantité non négligeable de gaz a diffusé en profondeur comme l'atteste les chroniques temporelles en CH<sub>4</sub>. L'équation de diffusion de Fick en 3D se traduit par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \Delta C$$

Avec, D le coefficient de diffusion et C la concentration de l'espèce considérée. Ainsi, la loi de diffusion de Fick prévoit que celle-ci s'effectue de manière isotrope et uniforme. Néanmoins, les mesures dans les sondes situées en dessous du point d'injection n'ont pu être réalisées que dans le cas de la fuite ultra diffuse compte tenu du design de l'expérience. Il est donc pour l'instant impossible de dégager des tendances des quantités de gaz migrant en profondeur en fonction de la pression d'injection. Dans le cas d'un transport dominé par l'advection, le gaz se déplacerait théoriquement vers les zones de plus basses pressions c'est-à-dire vers les pressions proches de celle de la pression atmosphérique. En conclusion, des expériences supplémentaires méritent être menées afin de caractériser la dynamique de la phase gazeuse en dessous du point d'injection suivant les conditions de fuite.

La caractérisation du panache de  $CO_2$  est également conditionnée par les paramètres climatiques. Ils complexifient un peu plus l'hétérogénéité du milieu poreux en favorisant ou entravant l'accès à certains pores (saturation plus ou moins importante du réseau poreux, pompage due à la pression atmosphérique, influence du vent ou de la température extérieure).

#### - Quels processus réactionnels sont mis en jeu dans la zone vadose ?

Les processus réactionnels mis en jeu lors des fuites sont principalement liés à la réactivité des carbonates et aux réactions chimiques du système calco-carbonique. Il s'agit à proprement parler des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-roche. Cette réactivité dépend de la surface effective de réaction qui est en contact avec une phase aqueuse (Helgeson et al., 1984; Brantley et Mellot, 1998). Cette variable est elle-même dépendante de propriétés chimiques et physiques des minéraux et des conditions environnementales telles que la teneur en eau (White et Brantley, 2003). La présence de l'eau est donc nécessaire à la dissolution du CO<sub>2</sub> et à la précipitation du CaCO<sub>3</sub> au sein du massif rocheux (Harrison et al., 2016). Toutefois, la quantification de la surface spécifique de réaction dans la zone vadose est très difficile en raison de la distribution hétérogène de l'eau. De plus elle est susceptible de changer en raison d'une dissolution préférentielle, précipitation de minéraux secondaires (White et Brantley, 2003; Harrison et al., 2014). Les facteurs environnementaux qui sont aussi très variables peuvent modifier la durée d'exposition entre les carbonates et l'eau. Une étude de Harrison et al. (2016) montre que lors d'une expérience de circulation d'eau dans un milieu poreux en laboratoire que la quantité d'eau dans le milieu poreux conditionnait la carbonation (réaction entre le CO<sub>2</sub> et des hydroxydes ou des silicates qui forme des carbonates e.g. Lackner et al., 1995), et les transformations des phases minérales.

Dans leurs études, Kharaka et al. (2006, 2009) expliquent que les interactions  $CO_2$ -eauroche apparaissent comme le processus clé du transfert du  $CO_2$  entre les secteurs saturés et insaturés de la zone de subsurface. Ils ont montré que lors de l'injection de 1 600 tonnes de  $CO_2$  sur le site pilote expérimentale de Frio au Texas, la variation du pH de l'eau est le paramètre le plus sensible montrant l'arrivée du  $CO_2$ . Ils expliquent que la dissolution du  $CO_2$  dans la phase aqueuse provoque une baisse significative du pH et était le témoin de l'arrivée du  $CO_2$ .

Dans les conditions de production de  $CO_2$  naturelle, l'eau des pores du site pilote est saturée par rapport à la calcite (Loisy et al., 2013 ; Cohen, 2013). L'injection de  $CO_2$  induit une augmentation de la p $CO_2$  et une dissolution du  $CO_2$  dans la phase aqueuse. Cette dissolution peut induire une diminution du pH jusqu'à une valeur inférieure à 5 (Kharaka et al., 2006). Le  $CO_2$  aqueux va dissoudre la calcite selon l'équation :

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

La réaction chimique consomme donc une mole de  $CO_2$  et déplace l'équilibre pour neutraliser l'acidité provoquée par la dissolution du  $CO_2$  (Bachu et Bennion, 2009). Il y a donc un déplacement de l'équilibre calco-carbonique qui tend à revenir à son état de base avec une sursaturation en ion calcium et un pH supérieur à 7.

Plusieurs études (Zheng et al., 2012 ; Appelo et Postma, 2005 ; Kalia et Balakotaia, 2009) montrent que la vitesse de dissolution de la calcite est insuffisante pour maintenir son équilibre pendant une arrivée exogène de  $CO_2$  induite par une injection en subsurface. Dans une modélisation simple Cohen (2013) représente un pore sphérique abritant à la

fois la phase aqueuse, gazeuse et solide. Il introduit alors le facteur A/V qui représente le rapport de la surface du film d'eau présent dans le pore sur le volume du pore. Ils montrent que plus le facteur A/V est grand (saturation en eau importante) et plus l'équilibre liée à la dissolution de la calcite est rapide. Cohen montre que pour un A/V compris entre  $10^5$  et  $10^9$  m<sup>-1</sup>, cet équilibre pouvait prendre quelques minutes à plusieurs semaines. Ces résultats ont montré l'importance de la géométrie du milieu poreux pour déterminer la cinétique de dissolution de la calcite. 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. Selon les travaux de Pokrovsky et al. (2005, 2009), le pH joue un rôle plus important que la pCO<sub>2</sub> en ce qui concerne les vitesses de dissolution des carbonates. Leurs études ont également montré que pour un pH compris entre 4 et 8, la vitesse de dissolution de la calcite est conditionnée par le transport de matière. Ainsi, le temps de résidence de l'eau dans les milieux poreux et la quantité d'eau présente influencent fortement le taux de dissolution de la calcite (Rillard et al., 2015). Tous ces processus rentrent dans la dynamique du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée.

### - Le pouvoir tampon de la zone vadose a-t-il pu être quantifié? Pourquoi? Quels outils de mesure faut-il mettre en place pour arriver à quantifier les pertes de CO<sub>2</sub> injecté dans la zone vadose en cas de fuite?

Il a été impossible de calculer la proportion de  $CO_2$  injecté qui s'est dissous dans la zone vadose carbonatée à l'aide des outils développés dans ces travaux de recherche. Les temps de rétention, les quantités de matière des espèces qui ont été calculés ainsi que les interpolations 2D qui ont été faites, ne suffisent pas à quantifier le devenir du  $CO_2$  dans la zone vadose. A travers ces travaux expérimentaux, une caractérisation spatiale et temporelle du panache de gaz dans la zone vadose a pu être faite. Pour aller au-delà, il serait nécessaire de connaitre précisément la teneur en eau sur l'ensemble du site pilote afin de pouvoir évaluer la quantité de  $CO_2$  injecté qui se dissolve dans la phase aqueuse. Ceci nécessiterait d'implanter une quantité important, l'implantation de ces sondes à plus de quelques mètres est techniquement irréalisable.

Par ailleurs, il faudrait également pouvoir prélever quand cela est possible des échantillons d'eau afin de doser la quantité de  $CO_2$  dissous dans l'eau et ainsi la saturation de cette eau vis-à-vis de la calcite. Cependant, les dosages de  $CO_2$  sont très sensibles. Ils peuvent être aisément contaminés avec le  $CO_2$  issu de l'atmosphère. De plus, la quantité d'eau dans la zone vadose étant très limitée, il faut utiliser une pompe puissante afin d'extraire l'eau de la porosité de la roche. Le pompage de l'eau conduit nécessairement à un dégazage de l'eau prélevée et donc à une perte du  $CO_2$  dissous. Les résultats s'en retrouvent ainsi biaisés.

Le pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée est directement lié aux interactions  $CO_2$ - $H_2O$ -CaCO<sub>3</sub> qu'il faut avant tout quantifier. Néanmoins, l'étude de ces interactions s'effectue à l'échelle du pore (Cao et al., 2013, 2016 ; Cohen et al., 2016 ; Marcon et Kaszuba, 2015).

La réactivité des carbonates est au cœur des changements de porosité, de perméabilité et de géométrie des pores qui en fin de compte, jouent un rôle important dans la migration des différentes espèces gazeuses dans le milieu poreux. Néanmoins, il existe un manque d'informations bibliographiques sur la manière dont les propriétés macroscopiques du réseau poreux vont évoluer suites à des réactions géochimiques à l'échelle moléculaire. Il existe donc une nécessité de comprendre fondamentalement comment les microstructures influencent les propriétés pétrophysiques des roches (Kalia et Balakotaiah, 2009). L'échelle du pore se révèle idéale pour décrire des processus qui sont difficilement modélisables à cause de l'architecture complexe de la porosité et du pore (réactivité de surface, transport réactif...). Il est impossible à l'échelle du site expérimental de quantifier les changements pétrophysiques de réservoir carbonaté. Il est ainsi nécessaire de passer par des expériences en laboratoire à l'échelle de la carotte afin de décrire l'influence du CO<sub>2</sub> dissous sur les propriétés macroscopiques de la roche. Ces résultats couplés aux données de teneur en eau et au suivi de la phase gazeuse pourraient donner par modélisation une quantification du devenir du CO<sub>2</sub> injecté dans le réservoir carbonaté.

S'il existe un large panel de technique de traçage géochimique développé au cours de ces dernières décennies (Humez et al., 2014), il existe tout de même un besoin important de développer des outils robustes qui peuvent quantifier directement la quantité de CO<sub>2</sub> qui s'est dissous dans une formation rocheuse. Plusieurs études ont montré que l'utilisation des isotopes du CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}$ C et  $\delta^{18}$ O) pouvait permettre le suivi du gaz injecté et d'identifier certaines interactions du gaz avec la roche du réservoir (Assayag et al., 2009; Johnson et al., 2011, 2014; Lu et al., 2012b; Myrttinen et al., 2010; Serno et al., 2016; Raistrick et al., 2006). Néanmoins, dans les cas où la signature isotopique du CO<sub>2</sub> injecté et celle du CO<sub>2</sub> d'origine naturelle sont proches, il est indispensable de combiner ces mesures isotopiques avec d'autres traceurs uniques du CO<sub>2</sub> (Sherwood Lollar et al., 1997; Wycherley et al., 1999). En l'occurrence, l'utilisation des rapports isotopiques <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He a montré dans le cas de la fuite brutale qu'il était possible d'identifier localement la présence de phase aqueuse. De même, l'étude du  $\delta^{13}$ C montre qu'il est possible de discriminer le CO<sub>2</sub> d'origine biogénique de celui d'origine anthropique. Pourtant aucune de ces analyses ne peut prévoir le devenir du CO<sub>2</sub> c'est-à-dire s'il va se dissoudre dans la phase aqueuse ou bien s'il va précipiter sous forme minéral. A notre connaissance, seules les études de Gyore et al (2015, 2016) ont permis de quantifier la perte de CO<sub>2</sub> par dissolution à la suite d'une injection exogène. Leurs travaux montrent que l'utilisation de plusieurs isotopes de gaz nobles <sup>20</sup>Ne, <sup>36</sup>Ar, <sup>84</sup>Kr et <sup>132</sup>Xe permet d'identifier localement les hétérogénéités du milieu par fractionnement des espèces. Combiné à l'étude du ratio  $CO_2/^{3}He$  et du  $\delta^{13}C$ , ils permettent de montrer de manière évidente que la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse est responsable de la perte d'environ  $0.2 \% \pm 0.008 \%$  du CO<sub>2</sub> injecté sur le site de stockage de Cranfield aux USA (Gyore et al., 2016). Il est à noter que seules les pertes par dissolution ont pu être quantifiées durant cette étude. Les auteurs indiquent toutefois que les mesures de  $\delta^{13}$ C, de CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He et les modélisations géochimiques ont mis en évidence la précipitation de minéraux sans pouvoir la quantifier précisément. Ils concluent également que le reste de CO<sub>2</sub> injecté est séquestré par stockage résiduel et stratigraphique. Cette injection a été

réalisée à environ 3 km de profondeur, en dessous d'une nappe phréatique. Lors de la migration vers la surface, le panache de gaz a la possibilité de se dissoudre de manière importante dans la phase aqueuse avant d'atteindre la surface (Xu et al., 2014). Les prélèvements de gaz n'ont pas été effectués dans les premiers mètres de la zone vadose comme à Saint-Emilion, mais à des centaines de mètres de profondeur. Les conditions expérimentales et le contexte géologique ne sont donc pas les mêmes entre leurs expériences et les nôtres. Des études supplémentaires seraient nécessaires afin de vérifier si les observations réalisées sur le site de Cranfield sont applicables sur notre site pilote aux conditions de température et de pression très différentes.

Pour pouvoir utiliser les outils isotopiques sur notre site pilote, il est nécessaire d'adapter notre site pilote en conséquence. Nous proposons donc la démarche suivante afin de pouvoir quantifier le CO<sub>2</sub> se solubilisant dans la zone vadose. Dans un premier temps, il serait nécessaire d'arroser le site pilote quotidiennement afin d'amener la zone vadose du site pilote à un état proche de la saturation. Des sondes TDR supplémentaires seraient également nécessaire sur l'ensemble du site pilote pour vérifier cette condition. Dans ce cas, il faudrait réaliser des injections de CO<sub>2</sub> et de plusieurs types de traceurs (<sup>20</sup>Ne, <sup>36</sup>Ar, <sup>84</sup>Kr et <sup>132</sup>Xe). Il serait indispensable de combiner ces relevés à des mesures isotopiques de gaz rares et de carbone  $\delta^{13}$ C (Gyore et al., 2016 ; Seltzer et al., 2017). En termes d'exemple, les ratios <sup>20</sup>Ne/<sup>36</sup>Ar, <sup>84</sup>Kr/<sup>36</sup>Ar et <sup>132</sup>Xe/<sup>36</sup>Ar mettent en évidence le dégazage du CO<sub>2</sub> vers la phase gazeuse et donc l'interaction CO<sub>2</sub>-eau. De même, l'étude du CO<sub>2</sub>/<sup>3</sup>He et du  $\delta^{13}$ C permet de mettre en évidence la proportion où se déroulent les processus de précipitation et de dissolution des minéraux dans la zone vadose carbonatée. En se basant sur les travaux de Gyore et al (2015, 2016), il est possible d'obtenir une approximation de la perte  $CO_2$  dans un puits en comparant la quantité de  $CO_2$  transitant par ce puits au ratio  $CO_2/^{3}He$ . L'ensemble des mesures permettrait en outre de discriminer l'origine du CO<sub>2</sub>, de localiser les hétérogénéités du milieu poreux. Une modélisation géochimique permettrait également de valider ces résultats et ainsi de donner un exemple fonctionnement dans le cas extrême d'une zone vadose à saturation c'est-à-dire lors de l'une de ces conditions limites.

- Quelles sont les limites du prototype expérimental et comment pourrait-on l'améliorer ? La fréquence d'échantillonnage est-elle adéquate ?
- Le prototype peut-il être déployé sur n'importe quel type de site de stockage ?

L'ensemble du dispositif de mesure constitue l'outil expérimental de surveillance de site de stockage en proche surface. De manière globale, l'outil permet de réaliser un suivi des gaz dans la zone vadose de manière autonome. La dernière simulation de fuite a montré que l'étude de la phase gazeuse pouvait être réalisée sans intervention quotidienne de l'homme. Une fois l'automate démarré, les électrovannes s'ouvrent et se ferment selon une séquence préalablement définie et permettent aux analyseurs d'échantillonner la phase gazeuse du milieu poreux à un pas de temps correcte pour la surveillance.

L'un des points négatifs réside dans le fait que le site pilote est très humide et qu'il est donc nécessaire de trouver une solution pour assécher le système d'analyse. Dans le cadre de la surveillance de sites de stockage, la plupart des sites contiennent forcément de l'humidité dans le réseau poreux de leur zone vadose. Toutefois il est recommandé de sécher le système avec un flux d'azote avec haute fréquence Ce flux a pour but de sécher l'humidité résiduelle dans les différents tubes entre les sondes et les appareils de mesures et d'éviter que les analyseurs perdent de leur sensibilité. La simulation de fuite ultra diffuse a montré toutefois qu'une bouteille d'azote de 200 bars pouvait durer plus de deux mois. Pour une étude d'environ un an par exemple, l'achat d'un peu moins d'une dizaine de bouteilles d'azote de 200 bars doit être prévu dans le budget de recherche.

Le système est également créé pour que l'ensemble des données soit accessible par transfert 3G sans que l'utilisateur n'ait à se déplacer pour récupérer les données. Ce processus est effectué via la DataTaker. Parfois la communication entre les différents analyseurs et la DataTaker s'est révélée difficile. Par ailleurs, le dépouillement des données a dû être effectué par les soins de l'équipe de recherche puisque chaque analyseur a travaillé séparément. Ceci implique un travail post opératoire long et dense en attendant que le prototype soit entièrement opérationnel. A ce jour, en ramenant ce problème à un site de surveillance industrielle, cela impliquerait qu'un opérateur traite quotidiennement les données. Ce qui impose un coût supplémentaire au projet. De même, les prélèvements isotopiques nécessitent également la présence d'un opérateur. Pour l'instant, le prototype requiert encore la présence, même si elle peut devenir minimaliste, d'un personnel qualifié.

Les expériences mettent en avant l'importance des outils et méthodes d'échantillonnage et d'analyse. La pluralité des techniques de quantification du  $CO_2$  a permis d'améliorer la qualité des analyses sur une large gamme de concentrations. Le LiCor a été l'appareil de mesure le plus adapté pour observer les variations de concentrations du  $CO_2$  dans le cadre de l'établissement d'une baseline. En effet, ce système analytique de mesure est non destructif, contrôlé automatiquement et est relativement facile à mettre en place. Il est également aisé à entretenir et ne perd pas facilement en sensibilité. Il requiert seulement de le connecter aux sondes et à une pompe pour qu'il soit opérationnel après étalonnage. De manière pratique, le LiCor présente de faibles coûts d'entretien par rapport aux autres appareils. La fréquence d'échantillonnage et d'analyse est suffisante pour observer les variations de concentration journalière. Toutefois dans le cas d'une fuite, le LiCor se retrouve rapidement ineffectif dès que la concentration en  $CO_2$  excède 20 000 ppm mais il permet d'émettre l'alerte d'un dépassement de seuil.

En revanche, le spectromètre de masse a été très efficace dans la chaîne d'analyse. Il est le seul outil ayant été capable d'analyser toutes les espèces gazeuses. De plus, il a été parfaitement adapté à une surveillance à haute fréquence d'échantillonnage et d'analyse. Il ne nécessite pas la présence d'un opérateur une fois lancée. La plus grande critique par rapport à cet analyseur est qu'il soit très sensible à l'humidité. Il nécessite un étalonnage régulier afin de corriger la dérive de la ligne de base. Il induit de ce fait des coûts importants (achat de bouteilles étalons des gaz et bouteille d'azote).

Les expériences nous ont enseignées qu'une fuite de CO<sub>2</sub> dans la zone vadose requiert une haute fréquence d'échantillonnage si l'on veut caractériser le panache de gaz de manière précise. Ceci est particulièrement vrai durant les premières heures de la fuite. En effet, selon le type de fuite, la migration des espèces peut être extrêmement rapide. De même d'un point de vue isotopique, le fractionnement entre les isotopes est plus efficace. Les résultats isotopiques de la fuite ultra diffuse ont montré qu'un équilibre s'installe rapidement au sein de la zone vadose et que le ratio entre les isotopes rejoint rapidement celui de l'atmosphère. Une fréquence d'échantillonnage trop faible peut donc faire manquer le temps de rétention d'une espèce ou encore ne pas permettre de voir la discrimination de certains isotopes par rapport à d'autres. Ainsi au début de la fuite, la fréquence d'échantillonnage et d'analyse doit être assez importante pour observer des variations dans la journée. Il est toutefois important de noter que la fréquence d'échantillonnage doit être assez importante pour pouvoir quantifier le panache gazeux, mais également assez faible pour que la zone vadose ne puisse pas être perturbée par le pompage en continue du système d'analyse. Durant la fuite diffuse et la fuite ultra diffuse, chaque sonde a été analysée en moyenne 4 fois par jour, ce qui s'est révélé suffisant pour caractériser le panache gazeux dans la zone vadose. Après que la majorité des temps de rétention ait été mesurée, la fréquence d'échantillonnage peut baisser puisque le système opère une descente plus ou moins lente vers les valeurs de baseline.

De manière globale, le prototype a été développé afin de pouvoir être déployé sur n'importe quel type de site de stockage et quel que soit le contexte géologique dans lequel il se trouve. La vraie question serait plutôt dans quelles mesurent les résultats seraient-ils exploitables? Pour que ce soit le cas il est indispensable de pouvoir discriminer la production de CO<sub>2</sub> naturelle de celle qui provient d'une fuite. Ceci passe nécessairement par l'établissement d'une baseline. Cela a une importance d'autant plus grande dans la zone de production du CO<sub>2</sub> où les variations spatiales et temporelles des concentrations en CO<sub>2</sub> sont beaucoup plus grandes. L'établissement de la baseline est directement lié à la surveillance en proche surface d'éventuelles fuites en provenance de site de séquestration géologique de CO<sub>2</sub> profonds. La mise en place d'une ligne de base se doit donc d'être aussi longue que possible et prendre en compte la longévité du site de séquestration du carbone. L'étude de Klusman et al. (2015) et celle de Fabriol et al. (2010) préconisent que son établissement devrait durer environ 5 ans. Toutefois, il semble 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 baseline est un des points essentiels de la surveillance en proche surface puisqu'elle permet 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.

### 6.4. Conclusion

Les trois simulations de fuites ont été comparées à l'aide des résultats des travaux de recherches de Rillard et al. (2015) et Rhino et al. (2016, 2017-en cours). Les principaux résultats montrent que l'hélium et le krypton sont des espèces gazeuses qui peuvent être utilisées comme traceurs de l'arrivée et de l'étendu du panache de  $CO_2$  dans le cas d'une fuite diffuse. Néanmoins dans le cas d'une fuite brutale, il est nécessaire de développer d'autres techniques préventives, telles que les mesures géophysiques qui complètent les relevés géochimiques à l'aide d'image 2D ou 3D du massif carbonaté. La nature des mécanismes de transport dépend beaucoup de la pression d'injection. Plus la pression d'injection est faible et plus la proportion de gaz migrant par diffusion est grande. Au-delà de telle pression, la phase gazeuse migre par un flux advectif. Le cas échéant, les gaz traceurs ne peuvent prévenir l'arrivée de  $CO_2$ .

La dynamique du  $CO_2$  dans la zone vadose dépend de l'hétérogénéité (caractéristiques pétrophysiques et teneurs en eau) de la phase solide. Les expériences de fuites ont montré clairement la présence de chemin préférentiel de migration des gaz. Néanmoins plus la pression d'injection est grande et plus la proportion de gaz traversant les chemins préférentiels est importante. Le panache du  $CO_2$  est également dépendant des paramètres climatiques qui déterminent la teneur en eau du massif rocheux. La dynamique du  $CO_2$  dans la zone vadose est donc complexe. Elle nécessite une approche sous plusieurs angles pour être complètement caractérisée et quantifiée.

L'amortissement d'une fuite de  $CO_2$  par la zone vadose carbonatée n'a pu être quantifié de manière rigoureuse. Le pouvoir tampon de la zone vadose dépend des interactions  $CO_2$ - $H_2O$ -Ca $CO_3$ . L'analogie avec d'autres études montrent qu'il est nécessaire de compléter les mesures déjà réalisées sur le site pilote avec des prélèvements isotopiques afin de quantifier l'abondance de  $CO_2$  qui se dissout dans la phase aqueuse de la zone vadose. Enfin il est nécessaire de poursuivre des expériences de fuite afin de finaliser le prototype expérimental de suivi de la phase gazeuse en subsurface.

La quantification des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> joue un rôle clé dans l'amortissement d'une fuite de  $CO_2$  dans la zone vadose. Toutefois, elle est très difficile à réaliser à l'échelle de notre site pilote, en raison de l'hétérogénéité du massif carbonaté et de tous les paramètres qui rentrent en jeu. Il est ainsi plus judicieux de se placer à une échelle plus petite en laboratoire (échelle de la carotte) afin d'étudier les effets des micro structures sur le transport réactif du carbone dans le massif carbonaté. C'est ce qui sera étudié dans le chapitre 7.

### Chapitre 7

### Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée: approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire

### 7.1. Introduction

Les études rapportées par l'IPCC (2005) montrent qu'il existe quatre mécanismes susceptibles de séquestrer le carbone dans les formations rocheuses: la capture stratigraphique, la capture résiduelle, la capture par solubilisation et la capture par minéralisation. Chacune de ces formes de capture est expliquée dans l'état de l'art.

Néanmoins dans la zone vadose qui est notre cas d'étude, le piégeage stratigraphique, la capture résiduelle et le piégeage par minéralisation sont peu probables à l'échelle de la carotte. Le piégeage stratigraphique est réalisé à l'échelle de la strate. Les piégeages résiduelles et par minéralisation sont réalisés sur des cinétiques longues et non compatibles avec le travail à l'échelle de la carotte en laboratoire (Akbarabadi. et Piri, 2012). Ainsi dans la zone vadose, la consommation du CO<sub>2</sub> par dissolution dans une phase aqueuse est le mécanisme de capture le plus important sur notre site pilote. Il est, par ailleurs, plus aisé d'étudier la consommation du CO<sub>2</sub> par solubilisation à l'échelle de la carotte et dans des conditions de laboratoire.

Le but de ce chapitre est de quantifier expérimentalement, à l'échelle du laboratoire, le pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée en contexte de fuite lors du stockage géologique de  $CO_2$ . Le pouvoir tampon (taux de consommation) correspond à la proportion de  $CO_2$  dissous dans la phase aqueuse qui aura réagi avec la phase solide carbonatée. Les différentes simulations de fuite expérimentale sur le site de Saint-Emilion ont montré que la dynamique de la phase gazeuse était très dépendante de l'hétérogénéité du massif carbonaté et des conditions d'injection. A l'échelle du site, il est donc difficile de pouvoir décrire précisément et quantifier les processus qui se produisent à l'échelle de la porosité. Une approche expérimentale en laboratoire à l'échelle de la carotte et en milieu contrôlé peut permettre d'accéder à ces informations. Grâce à une approche théorique par modélisation, Cohen (2013) a réalisé la caractérisation des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>.

Ce chapitre étudiera donc l'influence des caractéristiques pétrophysiques du milieu poreux sur les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> et ceci en fonction des conditions de fuite. Les expériences seront réalisées en milieu saturé comme condition limite de la ZNS. Une approche par modélisation sera également présentée pour valider nos résultats.

### 7.2. Les différentes étapes de l'étude expérimentale

Chaque expérience s'est déroulée en plusieurs étapes qui sont résumées ci-dessous :

Etape 1 :. Dans un premier temps, les propriétés pétrophysiques des différents faciès sont caractérisées avant expérience (porosité, perméabilité, surface spécifique). Les méthodes de ces analyses sont décrites dans les prochains paragraphes.

Etape 2 : Les travaux se basent sur le principe du bilan de matière. Il consiste à simuler la réactivité du  $CO_2$  dissous dans l'eau avec la phase carbonatée à l'échelle d'une carotte calcaire de Saint-Emilion, en contexte saturé, comme limite extrême de la zone vadose. Pour cela une solution de concentration connue en  $CO_2$  dissous est introduite à un débit contrôlé dans la carotte.

Etape 3 : Au cours de l'expérience, les variations du pH de la solution et la perméabilité du milieu sont mesurées. Des échantillons de solutions sont également prélevés afin de mesurer par chromatographie ionique la quantité de calcaire qui est dissous à la suite de l'expérience. A la fin de l'injection, les variations de la porosité et de la surface spécifique sont mesurées sur la carotte. Les travaux expérimentaux sont réalisés dans les laboratoires de l'ENSEGID.

Etape 4 : La dernière étape est consacrée au calcul du bilan de masse à l'aide de tous les résultats. Une modélisation numérique est également réalisée afin de valider les résultats géochimiques en utilisant le logiciel PHREEQC.

### 7.3. Détails du protocole expérimental

Le principe de l'expérience est d'effectuer un bilan de masse : c'est-à-dire de mesurer les quantités entrantes et sortantes d'une solution aqueuse de concentration en  $CO_2$  dissous connue dans une carotte de calcaire de Saint-Emilion. Il est alors possible de mesurer la quantité de  $CO_2$  ayant réagi avec le milieu carbonaté. Ainsi, l'expérience consiste à injecter dans une carotte saturée en eau une solution de concentration en  $CO_2$  connue à débit contrôlé.

Il en résulte l'équation chimique suivante :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2 HCO_3^-$$
 (7.1)

En analysant la quantité de  $Ca^{2+}$  dans la phase aqueuse qui sort de la carotte, il est possible de calculer la quantité de  $CO_2$  ayant été consommée dans le milieu carbonaté. Ainsi, le pouvoir tampon des calcaires stampiens peut-être estimé :

$$[Ca^{2+}] = 2 \cdot [HCO_3^{-}] \tag{7.2}$$

La concentration en  $CO_2$  est initialement obtenue par la loi d'Henry qui exprime la quantité de gaz qui peut se dissoudre dans un fluide en fonction de la pression du système :

$$C = \frac{P_g}{k_H} \cdot M(CO_2)$$
 (7.3)

avec, C : la concentration en gaz dissous,  $k_H$  la constante d'Henry qui dépend de la nature du gaz et du solvant dans lequel il se dissout (25,64 atm.mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup> pour le CO<sub>2</sub> dans l'eau à 20°C),  $P_g$  : la pression partielle du gaz (pour une bouteille de CO<sub>2</sub> pur, cette fraction est 1) et M(CO<sub>2</sub>) la masse molaire du CO<sub>2</sub> (44 g.mol<sup>-1</sup>).

Ainsi, la concentration massique en  $CO_2$  dans l'eau pour une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique peut être calculée.

$$C = \frac{P_g}{k_H} \cdot M(CO_2) = \frac{1.1}{25.64} \cdot 44 \approx 1.8 \text{ g. L}^{-1}$$
(7.4)

La porosité, la perméabilité relative et la surface spécifique de chaque carotte sont mesurées avant et après passage du  $CO_2$  puis comparées afin de quantifier les effets du  $CO_2$ dissous sur le système carbonaté. La carotte est préalablement séchée pendant 48h à 45° C puis pesée. Elle est ensuite placée dans un dessiccateur à vide sous une dépression de  $10^{-3}$ mbar et saturée en eau. A l'issu de cette étape, elle est pesée à nouveau et placée dans une cellule Hasseler, dont les rebords intérieurs sont couverts par une gaine qui obligera l'eau saturée en  $CO_2$  à traverser la carotte. Afin de se placer dans un système hydrologique et thermodynamique contrôlé, le débit d'injection est fixé. *In fine*, le bilan de masse de carbone est effectué en mesurant à l'ICP-AES la teneur en calcium ayant été dissoute lors de l'expérience.

Une modélisation inverse pourra ainsi être réalisée afin de mettre en place un modèle géochimique qui représenterait correctement les mécanismes réactionnels et les processus présents sur notre site expérimental.

## 7.4. Dispositif expérimental7.4.1. Descriptif du circuit expérimental

La dissolution du  $CO_2$  dans l'eau se fait par bullage dans une fiole de 1 L à pression contrôlée (Fig. 7.1) à partir d'une bouteille de  $CO_2$  pure. La pression de bullage est choisie en fonction de la concentration en  $CO_2$  dissous et du pH que l'on souhaite obtenir.

La pompe doseuse à piston (Reglo-CPF digital, Ismatec, Belgium) injecte à débit et volume contrôlés de l'eau de concentration en  $CO_2$  connue (Fig. 7.1).

La cellule de confinement sépare l'échantillon calcaire de tout échange extérieur. La pression de confinement oblige la solution à traverser l'intérieur de la carotte et ainsi à ne pas circuler à la périphérie de celle-ci.

Le système possède deux entrées permettant l'arrivée et la sortie de la solution riche en CO<sub>2</sub> dissous qui traverse la carotte (Fig. 7.1).

À la sortie de la cellule, elle traverse directement l'électrode de pH (DS/AP100, ABB, UK) qui mesure l'acidité de la solution puis la cellule de conductivité (DS/AP1711, ABB, UK). Les électrodes sont placées chacune dans une chambre qui n'est pas en contact avec l'atmosphère et dans laquelle la solution transite. Les mesures du pH et de conductivité sont donc en ligne et s'effectuent en continue sans qu'il n'y ait d'échange avec l'atmosphère pendant toute la durée de l'expérience.

En sortie, un prélèvement est effectué, filtré puis injecté dans un tube préalablement acidifié au  $HNO_3$ <sup>-</sup> de manière à obtenir un mélange acidifié à 2 % afin que les ions calcium ne précipitent pas. La circulation de la solution dans le système ne se fait pas en boucle fermée. C'est-à-dire que la solution qui sort de la carotte n'est pas réintroduite dans le système. La carotte est parcourue tout au long de l'expérience par une solution enrichie en  $CO_2$  de nature constante.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire



Fig. 7. 1 Schéma de l'expérience du pouvoir tampon de la zone vadose. (1) est la pompe doseuse du système qui induit la vitesse de circulation de la phase aqueuse dans la carotte. (2) est un capteur de pression qui mesure la pression à l'entrée de la carotte. (3) est la cellule Hasseler de confinement qui contient la carotte entourée d'une gaine en caoutchouc. (4) est une électrode qui mesure en continue le pH de la solution avec laquelle elle est en contact. (5) est une pompe péristaltique qui entraine l'eau vers une électrode de conductivité. (6) est l'électrode qui mesure en continue la conductivité de la solution qu'elle traverse. (7) est une bouteille d'azote qui permet de maintenir une pression entre la carotte et la gaine qui l'entoure.

#### 7.4.1.1. Caractéristiques détaillées de la cellule Hasseler

La cellule est constituée d'un cylindre de 60 cm de diamètre interne, d'une épaisseur de 5 cm et d'une longueur de 20 cm (Fig. 7.1(3), Fig. 7.2c). Elle est posée sur une base cylindrique de 7 cm d'épaisseur dont le centre est un appendice permettant à la phase aqueuse de sortir de la carotte. Le dessus de la cellule Hasseler est recouvert par un bloc qui permet l'injection de liquide à l'intérieur de la carotte. L'ensemble est placé sur un support qui permet de maintenir la cellule sur le socle (5). L'ensemble du système est en acier trempé qui peut supporter des pressions excédents 10 bars. La mise en place du système comprend une suite d'étapes bien précises.

La première étape consiste donc à insérer la carotte dans une gaine caoutchouc (2) étanche et de glisser l'ensemble à la base (1) du plateau (Fig. 7.2b). Ensuite, la cellule Hasseler est positionnée autour de la gaine simplement posée sur le plateau. Le couvercle (4) est par la suite placé au-dessus de la cellule en faisant coïncider les pas de vis du socle et du

couvercle (Fig. 7.2d). Le tout est scellé par quatre vis immobilisant complètement le plateau et le couvercle et deux autres vis fixant le couvercle avec le socle (6). Enfin, le haut est vissé afin que la carotte soit correctement confinée.

Une fois le dispositif entièrement monté, les tuyaux de mise en pression de la carotte et de la circulation d'eau sont branchés de manière à ce que l'expérience puisse être initialisée, comme il est illustré en Fig. 7.3.



Fig. 7. 2 Etapes de mise en place de la cellule Hasseler : (1) Base de la cellule permettant la sortie de la phase liquide ; (2) Gaine en caoutchouc contenant la carotte ; (3) Cellule Hasseler ; (4) Couvercle de la cellule Hasseler ; (5) Socle de support de l'ensemble du système ; (6) Vise de confinement de la cellule Hasseler ; (7) Orifice de la pression de confinement.



Fig. 7. 3 Etape finale de mise en place des entrées et sorties de la cellule Hasseler : (1) Tube d'injection de gaz  $N_2$  (6 bars) pour la mise en pression ; (2) Tube d'injection de l'eau pour la traversée de la carotte ; (3) Tube de récupération d'eau après le passage dans la carotte ; (4) Tube de calcul de différence de pression en entrée et en sortie du dispositif.

### 7.4.1.2. Caractéristiques détaillées de la pompe doseuse

Afin de contrôler le débit de circulation de la phase aqueuse dans les échantillons de calcaire, une pompe de type doseuse (Reglo-CPF digital, Ismatec, Belgium) est utilisée. Elle a la capacité d'injecter un volume précis d'une solution, à débit contrôlé et pendant un laps de temps déterminé. Elle peut générer un débit de circulation entre 1.4 et 180 ml/min. Elle possède une incertitude de 0.1 ml. La pompe doseuse est reliée à la cellule Hasseler par l'orifice (2) de la Fig. 7.3.

### 7.4.2. Préparation des échantillons

Toutes les carottes sont extraites de blocs de roche issus de la zone vadose du site pilote de Saint-Emilion. Leurs caractéristiques seront décrites un peu plus tard dans ce chapitre. Chaque carotte possède une longueur de 60 mm pour un diamètre de 40 mm. La carotte est tout d'abord séchée à l'étuve pendant 48h. Puis soumise à un vide de 10<sup>-3</sup> mbar et enfin saturée en eau. Elle est ensuite introduite dans une gaine cylindrique en caoutchouc puis

placée dans la cellule Hasseler (Fig. 7.3). Une pression de 8 bars est exercée sur la gaine avec un gaz neutre (azote) afin qu'elle comprime la carotte. La pression de confinement a été choisie de façon à ce qu'elle soit suffisamment forte pour comprimer la gaine sur la carotte mais suffisamment faible pour qu'elle ne détériore pas l'échantillon. Le but de cette pression de confinement est de s'assurer que le fluide qui sera injecté traverse bien la carotte mais ne circule pas entre la gaine et la carotte.

### 7.5. Méthodes et outils d'analyse utilisés

7.5.1. Etude des caractéristiques pétrophysiques de la phase solide

### 7.5.1.1. Quantification de la perméabilité du milieu poreux

La perméabilité d'un milieu poreux correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide (liquide ou gaz) sous l'effet d'un gradient de pression. Elle exprime également la résistance du milieu à l'écoulement d'un fluide qui le traverse (Castany, 1982). La perméabilité absolue à l'eau de nos échantillons a été mesurée en utilisant la méthode dite des "régimes permanents" conséquence de la loi de Darcy :

$$Q = \frac{K \cdot A \cdot P}{\mu \cdot l}$$
(7.5)

avec, Q : le débit  $(m^3.s^{-1})$ ; K : la perméabilité  $(m^2)$ ; A : la section traversée par le fluide  $(m^2)$ ; P : la pression (Pa);  $\mu$  : la viscosité dynamique (Pa.s); et l : la longueur de la carotte (m).

Pour des valeurs de débit d'eau Q<sub>f</sub> imposés croissants et décroissants, les différences de pression dP de part et d'autre de la carotte saturée en eau sont mesurées. La droite Q<sub>f</sub> = f(dP/l) peut être ainsi être tracée. Son coefficient directeur est  $\alpha$  = K. A /µ. La perméabilité est alors donnée par K =  $\alpha$ . µ/A (Cerepi et al., 2010).

#### 7.5.1.2. Détermination de la porosité par porosimétrie mercure

La méthode de porosimétrie mercure consiste à mesurer la quantité de mercure qui peut être introduite dans les pores d'une roche soumis à des pressions rigoureusement contrôlées. Dans la plupart des modèles de structure poreuse, les pores sont considérés comme des troncs de cylindres de section circulaire de diamètre D. Durant l'injection, le ménisque de mercure prendra une forme sphérique convexe dont la courbure, donnée par la loi de Laplace, est proportionnelle à la pression P. Par ailleurs, le ménisque se raccorde aux parois des pores suivant un angle de mouillage déterminé  $\theta$ , qui est obtus dans le cas des fluides non mouillants. Il en résulte que le ménisque sera en équilibre dans les pores dont le diamètre D permet de satisfaire ces deux conditions, c'est à dire :

$$P = \frac{4 \cdot \gamma \cdot |\cos(\theta)|}{D}$$
(7.6)

avec, P : la pression capillaire ; D : le rayon moyen de connexion des pores ;  $\theta$  : l'angle de contact entre le ménisque du mercure et la surface du pore (pour le mercure :  $\theta$  = 140°) ; et  $\gamma$  : la tension interfaciale (pour le mercure  $\gamma$  = 0.480 N m<sup>-1</sup>).

La porosimétrie mercure permet ainsi de mesurer de nombreuses propriétés physiques des échantillons, telles que la répartition des tailles de pores, le volume total des pores, leur surface totale, leur diamètre moyen et la densité de l'échantillon. L'un des avantages de cette technique réside dans sa capacité à déterminer une répartition de gamme de taille de pores plus larges (de 0,003 à 1 100  $\mu$ m) plus rapidement et avec plus de précision que d'autres méthodes. L'appareil utilisé (Autopore IV, Micrometrics) permet également de déterminer la surface spécifique du milieu poreux.

Trois classes de porosité en fonction du rayon de connexion des pores sont différentiées (Cerepi et al., 2002) :

- Macroporosité A (R > 7.5 μm)
- Macroporosité B (0.05 < R < 7.5 μm)
- Mésoporosité (R < 0.05  $\mu$ m).

Dans le cadre des expériences, seuls les premiers millimètres de nos carottes où circule le fluide chargé en  $CO_2$  font l'objet de mesure de porosité car c'est le lieu où se produisent principalement les réactions physico-chimiques.

### 7.5.1.3. Quantification de la surface spécifique par BET

La surface spécifique des 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). La détermination de la surface spécifique par la méthode BET est une référence 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 matériau par la mesure de l'adsorption multicouche 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 de l'aire du milieu poreux afin de déterminer la surface spécifique totale [L<sup>2</sup> M<sup>-1</sup>], 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. Nos échantillons de calcaire ont été concassés à l'aide d'un marteau puis les différentes fractions granulométriques 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.

## 7.5.2. Etudes géochimiques de la phase liquide7.5.2.1. Analyse chimique par chromatographie en phase ionique

Les analyses chimiques sur la phase aqueuse ont été réalisées par chromatographie ionique (Dionex, Fischer). Les échantillons traversent une résine qui est composée d'ions chargés négativement (pour séparer des cations) ou positivement (pour séparer des anions) selon la nature des ions que l'on veut mesurer (Fig. 7.4). L'éluant transporte les différents composés dans la colonne. Plus l'interaction électrostatique sera forte entre la résine et les ions, plus la séparation se fera difficilement. La séparation des différents composés se fait donc par différence de l'interaction électrostatique. Après la colonne, les composés ioniques passent par une seconde colonne appelée suppresseur qui réduit la conductance de fond de l'éluant et améliore la conductance des ions. Ensuite, les composés sont détectés par un conductimètre, la capacité des composés à produire de l'électricité étant directement proportionnelle à leur concentration.



Fig. 7. 4 Schéma fonctionnel de la chromatographie ionique. Les échantillons sont introduits dans la colonne par l'injecteur. Une pompe introduit l'éluant (la phase mobile) dans la colonne. Les interactions électrostatiques au sein de la colonne conditionnent la séparation des ions. Le suppresseur annule les effets électriques de l'éluant et améliore la conductivité des ions qui sera détectés par le détecteur.

### 7.5.2.2. Mesure du pH

Une électrode de pH en ligne (DS/AP100 séries, ABB, UK) est utilisée afin de connaître à tout instant le pH de la solution qui la traverse. L'électrode a la capacité de mesurer un pH compris entre 0 et 16. Elle possède également la capacité d'apporter des corrections automatiques à ses mesures en fonction des changements de température, avec un temps de réponse rapide. Le pH est directement relié à une station externe de lecture (AWT440, ABB, UK) qui affiche les valeurs de pH. L'électrode de pH est calibrée à partir de deux étalons de pH respectif de 4 et 10.

### 7.5.2.3. Nombre de Pe et Da

Le nombre de Damkhöler (Da) est un nombre adimensionnel qui représente le rapport entre la vitesse de réaction consommant un réactif et son flux de transport (Bekri et al., 1995).

$$Da = \frac{(1-\phi)\alpha L\kappa}{v}$$
(7.7)

où, v est la vitesse interstitielle,  $\phi$  est la porosité,  $\alpha$  est la surface du minéral, k est une constante cinétique de réaction du premier ordre et L la longueur caractéristique de l'échantillon.

Le nombre de Peclet (Pe) représente le rapport du transfert par convection sur le transfert par diffusion (Bekri et al., 1995) :

$$Pe = \frac{vd}{D}$$
(7.8)

où, v est la vitesse interstitielle et d et L sont des dimensions caractéristiques de l'échantillon.

Les caractéristiques dimensionnelles dans le nombre Pe sont approximativement les tailles d'un pore car les pores sont les conduits par lesquels transite le flot dans le milieu poreux (Izgec et al., 2008).

La réactivités se déroulant dans l'ensemble de la carotte, seul la longueur de l'échantillon fait parti des caractéristiques dimensionnelles dans le nombre (Diabira et al., 2001). Compte tenu du fait que le ratio L/v représente le temps pour le  $CO_2$  de parcourir toute la longueur de la carotte, les nombres de Pe et Da peuvent s'écrire :

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire

$$Pe = \frac{q\sqrt{k}}{\pi r^2 \phi D} \qquad (7.9)$$
$$Da = \frac{(1-\phi) \alpha \pi r^2 L \kappa}{q} \qquad (7.3)$$

(7.10)

où, q est la vélocité de Darcy, k est la perméabilité et r le rayon de l'échantillon. Les constantes de cinétiques étant tabulées à une température de 25°C, la loi d'Arrhenius peut être utilisée pour obtenir la constante cinétique de réaction à la température souhaitée :

$$\kappa$$
 (T) =  $\kappa_{25} \text{Exp}\left(\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right)$  (7.11)

où  $\kappa(T)$  est la constante cinétique de réaction à la température T,  $\kappa_{25}$  est la valeur de la constante à 25°C, E<sub>a</sub> est l'énergie d'activation et R est la constante universelle des gaz.

Zhang et al. (2004) indiquent qu'un Da large (Da>>1) correspond à des réactions chimiques rapides comparées aux autres processus. Au contraire, un faible Da correspond à des réactions chimiques très lentes comparées aux autres processus (Izgec et al., 2008a ; Zhang et al., 2004).

De même, un faible produit Pe \* Da correspond à des réactions de dissolution et de précipitation uniformes dans l'espace. Ces processus peuvent être approximativement réversibles. En revanche pour des valeurs fortes de Pe \* Da, les réactions se réalisent principalement à l'entrée de la carotte ce qui provoque une lente augmentation de la perméabilité via la dissolution des carbonates (Izgec et al., 2007 ; Zhang et al., 2004).

#### 7.5.3. Outils de modélisation numérique : logiciel de modélisation et de calcul géochimique PhreeqC

La dernière partie de cette étude présentera l'approche par modélisation réalisée en utilisant principalement le logiciel PhreeqC (PhreeqC, 3.3.9, USGS 2016). Ce logiciel, dont les caractéristiques sont présentées par Parkhurst et Appelo (2013), permet de calculer la spéciation à l'équilibre des espèces chimiques qui sont choisies 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 une méthode de réitération basée, sur 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 détermine les transferts dans les différentes phases en fonction des équilibres thermodynamiques. Il est également
capable de simuler des cinétiques de réaction. Les vitesses de réaction sont intégrées sur un pas de temps soit par la méthode Runge-Kutta soit par résolution d'équations différentielles (Parkhurst et Appelo, 2013).

## 7.6. Description de la phase solide utilisée lors des expériences

Deux faciès sédimentaires des calcaires de l'Oligocène supérieur 1b (Stampien) représentatifs du site de Saint-Emilion ont été choisis pour conduire ces expériences: un faciès packstone et un faciès grainstone (Fig. 7.5). Les calcaires stampiens et Astéries (présentés au chapitre 3) sont similaires. Ces calcaires se sont déposés en contexte de plate-forme carbonatée. Depuis environ 32 Ma, cette dernière a subi une émersion. Elle a donc subi une diagenèse météorique continue qui s'est traduite par une amélioration des propriétés réservoir. Ainsi, la porosité de ces calcaires varie entre 21 et 41 % et la perméabilité entre 2.7 et 18.3 D (Cerepi, 1997).

Les échantillons de calcaire de Saint-Emilion utilisés pour les expériences proviennent de la zone où ont été réalisées les expériences de fuite. Le faciès packstone est caractérisé par des grains joints liés les uns aux autres par de la boue micritique (Fig. 7.5a). Les grains sont des bioclastes de même nature que ceux des grainstones.

Le faciès grainstone est caractérisé par la présence de grains jointifs qui sont liés par un ciment sparitique (Fig. 7.5b) Les grains sont essentiellement d'origine bioclastique : milioles, oncolithes, bryozoaires, algues rouges, gastéropodes et lamellibranches. Le ciment est peu développé (Fig. 7.6). Il se matérialise sous différentes formes : ciment fibreux, ciment en scalénoèdre, ciment syntaxique et parfois en ciment en mosaïque hétérométrique.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire



Fig. 7. 5 a) Carotte de faciès packstone issue des calcaires stampiens du site pilote de Saint-Emilion. b) Carotte de faciès grainstone issue des calcaires stampiens du site pilote de Saint-Emilion



Fig. 7. 6 a) Vue microscopique du faciès grainstone. b) Vue microscopique du faciès packstone. Les lames ont été imprégnées avec un colorant qui fait apparaître les pores en bleu. Le faciès grainstone est caractérisé par la présence abondante de grains bioclastiques liés par des ciments peu développés. Le faciès packstone est caractérisé par des grains jointifs bioclastiques cimentés par de la boue micritique.

## 7.7. Plan d'expériences

Lors des différentes expériences menées, plusieurs paramètres ont fait l'objet de variations afin d'estimer leur influence sur les réactions géochimiques et donc sur les mécanismes régissant le pouvoir tampon de notre zone vadose carbonatée:

- le débit de circulation de la solution enrichie en CO<sub>2</sub>;
- le pH de la solution d'injection ;
- le faciès des calcaires stampiens.

## 7.7.1. Expérience de variation du débit de circulation de la solution d'injection

Les travaux de Cerepi et al. (2004) montrent que la vitesse d'écoulement naturelle au sein du massif calcaire stampien dépend en partie de l'hétérogénéité du milieu poreux et de ses propriétés physiques (porosité, perméabilité). Dans le cas de faibles précipitations, le débit volumique naturel en contexte gravitaire reste inférieur à 1 ml.min<sup>-1</sup>. D'autres auteurs (Sakaki *et al.*, 2013) ont montré que la vitesse de déplacement de l'eau à travers un système carbonaté de la zone vadose en contexte naturel équivalait à un débit de circulation de l'ordre de 4 ml.min<sup>-1</sup>.

Afin d'étudier l'influence du débit sur la consommation du CO<sub>2</sub> par la phase calcaire et dans une volonté de rester dans une gamme représentative des milieux naturels, le débit d'injection a fait l'objet d'une variation entre 1.6 et 8 ml.min<sup>-1</sup>. Pour des raisons de limite du matériel, le débit le plus faible choisi dans ces expériences est 1,6 ml.min<sup>-1</sup>.

Pour chaque expérience l'ensemble des conditions est récapitulé dans le Tableau 7.1.

## 7.7.2. Expérience de variation du pH de la solution d'injection

La dissolution du  $CO_2$  dans l'eau implique une diminution de son pH. Il varie entre 3 et 6 selon les expériences. La dissolution du pH se réalise par bullage du gaz dans de l'eau. L'équation d'Henry montre que la quantité de  $CO_2$  capable de se dissoudre est fonction de la pression à laquelle le gaz est bullé. Le pH est directement relié à la quantité de  $CO_2$ dissous puisqu'elle est la seule espèce ionique présente dans l'eau (outre l'équilibre entre H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>). Les valeurs de pH initiaux sont répertoriées dans le Tableau 7.1.

## 7.7.3. Type de faciès des calcaires stampiens

Comme il a été dit précédemment, des carottes avec deux types de faciès (packstone et grainstone) ont été utilisées (Fig. 7.5 et Fig. 7.6). Ces deux faciès contiennent chacun 98 ± 2% de calcite mais possèdent des propriétés physiques différentes. Pour chacun des faciès, des expériences ont été conduites en faisant varier le pH et le débit de la solution d'injection. Le Tableau 7.1 récapitule les conditions différentes conditions expérimentales.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire

Туре	Faciès	Echantillon	pH initial	Débit d'injection				
d'expérience				(ml/min)				
		C1a	3.7					
Variation du pH	grainstone	C1f	4.5	1.6				
		C1g	5.6					
Variation du nU	nadiatana	C2b	5.6	1.(				
variation du pri	packstone	C2f	4.5	1.0				
Variation du		C1c		4				
variation du	grainstone	C1d	5.6	8				
debit		C1e		1.6				
Variation du		C2a		4				
variation du déhit	packstone	C2b	5.6	1.6				
uebit		C2c		8				

Tableau 7. 1 Tableau récapitulatif des conditions des expériences de quantification du pouvoir tampon des calcaires stampiens.

## 7.8. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux sont traités dans cette section. Une première sous partie traite de l'influence de la variation du pH sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens. La deuxième sous partie présente les résultats de l'influence du débit. Pour chacune d'elle, dans un premier temps, les variations de la perméabilité et de la porosité sont présentées. Dans un deuxième temps, la quantification du pouvoir tampon vis-à-vis du CO<sub>2</sub> dissous est présentée.

Dans l'ensemble des paragraphes qui vont suivre, la consommation du  $CO_2$  correspondra à la proportion de  $CO_2$  dissous dans la phase aqueuse qui aura réagi avec la phase solide carbonatée. Ceci correspond au pouvoir tampon.

7.8.1. Influence de la variation du pH sur les propriétés pétrophysiques et sur le pouvoir tampon des deux faciès carbonatés lors des interactions eau-roche

A partir de ce paragraphe, C1 et C2 représentent les roches saines (n'ayant été utilisées pour aucune expérience) respectives des faciès grainstone et packstone. L'ensemble des résultats pour toutes les expériences quel que soit le faciès est récapitulé dans le Tableau 7.2.

7. Ca	aractérisation et o	uantification d	u pouvoir tam	pon de la zon	ie vadose ca	rbonatée : a	pproche ex	périmentale	à l'échelle	de la carot	te en laborat	toire
			1	1			11 .					

	Nom des échantillons	C1	C1a	C1c	C1d	C1e	C1f	C1g	C2	C2a	C2b	C2c	C2f
(1)	Faciès	G	G	G	G	G	G	G	Р	Р	Р	Р	Р
xpérimentales (	pH initial/fin	-	3.7	5.6	5.6	5.6	5.6	4.5	-	5.6	5.6	5.6	4.5
	Débit (ml/min)	-	1.6	4	8	1.6	1.6	1.6	-	4	1.6	8	1.6
	Ре	-	97	316	697	121	151	116	-	21	12	65	39
ons e	Da	-	0.270	0.106	0.055	0.270	0.270	0.270	-	0.084	0.277	0.056	0.277
nditio	Pe.Da	-	26.1	33.3	38.2	32.7	40.7	31.4	-	1.8	3.4	3.6	10.7
Co	Durée de l'expérience (min)	-	150	150	150	150	60	30	-	150	60	30	150
Evolution de la perméabilité (2)	Perméabilité (D) avant expérience après expérience	-	7.0 5.0	11.4 8.2	14.7 9.2	11.0 10.6	17.0 15.1	10.1 8.1	-	0.1 0.1	0.3 0.6	0.3 0.3	3.2 3.9
	Variation perméabilité (%)	-	-29	-28	-36	-3.0	-9	-20	-	-32	+88	-15	+19
	Porosité (%)	25.3	23.9	23	23.3	20	23	21.3	41.6	40.5	42.5	41.9	43.1
	Variation (%)	± 1.2	-5	-9	-7	-20	-9	-16	± 1.2	-2	-2	+1	-4
(3)	Фма	49.9	44.4	49.3	42.4	57.5	45.9	57.5	41.7	40.2	40.5	43.9	51.9
sité	Variation (%)	± 1.4	-11	+9	-15	+25	-8	+15	± 5.3	-3.6	-1	+5	+24
oro:	Фмв	43	44,4	43.6	49.1	39.6	46.5	39.5	56.4	56.9	57.1	54.4	46.3
la p	variation (%)	± 1.4	+3	+3	-14	-8	+8	-7	± 5.2	+0.1	+1	-4	-18
de ]	фmeso	7.1	6.6	5.8	8.6	3	7.6	7.6	1.9	2.2	2.31	1,7	1.7
ion	Variation (%)	± 0.3	-19	-18	-21	-57	+7	+7	± 0.2	+16	-21	23	+10
luti	Φf	86.4	85.4	83	79.1	82.8	79.7	82.8	90.3	78.6	74.1	85.9	78.1
Evc	Variation (%)	± 2.6	-4	-4	-4	-4	-8	-4	± 4.9	-13	-18	-5	-14
	Φο	13.7	10.1	17	20.9	17.2	20.3	17.2	9.7	20.7	26.1	14.1	21.9
	Variation (%)	± 2.5	+26	+19	+52	+20	+48	+26	± 5	+113	+169	+45	+125
(4)	Taux de consommation du CO2 (%)	-	32	25	23	23	32	28	-	33	22	16	42

Tableau 7. 2 Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux concernant les propriétés pétrophysiques des calcaires. Ce tableau est découpé horizontalement en quatre partie : (1) les conditions expérimentales ; (2) les résultats de l'évolution de la perméabilité ; (3) les résultats de l'évolution de la porosité. Les résultats des types de porosité sont exprimés en termes de proportion par rapport à la porosité totale. La ligne « variation » pour les roches saines représente l'écart-type obtenue à partir des x mesures de porosité des roches saines. Les lignes « variation » pour les autres échantillons représentent la différence de porosité en % par rapport à la roche saine ; (4) La dernière partie du tableau exprime le taux de consommation de CO<sub>2</sub> dissous en fin d'expérience. Les colonnes C1 et C2 présentent les moyennes calculées à partir des résultats mesurés sur plusieurs échantillons de roches saines issus du même bloc rocheux. Les calculs des écart-types et des moyennes peuvent être consultés en annexe.

### 7.8.1.1. Evolution de la perméabilité

• Résultats du faciès grainstone

Pour montrer l'influence du pH sur la modification de la perméabilité, trois expériences ont été réalisées sur trois carottes de faciès grainstone (C1a, C1f et C1g) issue du même bloc rocheux. Cependant, ces carottes possèdent avant expérience des perméabilités très différentes. Ainsi, C1f montre une perméabilité jusqu'à deux fois supérieures à celle des autres. Trois fluides de pH de 3.7, 4.5 et 5.6 ont respectivement circulé dans C1a, C1g et C1f à un débit de 1.6 ml/min pendant 150 min. Quel que soit l'échantillon, les faciès grainstones montrent une diminution variant de 8.7 à 28.6 % de leur perméabilité après la circulation de la solution chargée en  $CO_2$  (Fig. 7.8). La perte de perméabilité est d'autant plus forte que le pH est faible.



Fig. 7. 7 Diagramme montrant l'influence du pH sur la modification de la perméabilité en Darcy des faciès grainstones.

#### Résultats du faciès packstone

Pour montrer l'influence du pH sur la modification de la perméabilité, deux expériences ont été réalisées sur deux carottes de faciès packstone (C2b et C2f) issue du même bloc rocheux. Le Tableau 7.2 et la Figure 7.9 montrent les modifications de la perméabilité suite à la circulation d'une solution riche en CO<sub>2</sub> dissous. Les échantillons C2b et C2f ont été traversés par des solutions de pH respectifs de 5.2 et 4.7. En dépit de leur origine commune, les échantillons possèdent des perméabilités initiales différentes avec 333 mD pour C2b et 3.24 D pour C2f. Dans les deux cas, les perméabilités augmentent après circulation de la solution (Fig. 7.9). Néanmoins, l'augmentation de la perméabilité est plus importante pour C2b avec 88.3 % contre18.8 % pour l'échantillon C2f.

Les faciès de type packstone montrent un comportement très différent vis-à-vis de la variation de leur perméabilité après circulation d'une solution riche en  $CO_2$ . Contrairement aux grainstones, les packstones montrent d'une part une augmentation de la perméabilité et d'autre part ne montre aucune corrélation entre la variation de la perméabilité et la valeur du pH.



Fig. 7. 8 Diagramme montrant l'influence du pH sur la modification de la perméabilité des faciès packstones

• Discussion de l'influence du pH sur la modification de la perméabilité des calcaires stampiens grainstone et packstone en contact avec une solution enrichie en CO<sub>2</sub>

Les faciès grainstones montrent globalement des perméabilités initiales supérieures à celles des faciès packstones. La variabilité des perméabilités initiales témoigne de l'hétérogénéité naturelle du milieu poreux carbonaté de la zone vadose de Saint-Emilion. Ceci est en accord avec les résultats de caractérisation pétrophysiques effectués par Cohen (2013) qui montrent des perméabilités comprises entre 500 mD et 8 D selon le lieu prélèvement des échantillons. Dans notre étude, l'hétérogénéité naturelle des perméabilités des calcaires des faciès de type grainstone et packstone s'observe jusqu'à l'échelle du bloc de pierre, c'est-à-dire à l'échelle décimétrique.

La perméabilité des faciès grainstones varie dans le sens inverse de celles des faciès packstones. Selon Izgec et al. (2008a, 2008b), la variation de la perméabilité peut être le résultat de la dissolution des carbonates, du transport ou des phénomènes de précipitation. Dans le cas du faciès grainstone, Pruess et Xu (2001) expliquent que la diminution de la perméabilité dans les carbonates peut provenir soit des microparticules qui obstruent l'espace poreux, soit de la précipitation des minéraux sur la surface des pores. Dans les expériences décrites, les microparticules proviennent de détachements de débris de carbonates par dissolution de la phase solide. Plus le pH de la solution d'injection est faible, plus la disponibilité des ions H<sup>+</sup> est importante et plus la dissolution des carbonates est importante. Ceci favoriserait la présence de micro particules (Izgec et al., 2008a). Hibbeler et al. (2003) expliquent que si le diamètre des particules est supérieur à la moitié de la taille des pores alors un pont est créé entre deux pores. Si la taille des particules est comprise entre 1/3 et 1/7 de la taille du diamètre du pore, alors celles-ci formeraient un bouchon qui obstruerait le pore. Le cas échéant, la perméabilité diminue de manière significative.

Dans le cas du faciès packstone, de faibles perméabilités, telles qu'en C2b, impliquent un temps de résidence plus long de la solution traversant la matrice carbonatée (Kalia et Balakotaiah, 2009). Un temps de contact plus long dans un faciès moins perméable peut impliquer une dissolution des carbonates relativement plus importante que dans un faciès plus perméable. Ceci peut donc induire alors une augmentation de la perméabilité après circulation de la solution enrichie en CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, les caractéristiques propres aux faciès pourraient expliquer cette augmentation de la perméabilité. Ainsi, les calcaires packstones de Saint-Emilion présentent une composante micritique en quantité plus importante que les ciments sparitiques des faciès grainstones. Lors des dissolutions dans les faciès packstones, il est ainsi moins probable que des particules de calcaire plus fines (micritique) et des éléments figurés bioclastiques mieux liés par la micrite puissent se détacher et obstruer les pores des échantillons.

En dépit des différences de pH entre les expériences menées sur les packstones, les variations de perméabilité sont plus importantes pour les pH les plus élevés. Néanmoins, le

nombre de Peclet et le produit Pe \* Da de C2a et C2f (Tableau 7.2) montrent que le temps de résidence de la solution acide dans C2f ne permet pas une dissolution des parois carbonatées aussi efficace que dans le cas de C2b (Bekri et al., 1995 ; Zhang et Kang., 2004). Dans le cas des calcaires stampiens tels que ceux de Saint-Emilion, la corrélation entre la variation de la perméabilité et la valeur du pH pourrait donc être dépendante des perméabilités initiales des échantillons.

#### 7.8.1.2. Evolution de la porosité

#### • Résultats de porosité du faciès grainstone

La phase solide carbonatée des deux faciès montre une très grande hétérogénéité architecturale. Les porosités absolues mesurées pour plusieurs échantillons sains issus du même bloc rocheux peuvent être très différentes en dépit du fait qu'ils aient le même faciès (voir Annexe). Les résultats des porosités absolues des échantillons non sains ne sont donc pas représentatifs des changements qui y sont opérés. Néanmoins, les calculs montrent que les proportions entre les différents classes de porosité des carottes saines restent globalement les mêmes. Ces derniers servent ainsi de référence par rapports aux changements au sein de la phase solide carbonatée. La discussion portera donc sur les changements dans les proportions des différentes classes de porosité. Les calculs de la répartition des porosités et les porosités absolues peuvent être consultées en annexe.

La Figure 7.10a présente la répartition des volumes des pores en fonction de leur diamètre mesuré par injection de mercure. L'échantillon C1 présente une structure bimodale claire. Le premier pic d'intrusion de mercure se situe à 1 000 000 Å dans la classe des macropores MA. Ils représentent en moyenne presque 50 % de la porosité totale de la roche saine (Tableau 7.2). Le second pic d'intrusion se situe dans l'intervalle des macropores MB qui représentent en moyenne environ 43 % de la porosité totale de l'échantillon avec un diamètre de 4 000 Å. La mésoporosité est très faible et ne présente aucun pic d'intrusion. La porosité ouverte et fermée représente respectivement en moyenne 86.4 et 13.7 % de la porosité totale de la roche saine.

La courbe d'intrusion de C1a montre aussi une structure bimodale. Néanmoins, le pic d'intrusion de macropore MA est moins important et se compose d'une succession de petits maxima d'intrusion qui sont toujours centrés autour de 1 000 000 Å. Les proportions de macropores MA et MB sont les mêmes avec 44.4 % de la porosité totale. Le pic d'intrusion de la macroporosité B est toujours centré autour de 4 000 Å. Le volume des macropores MA diminue de 11% tandis que le volume des macropores MB croît de 3 %. La variation de la porosité fermée reste dans l'intervalle de l'écart-type de mesure tandis que la porosité ouverte baisse d'environ 26 %.

La courbe d'intrusion de C1g présente également une structure bimodale très claire avec des pics toujours centrés autour de 1 000 000 et 4 000 Å. Les proportions respectives des

volumes des macropores MA et MB sont de 57.5 et 39.5 %. Ils varient respectivement de 15 et -7 % par rapport à C1. Les porosités fermées et ouvertes sont respectivement de 82.8 et 17.2 % de la porosité totale de la roche saine. Ils varient respectivement de -4 et 26 %.

C1f présente des pics d'intrusion d'intensité d'environ 0.04 ml/g soit 50 % moins intenses que C1. Les pics d'intrusion sont globalement centrés autour des mêmes tailles de diamètre de pores que C1. Les proportions des macropores MA et MB sont proches de celles de C1, pour des variations de -8 et 8 %. La porosité fermée diminue de 8 % par rapport à celle retrouvée en C1. A la différence de C1, la porosité ouverte augmente de 48 % par rapport à la porosité ouverte.

Il est à noter que plus le pH initial de la solution d'injection est élevé plus les variations de la porosité ouverte sont importantes. Une relation inverse est observée avec la porosité fermée.

La Figure 7.10b présente l'évolution du rapport du diamètre des pores sur le diamètre de connexions des pores, appelé  $R_{P/C}$  à partir de maintenant. L'évolution graphique de ce rapport permet en outre de montrer le lieu préférentiel de la dissolution des carbonates qui se matérialise par un palier. En C1, le  $R_{P/C}$  avoisine 12. Pour la même saturation, les échantillons après circulation montrent un  $R_{P/C}$  de 9 pour C1a et 10 pour C1f et C1g. On assiste donc à une diminution de  $R_{P/C}$  comprise entre 8 et 16 %.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire



Fig. 7. 9 Comparaison des mesures de la porosité des faciès grainstones par injection de mercure avant et après expériences ; (a) Répartition du volume des pores en fonction de leur diamètre mesuré pour les échantillons de faciès grainstones C1, C1a, C1f et C1g. L'échantillon C1 représente la roche saine ; (b) Evolution du rapport diamètre des pores sur diamètre de connexion des pores en fonction de la saturation en Hg.

#### • Résultats de porosité du faciès packstone

De même que pour les grainstones, les calculs montrent que les proportions entre les différentes classes de porosité des carottes saines des faciès packstones restent en moyenne les mêmes. La discussion porte ainsi sur les changements dans les proportions des différentes classes de porosité. Les calculs de la répartition des porosités et les porosités absolues peuvent être consultées en annexe.

La Figure 7.11a présente la répartition des volumes des pores en fonction de leur diamètre mesurés par injection de mercure. C2 présente une structure bimodale complexe. La répartition du volume des pores montre un pic d'intrusion à 261 000 Å. Il se situe dans la classe des macropores MA qui correspond à environ 41.7 % de la porosité totale de la phase solide (Tableau 7.2). Un second pic d'intrusion moins gaussien est centré à environ 8 400 Å. Il se place dans la classe des macropores MB qui correspond à environ 56.4 % de la porosité totale de la phase solide. Les porosités fermées et ouvertes de C2 sont respectivement d'environ 90.3 et 9.7 % (Tableau 7.2).

C2b présente la même structure bimodale que C2. Néanmoins, le pic d'intrusion des macropores MA est centré autour d'un diamètre d'environ 350 000 Å. Les variations de la proportion des macropores MA en C2b appartiennent à l'intervalle des écart-types (Tableau 7.2) avec seulement -1.2 % de variation. De même, le pic des macropores MB montre une fluctuation qui demeure dans les incertitudes de mesures avec 1.3 % de variation. Au contraire, les porosités fermées et ouvertes varient respectivement de -18 et 169 %.

L'échantillon de C2f révèle un pic des macropores MA centré à 470 000 Å. Ils représentent environ 51.9 % de la porosité totale de la matrice carbonatée et varie de 24 % par rapport aux mesures de C2. Les macropores MB sont comme pour C2 centrés à 8 400 Å pour une proportion de 46.3 %. Ils diminuent en volume de 18 % par rapport aux mesures de C2. Les proportions des porosités fermées et ouvertes sont respectivement de 78.1 et 21.9 % soit une variation de -13.5 et 125 % par rapport à C2.

La Figure 7.11b présente l'évolution du rapport du diamètre des pores sur le diamètre de connexions des pores.  $R_{P/C}$  présente pour la roche saine une valeur comprise entre 6 et 8 pour des saturations inférieures à 100 %. C2b et C2f présentent un  $R_{P/C}$  d'environ 4.5 soit une diminution d'environ 40 %.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire



Fig. 7. 10 Comparaison des mesures de la porosité des faciès packstones par injection de mercure avant et après expériences; (a) Répartition du volume des pores en fonction de leur diamètre mesuré pour les échantillons de faciès packstones C2, C2b, C2f. L'échantillon C2 représente la roche saine. (b) Evolution du rapport diamètre des pores sur diamètre de connexion des pores en fonction de la saturation en Hg.

• Discussion de l'influence du pH sur la modification de la porosité des calcaires stampiens grainstone et packstone

La répartition des tailles de pores permet de montrer que les réseaux poreux des échantillons grainstone et packstone sont hétérogènes. De manière structurale, la répartition des pores dans le faciès grainstone est bimodale. Les valeurs de porosité couplées aux perméabilités permettent de conclure que la matrice carbonatée de type grainstone est de porosité moyenne et de perméabilité forte. A l'inverse, les échantillons de type packstone ont des carottes à faible perméabilité et forte porosité. Les variations de porosité des types grainstone ne suivent aucune tendance et soulignent l'influence de l'hétérogénéité sur la réactivité géochimique du système carbonaté.

Dans les deux faciès, la dissolution des carbonates se fait principalement à l'embouchure des pores ou dans les pores de petite taille à l'image de la valeur de  $R_{P/C}$ . La dissolution est, par contre, plus intense dans le cas des packstones que dans celui des grainstones (Fig. 10b et 11b). La diminution de  $R_{P/C}$  pourrait être le résultat de l'obturation des pores de plus grande taille par des phénomènes de précipitation (Iyer et al., 2017 ; Cao et al., 2013). Zhao et al. (2015) montrent dans leur étude qu'à la suite d'une injection de  $CO_2$  dissous sur des échantillons de même nature que les calcaires stampiens de Saint-Emilion, le diamètre moyen des canaux de connexion entre les pores augmente à cause d'une dissolution préférentielle des carbonates. Ils affirment que ces changements sont dus au fait que le diamètre des canaux de connexion est assez petit pour permettre une corrosion efficace des carbonates (Zhao et al., 2015). L'augmentation du diamètre des cavités de connexion entre les pores pourrait également conduire à une diminution de la pression induite par le déplacement de la solution d'injection et donc à une augmentation de la perméabilité (Zhao et al., 2015 ; Shiraki et al., 2000). Cette assomption est en accord avec les résultats de perméabilité des packstones.

De manière générale, une homogénéisation de la structure du réseau poreux grainstone est observée. Ce phénomène est particulièrement observé dans les échantillons C1a et C1f où la diminution d'une classe de pores correspond à l'augmentation de l'autre. Ainsi, la proportion de macropores MA diminue tandis que celle des macropores MB augmente. Néanmoins, rien ne permet de conclure que les macropores MB se transforment en macropores MA ou inversement. En effet, la proportion de macropores MA qui disparaît ne correspond pas à la proportion de macropores MB qui se crée. Des expériences supplémentaires couplées à des analyses au scanner IRM durant les injections pourraient donner des éléments supplémentaires à ces discussions.

A l'inverse, un décalage des macropores MA vers des diamètres de plus grandes tailles est observé dans les échantillons packstones, en particulier en C2f. Izgec et al. (2008a) expliquent qu'à l'entrée de la carotte, l'augmentation de la pression due à la circulation du fluide chargé en  $CO_2$  pourrait inciter la formation d'acide carbonique. Le temps de dissolution à l'entrée de la carotte serait donc augmenté dans les pores de grandes tailles et induirait une augmentation locale de la porosité seulement à l'entrée de la carotte. Dans le cas de C1a, la porosité ouverte diminue significativement. Une hypothèse résiderait dans le fait que le réseau poreux est susceptible de s'effondrer sous l'action d'une solution très acide. Mais des expériences plus poussées doivent être menées afin de confirmer cette hypothèse. Une concentration en micro particule (due à la dissolution) plus importante pourrait également favoriser la fermeture des macropores. Cette hypothèse est en accord avec les variations des porosités ouvertes pour les autres expériences. Plus le pH initial de la solution d'injection est important et plus la porosité ouverte est importante (Tableau 7.2).

Il existe ainsi une dissolution préférentielle dans le système poreux carbonaté. Donc, la réactivité des carbonates par rapport à l'interaction  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> est ainsi très dépendante de la porosité initiale de l'échantillon.

#### 7.8.1.3. Influence du pH sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens



• Résultats du faciès grainstone

Fig. 7. 11 Evolution du taux de consommation du CO<sub>2</sub> et du pH en fonction du volume injecté pour des échantillons de type grainstone.

D'après l'équation chimique globale de la réaction, deux moles d'acide carbonique sont nécessaires pour détacher une mole de  $Ca^{2+}$ . Le taux de consommation en  $CO_2$  est le pourcentage de  $CO_2$  ayant interagi avec les carbonates pendant l'expérience. Le taux de consommation est calculé à partir du bilan de matière en divisant la concentration en calcium mesurée au cours de l'expérience par la concentration initiale de  $CO_2$  dissous de la solution de transport.

Les courbes de pH représentent l'évolution du pH de la solution sortant de la carotte tout au long de l'expérience. Il est important de rappeler que le système n'est pas une boucle fermée, c'est-à-dire que la solution de sortie n'est pas réinjectée dans la carotte. L'eau circulant dans la carotte est en tout temps de même concentration en  $CO_2$  dissous et de même pH.

Les taux de consommation de C1a, C1f et C1g sont présentés sur la Figure 7.12. Quel que soit le pH initial de la solution d'injection, les taux de consommation finaux restent très proches les uns des autres avec 32, 31 et 28 % respectivement pour C1a, C1f et C1g. Aucun rapport direct n'est à relever entre la valeur du pH initial et le taux de consommation de  $CO_2$ . D'après ces résultats, la disponibilité en ion H<sup>+</sup> ne favorise pas une consommation préférentielle et ou accrue des ciments ou éléments figurés calcitiques dans les faciès de type grainstone.

Le nombre Da est d'environ 0.270 pour tous les échantillons. Le produit De \* Pa est respectivement de 26.1, 40.7 et 31.4 pour C1a, C1f et C1g (Tableau 7.2)

Au cours des différentes expériences, quel que soit le pH de départ, il se stabilise rapidement et ce même si la valeur de stabilisation est différente suivant les expériences. La solution traversant C1a atteint en début d'expérience un pH de plus de 8. Ceci est surement dû à l'évacuation de l'eau qui a servi à la saturation de la carotte durant son conditionnement avant l'expérience. Ce pH de 8 proviendrait de l'équilibre entre l'eau de saturation et les carbonates de la carotte. De même C1f tend vers un pH final de 6.1. Il présente également un pH maximal d'environ 7 en début d'expérience. A l'inverse, la solution de sortie de C1g tend vers un pH de 9. Il est fort possible que cette valeur soit due à une erreur de calibration de l'électrode de pH.



#### • Résultats du faciès packstone

Fig. 7. 12 Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume injecté pour des échantillons de type grainstone.

L'évolution de la consommation en  $CO_2$  pour C2b et C2f est présentée sur la Figure. 7.13. Les deux courbes tendent chacune vers un palier autour de 41% pour C2f et de 21% pour C2b. Le taux de consommation du  $CO_2$  le plus élevé est trouvé pour l'expérience dont la solution initiale présentant le pH de départ le plus faible, donc présentant la disponibilité en ions H<sup>+</sup> la plus grande.

Dans les deux cas, le palier de consommation est atteint pour environ 40 ml de solution injectée c'est-à-dire après environ 25 minutes de circulation de phase aqueuse chargée en  $CO_2$ . L'équilibre est donc atteint très rapidement. Un taux de consommation négatif, peut être observé au début de l'expérience. Ce taux correspond à un mélange entre l'eau déjà présente dans la carotte (utilisée pour saturer l'eau durant son conditionnement) et les premiers millilitres de la solution d'injection.

La Figure 7.13 présente également la variation du pH au cours de l'injection à la sortie des carottes. Les deux courbes de pH semblent tendre vers un pH compris entre 6 et 7. Le pH final de C2f est légèrement plus faible que celui de C2b. Pour une solution de pH initial faible, le pH final de sortie de carotte est le plus faible.

Le nombre de Da est de 0.277 pour les deux échantillons. Il indique que le temps de résidence de la solution permet une réactivité modérée mais relativement rapide. Le produit Pe \* Da est respectivement de 3.4 et 10.7. De telles valeurs indiquent que la réactivité au sein du réseau poreux est hétérogène.

• Discussion de l'influence du pH sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens grainstone et packstone

Le taux de consommation (ou pouvoir tampon) des échantillons de type grainstone sont relativement les mêmes avec une valeur moyenne de 30 %, quel que soit le pH initial de la solution d'injection. En revanche, celui des calcaires stampiens de type packstone est significativement différent d'un échantillon à l'autre. Dans les grainstones, la réactivité des carbonates dans les échantillons ne serait pas fonction de la concentration initiale en CO<sub>2</sub> dissous. Brosse et al. (2005) expliquent dans leur étude que l'hétérogénéité du réseau poreux peut jouer un rôle important dans la circulation des fluides et ainsi conditionner des réactions hétérogènes qui peuvent s'y produire. Les dissolutions ne se déroulent donc pas de manière homogène.

De même l'intensité de la dissolution est susceptible d'être différente d'un point à un autre. Puisque la perméabilité dans le réseau grainstone est importante (supérieure à 8 D) et que la circulation du fluide y est facilitée, le contact entre la solution d'injection pourrait être principalement assurée par la distribution des différentes classes de porosité et la surface spécifique (Brosse et al., 2005). Ainsi, la réactivité des carbonates grainstones dans ces expériences serait essentiellement conditionnée par la distribution poreuse du réseau matriciel.

Contrairement aux calcaires grainstones, plus la solution d'injection est acide et plus le pouvoir tampon du calcaire est grand dans les calcaires packstones. Néanmoins, seules deux expériences de variation du pH ont été réalisées sur le faciès packstone. Il faudrait rigoureusement effectuer d'autres expériences pour confirmer ce comportement.

Une compétition entre les cinétiques de réaction, qui sont fonction de la surface spécifique et de la porosité, et la vitesse de circulation du fluide dans la roche peut ainsi être envisagé. Dans le cas des grainstones, les nombres de Da montrent que les réactions chimiques ne sont pas immédiates et relativement lentes comparées à la circulation de la solution enrichie en CO<sub>2</sub> dissous. Tandis que dans le cas des packstones, ll indique que le temps de résidence de la solution permet une réactivité modérée mais relativement rapide. Dans les deux cas, le produit De \* Pa des grainstones met en évidence le fait que les réactions ne sont pas uniformes. Selon Cao et al. (2016), la dissolution des carbonates est dépendante de la perméabilité du milieu qui conditionne le temps de résidence de la solution d'injection et donc de la réactivité avec les carbonates. Noiriel et al. (2016) rajoutent qu'une faible perméabilité induit un temps de résidence important qui à son tour favoriserait la dissolution des carbonates. Cette hypothèse pourrait à son tour expliquer les différences dans les taux de consommation entre les faciès packstone et grainstone.

Néanmoins, cette hypothèse ne semble pas s'accorder avec les résultats des packstones. Il est possible que d'autres facteurs rentrent en jeu. En effet, dans le cas des packstones, C2f qui présente la perméabilité initiale la plus importante, exprime pourtant un pouvoir tampon plus fort que C2b dont la perméabilité est jusqu'à 10 fois plus faible. Ceci pourrait s'expliquer par un pH de la solution injectée en C2f plus faible. Dans ces cas, l'influence du pH de la solution prévaudrait sur l'hétérogénéité du système carbonaté. Il serait nécessaire de réaliser des expériences supplémentaires afin de déterminer dans quelle mesure le pH initial de la solution d'injection et la perméabilité du milieu joue un rôle sur le pouvoir tampon.

## 7.8.1.4. Conclusion : l'influence du pH sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens de Saint-Emilion

Deux faciès ont été utilisés pour mener une étude sur la quantification de l'influence du pH sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens de Saint-Emilion. Trois solutions de pH différents ont été injectées à 1.6 ml/min dans des carottes de faciès grainstone et packstone. La réponse des systèmes carbonatés est directement liée à leurs caractéristiques pétrophysiques et à la solution injectée. Les résultats montrent que le pouvoir tampon est d'autant plus important que la solution d'injection est acide dans les systèmes de faciès packstone. Cependant, le pH initial de la solution d'injection montre peu d'influence sur le pouvoir tampon des faciès grainstones qui semble être gouverné par l'hétérogénéité du milieu poreux.

Les caractéristiques pétrophysiques des deux faciès sont également modifiées de manières différentes. La dissolution des calcaires grainstones provoque une diminution de la perméabilité de la roche qui est due en partie à l'obstruction des pores par des microparticules de calcaire décrochées de la roche à cause de la dissolution. Tandis que la dissolution des calcaires packstones provoque une augmentation de la perméabilité globale des échantillons. Ceci est s'explique par le fait que les packstones possèdent une granulométrie plus fine au niveau de la matrice de liaison.

La modification de la porosité est également différente selon le faciès considéré. Dans le cas des grainstones, la dissolution des calcaires tend à une homogénéisation des pores avec une dissolution des pores les plus petits et une diminution de la proportion des pores de plus grande taille. Dans le cas des packstones, la dissolution s'opérerait principalement à l'embouchure des pores.

La réactivité des carbonates par rapport à l'interaction  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> est très dépendante de la porosité et la perméabilité initiale de l'échantillon (Bekri et al, 1995). Celle-ci permet de déterminer le sens dans lequel les paramètres pétrophysiques vont évoluer.

## 7.8.2. Influence de la variation du débit de circulation sur la consommation de CO<sub>2</sub>

Dans les paragraphes qui vont suivre, l'influence de la variation du débit d'injection sera étudiée sur la consommation de CO<sub>2</sub>. Trois débits sont choisis :

- 1,6 ml.min<sup>-1</sup> comme débit le plus proche des vitesses d'infiltration de Saint-Emilion (Cerepi et al., 2004);
- $4 \text{ ml. min}^{-1}$ ;
- 8 ml.min<sup>-1</sup> comme limite extrême de notre système en cas de forte pluviométrie.

Dans chacune des expériences, le pH est fixé à 5.6 (Tableau 7.2).

#### 7.8.2.1. Modification de la perméabilité



• Résultats du faciès grainstone

Fig. 7. 13 Diagramme montrant l'influence du débit d'injection sur la modification de la perméabilité des faciès grainstones. Les perméabilités sont exprimées en Darcy

L'ensemble des résultats pour toutes les expériences quel que soit le faciès est récapitulé dans le Tableau 7.2. Pour montrer l'influence du débit sur la modification de la perméabilité, trois expériences ont été réalisées sur trois carottes de faciès grainstone (C1c, C1d et C1e) issues du même bloc rocheux. Cependant, ces carottes possèdent avant

expérience des perméabilités très différentes. Les perméabilités initiales sont toutes supérieures à 10 D (Fig. 7.14). Un fluide de pH de 5.6 a circulé dans C1c, C1d et C1e avec un débit respectif de 4, 8 et 1.6 ml/min. Quel que soit l'échantillon, la perméabilité diminue entre 3 et 28.6 % (Fig. 7.14). La perte de perméabilité est d'autant plus forte que le débit de circulation est grand.



• Résultats du faciès packstone

Fig. 7. 14 Diagramme montrant l'influence du débit d'injection sur la modification de la perméabilité des faciès packstones. Les perméabilités sont exprimées en Darcy

L'évolution de la perméabilité en relation avec le débit des échantillons de faciès packstone est présentée sur la Figure 7.15. Les perméabilités initiales sont faibles avec 145 mD pour C2a, 333 mD pour C2b et 318 mD pour C2c. Elles varient néanmoins de manière différente après l'expérience. La perméabilité de C2a et C2c diminue respectivement de 33% et 15%. La perméabilité de C2b augmente de 88 %. Aucune relation directe entre la variation du débit et la modification de la perméabilité n'est apparente. Le nombre de Pe de chaque échantillon est du même ordre de grandeur (21 pour C2a, 12 pour C2b et 66 pour C2c) certainement en raison des perméabilités des échantillons qui sont également très proche. Au contraire, le nombre Da de C2b est presque 5 fois supérieur à celui de C2a et C2c en raison du faible débit qui parcourt C2b. Celui-ci favorise un peu plus la dissolution des carbonates. • Discussion de l'influence du débit sur la modification de la perméabilité des calcaires grainstones et packstones

Les résultats sur la perméabilité montrent encore une fois que les échantillons de type grainstone sont extrêmement perméables et hétérogènes, à l'image des perméabilités initiales. En revanche, les perméabilités initiales des échantillons de type packstone pour ces expériences sont du même ordre de grandeur.

Dans le cas des grainstones, la perméabilité décroît d'autant plus que le débit d'injection est important. Au contraire, il n'existe aucune corrélation entre le débit de circulation et les modifications de la perméabilité dans les packstones. Comme il l'a été précisé dans les paragraphes précédents, la décroissance de la perméabilité est induite par deux facteurs principaux dans les carbonates : l'obstruction des pores par déplacement des particules et la précipitation de minéraux le long de la voie de circulation. Deux facteurs jouent un rôle important dans le processus de dépôt durant le transport des particules : les caractéristiques pétrophysiques du milieu poreux et les propriétés physiques et chimiques de la solution d'injection (Moghadasi et al., 2005). Izgec et al. (2008a) expliquent que pour des débits relativement faibles, la probabilité que des particules obstruent les canaux de circulation est plus grande. Les faibles débits favorisent également la libération des ions calcium au contact de l'acide. Ce qui favorise de surcroît les phénomènes de précipitations (Izgec et al., 2008a). Ces hypothèses s'accordent parfaitement avec les résultats de perméabilité du faciès grainstone.

Dans le cas des packstone, le manque de corrélation entre les modifications de la perméabilité et le débit d'injection suppose que d'autres facteurs ont joué un rôle plus important dans ces expériences. Plusieurs auteurs suggèrent que l'hétérogénéité du milieu poreux est la principale raison de tels résultats (Noiriel, 2017; Izgec 2008a, b). Des expériences supplémentaires sont requises afin d'identifier les mécanismes mis en jeu.

## 7.8.2.2. Influence du débit d'injection sur la modification de la porositéRésultats du faciès grainstone

Les porosités absolues et les calculs des caractéristiques pétrophysiques complètes des échantillons de type grainstone peuvent être consultées en annexe.

La répartition des volumes des pores en fonction de leur diamètre est présentée sur la Figure 7.16a. La description de C1 a été réalisée dans les paragraphes précédents traitant de l'influence du pH sur la modification de la porosité. Les porosités générales de chacun des échantillons sont significativement inférieures à celles de C1 (Tableau 7.2).

C1c présente une structure bimodale claire. Le premier pic d'intrusion se situe dans la classe des macropores MA et est centré sur une valeur de diamètre de 843 000 Å. Les macropores MA représentent 49.3 % de la porosité totale de C1c. Le volume de la

macroporosité MA a subi une augmentation de 9 % après la circulation de la solution chargée en  $CO_2$  à un débit de 4 ml. min<sup>-1</sup> (Tableau 7.2). Le second pic d'intrusion se situe dans la classe des macropores MB et est centré sur une valeur de diamètre de 3 580 Å. Les macropores MB représentent 43.6 % de la porosité. Lors de cette expérience à un débit de 4 ml. min<sup>-1</sup>, la porosité ouverte a augmenté de 19 % tandis que la porosité fermée a diminué de 4 % par rapport à celle de C1.

C1d est la carotte utilisée pour observer les variations de la porosité du faciès grainstone pour un débit de 8 ml.min<sup>-1</sup>. Sa répartition des pores affiche également une structure bimodale claire. Il présente une porosité générale de 23.3 % soit 7 % de diminution par rapport à C1 (Tableau 7.2). Le pic d'intrusion des macropores MA est réparti entre 1 500 000 et 970 000 Å. Ils représentent 42.4 % de la porosité générale soit 8 % d'augmentation par rapport à C1. La proportion des macropores MB décroît de 14 %. La porosité ouverte croît de 53 % par rapport à celle de C1. Au contraire la porosité fermée décroît de 8 % pour une proportion de 79.1 %.

La porosité générale de C1e est de 20 % soit une variation de 20 % par rapport à C1. Pour un débit de 1.6 ml.min<sup>-1</sup>, la proportion des macropores MA croît de 25 % tandis que celle des macropores MB diminue de 8%. Il est à noter que le pic d'intrusion des macropores MA est centré autour de 2 720 000 Å. De même, la proportion des mésopores diminue de plus de 57% mais ne représentent plus que 3% de la porosité générale. Les proportions de porosités fermée et ouverte varient respectivement de -4.2 et 20.3 % (Tableau 7.2).

Plus le débit est faible et plus l'augmentation du volume de macroporosité MA est importante au sein des échantillons grainstones. Au contraire, pour la macroporosité MB et la mésoporosité, plus le débit augmente et plus leur proportion augmente. Dans tous les cas, une augmentation de la porosité ouverte est mesurée. Cependant, en proportion, plus le débit est important et plus l'augmentation de la porosité ouverte est importante.

La Figure 7.16b présente l'évolution de  $R_{P/C}$  en fonction de la saturation des pores en mercure. Le  $R_{P/C}$  de C1 est d'environ 9 tandis que celui de C1c, C1d et C1e est respectivement de 11.3, 10.3 et 10.6. Les variations entre les différents échantillons sont donc très faibles bien que leurs valeurs soient supérieures à celles de C1. La dissolution des carbonates s'est peut être donc faite préférentiellement dans les cavités plutôt qu'au niveau des connexions porales, de manière à augmenter les diamètres des macropores d'une manière générale.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire



Fig. 7. 15 Comparaison des mesures de la porosité des faciès grainstones par injection de mercure avant et après expériences de l'influence du débit : (a) Répartition du volume des pores en fonction de leur diamètre mesuré pour les échantillons C1, C1c, C1d et C1e. L'échantillon C1 représente la roche saine. (b) Evolution du rapport diamètre des pores sur diamètre connexion des pores en fonction de la saturation de la porosité en Hg.



Résultats du faciès packstone

Fig. 7. 16 Comparaison des mesures de la porosité des faciès packstones par injection de mercure avant et après expériences de l'influence du débit : (a) Répartition du volume des pores en fonction de leur diamètre mesuré pour les échantillons C2, C2a, C2b et C2c. L'échantillon C2 représente la roche saine. (b) Evolution du rapport diamètre des pores sur diamètre connexion des pores en fonction de la saturation de la porosité en Hg.

Les porosités absolues et les calculs des caractéristiques pétrophysiques complètes des échantillons de type packstone peuvent être consultées en annexe.

La répartition des volumes des pores en fonction de leur diamètre est présentée en Figure 7.17a. La description de C2 peut être consultée dans les paragraphes précédents traitant de l'influence du pH sur la modification de la porosité. La porosité générale de chacun des échantillons varie dans l'intervalle de l'écart-type des échantillons packstones (Tableau 7.2). Les porosités au mercure de C2a, C2b et C2c sont respectivement de 40.5, 42.5 et 41.9 %. Les échantillons possèdent chacun une structure bimodale complexe. Le premier pic d'intrusion de mercure est gaussien et compris entre 470 000 Å et 220 000 Å. Le second pic est plus élargi et comprend deux pics distincts à 48 000 Å et 8 500 Å. Les courbes d'intrusion sont très similaires les unes des autres en terme de volume d'intrusion. Peu de variations peuvent être observées entre chacune d'elles.

C2a présente une proportion de macropores MA de 40.2 % soit une diminution de 4 % par rapport à C2. La proportion des macropores MB et des mésopores est respectivement de 56.9 et 2.2 %. La porosité ouverte augmente de 113 % et la porosité fermée diminue de 13% par rapport à C2.

Les proportions des macropores MB et MA de C2b varient de respectivement -3 et 1.2 % par rapport à C2 (Tableau 7.2). La proportion des mésopores représente 2.3 % de la porosité totale de l'échantillon. Les porosités fermées et ouvertes représentent respectivement environ 74 et 26 % de la porosité totale.

C2c présente les variations de porosité pour un débit de 8 ml.min<sup>-1</sup>. Les proportions des macropores MA et MB représentent respectivement 43.9 % et 54.4 % de la porosité totale, soient des diminutions de 5 et 4 %. Comme les autres carottes, C2c présente une augmentation de presque 46 % de la porosité ouverte par rapport à C2. Elle représente près de 14.1 % de la porosité totale.

Une corrélation entre la valeur du débit et la variation de la porosité ouverte est apparente. Plus le débit est lent et plus la porosité ouverte croît. A l'inverse, plus le débit est lent et plus la porosité fermée diminue.

Un léger décalage des pics d'intrusion vers les pores de diamètres plus importants peut être observé (vers la gauche du graphe).

Le  $R_{P/C}$  des échantillons packstones après l'injection de  $CO_2$  dissous sont en baisse de près de 50 % par rapport au  $R_{P/C}$  de C2 (Fig. 7.17b). Ainsi, il est probable que la dissolution se fasse préférentiellement dans l'embouchure des pores ou dans les pores de petits diamètres. Cependant, cette hypothèse n'est pas en accord avec les observations faites sur les variations des proportions des différents types de porosité avant et après expérience (Fig. 7.17a). Sachant que la proportion des macropores et des mésopores a légèrement diminué et que  $R_{P/C}$  a diminué de moitié, il pourrait ainsi s'agir d'un transport de particule bouchant d'avantage l'accès aux pores de diamètres importants. • Discussion de l'influence du débit sur la modification de la porosité des calcaires grainstones et packstones

Dans le cas des grainstones, plus le débit est faible, moins la perméabilité diminue mais plus la proportion de la macroporosité MA augmente. Ainsi pour des débits de circulation qui diminuent, les résultats de modification de la porosité vont dans le sens contraire de ceux de la modification de la perméabilité. Ces résultats vont à l'encontre de ceux de Shi et al. (2009). Ils montrent dans leurs travaux que lors de l'injection d'une solution acide dans une matrice poreuse calcaire, la solution tend à se déplacer premièrement dans les pores de plus grandes tailles, qui se trouvent généralement dans les régions localement les plus poreuses. En outre pour un débit lent, la dissolution des carbonates doit se faire principalement dans les pores de plus grandes tailles, en l'occurrence les macropores MA. Néanmoins, comme il l'a été mentionné précédemment, Izgec et al. (2007) expliquent que la probabilité que les particules obstruent les pores de grande taille à faible débit, est plus grande qu'à débit élevé. Il pourrait probablement y avoir une compétition entre ces deux processus.

Dans le cas du packstone, aucun lien direct ne semble exister entre la variabilité du débit auquel est soumis un échantillon et les variations de la porosité. La variation des proportions des différents macropores demeure très faible après l'expérience. L'injection de CO<sub>2</sub> dissous n'a pas engendré de discrimination dans la dissolution de structure poreuse des échantillons. En revanche, l'augmentation de la porosité après l'injection de CO<sub>2</sub> dissous est en accord avec la dissolution observée chez plusieurs auteurs tels que Cao et al. (2016), llgen et al. (2016) et Brunet et al. (2013). La diminution de la porosité pourrait être due à une combinaison entre la précipitation de minéraux de calcite et l'obstruction des pores par des particules de calcaire. Cependant, le contact d'une solution acide dissous dans un premier temps les carbonates. Si l'indice de saturation IS est supérieur à 1 alors des phénomènes de précipitations pourront prendre place mais dans un second temps. Selon Kather et al. (2017), la diminution de la porosité peut être également due à la compaction de la structure poreuse sous l'effet de la pression de confinement.

## 7.8.2.3. Influence de la variation du débit d'injection sur le pouvoir tampon des calcaires



Résultats du faciès grainstone

Fig. 7. 17 Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume de solution chargée en  $CO_2$  ayant circulé dans les échantillons de type grainstone.

Le taux de consommation de C1c, C1d et C1e est présenté sur la Figure 7.18. Les taux de consommation sont respectivement de 24.7%, 24% et 28%. Plus le débit est faible et plus le taux de consommation est élevé. L'incertitude des mesures montre que C1d et C1c présentent un taux de consommation relativement similaire. Le pH final (Fig. 7.18) de l'expérience est compris entre 6,5 et 6, 25 quel que soit le débit d'injection. Le pH atteint une valeur supérieure à 7 en début d'expérience. Il s'agit certainement d'un mélange entre la solution d'injection et l'eau ayant servi à la saturation de l'eau durant son conditionnement. Celle-ci a très certainement un pH basique résultant de l'équilibre entre l'eau et les carbonates. La valeur du pH final indique que la réactivité des carbonates pour le faciès grainstone n'est pas dépendante du débit d'injection. Pour un pH initial de 5.6, l'équilibre chimique entre les carbonates et la solution d'injection conduit dans chaque expérience à une solution de pH compris en 6 et 6.5.

Les nombres Pe sont respectivement de 316, 697 et 121 pour C1c, C1d et C1e (Tableau 7.2). Le nombre de Pe est naturellement plus grand pour un débit important. En effet, le transport advectif est prépondérant sur les autres processus de transport. Le nombre de Da est respectivement de 0.105, 0.055 et 0.270 pour C1c, C1d et C1e. Il indique ainsi que plus le débit est important et plus les réactions chimiques sont hétérogènes.

Le produit Pe \* Da indique ainsi que pour un pH initial de 5.6, le transport limite la dissolution des carbonates. Ces résultats sont en accord avec les résultats de pH qui sont relativement les mêmes.



• Résultats du faciès packstone

Fig. 7. 18 Evolution du taux de consommation et du pH en fonction du volume de solution chargée en CO<sub>2</sub> ayant circulée dans les échantillons de type packstone.

Les taux de consommation du  $CO_2$  sont significativement différents les uns des autres avec une valeur respective de 33%, 22% et 16% pour C2a, C2b et C2c. (Fig. 7.19). Aucune corrélation directe entre le taux de consommation et le débit n'est apparente. Les pH finaux sont compris entre 6,7 et 6. (Fig. 7.19). Le taux de consommation du  $CO_2$  le plus élevé (C2a) correspond au pH final le plus faible. Chaque courbe de pH présente un épisode d'accroissement du pH jusqu'à une valeur maximale puis une décroissance jusqu'à ce qu'elle dessine un palier final. Les nombres de Pe sont respectivement de 21, 12 et 65 pour C2a, C2b et C2c. De même, les nombres Da sont de 0.084, 0.277, 0.056 (Tableau 7.2). Les échantillons packstones ne font pas apparaître de corrélation directe entre la variation du débit d'injection et les nombres Pe et Da. Les valeurs des nombres de Da pourrait laisser croire que C2b est le système le plus réactif et donc celui présenterait le taux de consommation le plus élevé. Ceci n'est pas vérifié. Ils pourraient mettre en évidence qu'un autre facteur jouerait un rôle plus important dans la consommation du CO<sub>2</sub> et dans la réactivité des carbonates.

## • Discussion de l'influence du débit sur le pouvoir tampon des calcaires grainstones et packstones

Dans le cas des grainstones, les résultats montrent de légères modifications du pouvoir tampon en fonction du débit. La capacité tampon de la roche est d'autant plus forte que le débit est faible. Cependant, les différences entre les taux de consommations finaux demeurent très faibles. Garcia-Rios et al. (2015) montrent en effet que la dissolution des carbonates est facilitée par un temps de contact important entre le substrat et la solution aqueuse. Ces hypothèses sont en accord avec les nombres de Pe et Da qui soutiennent un ensemble de réactions hétérogènes au sein de la carotte.

Le débit a en revanche une influence significative sur la consommation du  $CO_2$  dissous dans les échantillons packstones. Cependant, le fait qu'aucune relation ne puisse être établie entre le débit et le pouvoir tampon ou même les nombres de Da et Pe montrent qu'un autre facteur est rentré en jeu dans la dissolution des carbonates.

L'hypothèse la plus probable pouvant expliquer les variations de taux de consommation est probablement l'hétérogénéité du milieu. Ainsi, Kalia et Balakotaiah (2009) montrent à l'aide de modèle numérique, que l'hétérogénéité d'un milieu poreux induit une dynamique dissolution des carbonates hétérogène. De même ils montrent que la dissolution des carbonates est non seulement dépendante de la répartition des pores mais aussi de l'axe entre le pore (ou la micro fracture) et le sens de l'écoulement.

Une seconde hypothèse expliquerait que la perméabilité et la porosité initiales des échantillons induisent des schémas de dissolution différents. Kalia et Balakotaiah (2009) expliquent dans leur modèle que si la porosité initiale de la roche est importante et que l'injection de solution acide se fait à haut débit, le milieu requiert une quantité d'acide plus élevé pour obtenir la même dissolution que pour un débit plus lent. La compétition entre les réactions chimiques et le transport qui se produit au sein de la carotte influe sur le type de dissolution (dissolution hétérogène ou homogène, dissolution localisée) (Noiriel et al., 2017).

Il est important de noter que les échantillons packstones présentent une composante micritique en quantité plus importante que les ciments sparitiques des faciès grainstones. Lors de l'expérience, les débits élevés seraient susceptibles de transporter des particules de calcite et ainsi fausser les valeurs de dissolution de la calcite. Cette dernière hypothèse est toutefois peu probable dans la mesure où les échantillons sont filtrés.

## 7.8.3. Conclusion générale sur l'ensemble des expériences de quantification du pouvoir tampon en fonction du débit de circulation de la phase aqueuse chargée en CO2

Deux faciès ont été utilisés pour mener une étude sur la quantification de l'influence du débit de circulation de l'eau sur le pouvoir tampon des calcaires de Saint-Emilion. Trois débits différents ont été utilisés à un pH de 5.6 dans des carottes de faciès grainstone et packstone. La réponse des systèmes carbonatés est directement reliée à leurs caractéristiques pétrophysiques. Les résultats montrent que la capacité tampon des faciès grainstones est d'autant plus importante que la solution d'injection circule à un débit faible dans la carotte. Au contraire dans le faciès packstone, aucune relation ne peut être établie entre le pouvoir tampon et le débit traversant les carottes.

La dissolution des calcaires grainstones provoque une diminution de la perméabilité de la roche qui est due en partie à l'obstruction des pores par des particules de calcaire décrochées de la phase solide de l'échantillon en raison de la dissolution. La modification de la perméabilité au sein des calcaires packstones est indépendante du débit de circulation de la solution chargée en  $CO_2$ .

Par ailleurs, la modification de la porosité est également différente selon le faciès considéré. Dans le cas des packstones, la dissolution est hétérogène et ne suit aucun schéma précis. La perméabilité, la porosité d'origine et le débit de circulation sont directement impliqués dans les réactions conduisant à la modification des caractéristiques pétrophysiques du réseau poreux.

Tout comme l'influence du pH de la solution d'injection, la réactivité des carbonates par rapport à l'interaction  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> est très dépendante de la porosité et la perméabilité initiale de l'échantillon. Le débit et les caractéristiques pétrophysiques influent directement sur le temps de contact entre le substrat et la solution d'injection. Ce temps de contact va à son tour conditionner les modifications de perméabilité et de porosité.

Il est nécessaire de réaliser des expériences supplémentaires, dans les mêmes conditions d'injections décrites en début de chapitre, afin de statistiquement s'abstenir des effets de l'hétérogénéité sur la modification des caractéristiques des calcaires. Ces expériences supplémentaires permettraient également d'atteindre une bonne répétabilité des résultats.

# 7.9. Validation des expériences de quantification du pouvoir tampon par un modèle de transport réactif par advection dans les carbonates à l'aide du logiciel PhreeqC

Si l'approche expérimentale permet de vérifier des hypothèses et d'analyser l'origine des résultats obtenus, elle possède des limites. Il est difficile voire impossible de déterminer avec précision la prédominance des processus et mécanismes du transport réactif. L'approche théorique par modélisation à l'aide de logiciel de calcul géochimique apparaît comme un outil efficace afin de non seulement valider les résultats expérimentaux, mais aussi de mettre en évidence les processus qui prédominent dans les expériences. Il est donc important de concevoir des modèles numériques afin de valider les résultats. L'approche par modélisation permet également d'extrapoler les résultats afin de prévoir ou de transposer des phénomènes observés en laboratoire à une échelle plus grande.

Ainsi, afin de valider les résultats provenant de l'influence des propriétés d'injection du CO<sub>2</sub> sur les caractéristiques pétrophysiques et géochimiques de la zone vadose, une approche par modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel de calcul géochimique PhreeqC en 1D.

L'objectif des simulations numériques qui ont été menées est de déterminer le pouvoir tampon de la phase carbonatée, et plus particulièrement en étudiant l'influence du pH et du débit d'injection sur la dissolution des carbonates.

A partir des mesures réalisées préalablement, la démarche consiste à approximer au mieux les paramètres qui permettent de rendre compte de ces mesures. On parle ainsi de modélisation inverse. Globalement, la résolution mathématique est rendue difficile par le fait que les problèmes inverses sont en général des problèmes mal posés, c'est-à-dire que les seules observations expérimentales ne suffisent pas à déterminer parfaitement tous les paramètres du modèle. La modélisation peut également s'approcher des observations en s'écartant des paramètres réels. Il est donc nécessaire d'ajouter des contraintes qui permettent de réduire l'espace des possibilités de façon à aboutir à une modélisation pertinente. Ces contraintes seront expliquées dans les paragraphes suivants.

Le jeu de donnée sur lequel repose la modélisation se compose des résultats de dissolution de gaz dans l'eau, des valeurs de pH et de concentration initiale en CO<sub>2</sub> dissous, du taux de consommation, de la température et de la pression mesurée pendant les expériences. L'objectif des simulations qui ont été menées est de déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> dissous qui réagit avec la phase carbonatée. Il s'agit de simuler numériquement les injections expérimentales réalisées en laboratoire et de comparer les résultats expérimentaux aux résultats numériques.

## 7.9.1. Modélisation du transport par advection

La zone d'étude est assimilée à un réacteur fermé car aucun échange de matière n'est réalisé avec l'extérieur.

Les conditions suivantes ont été définies pour le système réactif :

- La phase solide du système consiste en une cellule de 6 cm de longueur contenant 10 mol de calcite pure saturée à 100% en eau
- Le système n'est pas en équilibre avec l'atmosphère.
- PhreeqC ne considère aucun contact entre l'atmosphère et les réactants. De manière plus précise les équilibres chimiques sont considérés comme des *batch reactions.* Le logiciel met virtuellement en contact les réactants dans un bécher rempli d'eau pure (de l'anglais batch) sans qu'il y ait d'échanges avec des espèces naturellement présentes dans l'atmosphère.
- La phase aqueuse consiste en une quantité connue de CO<sub>2</sub> dissous dans de l'eau pure (Parkhurst et Appelo, 2013). Par ailleurs, il faut noter que PhreeqC ne prend pas en compte l'architecture de la phase solide.

PhreeqC simule le transport des espèces chimiques selon un pas de temps choisis. A chaque pas de temps du transport, le logiciel calcule les équilibres chimiques entre les différentes espèces qui sont présentes dans le système dans toutes les phases (gaz, solide et aqueuse) dans chaque centimètre de la cellule. Seuls les équilibres thermodynamiques sont pris en compte pour déterminer les paramètres contrôlant la dissolution du  $CO_2$  et de la calcite. Les conditions de température et de pression sont les mêmes que dans le laboratoire (T = 13° C et P= 1 atm).

## 7.9.2. Résolution analytique

Les capacités du transport advectif-dispersif de PhreeqC sont dérivées de l'équation 1D formulées par Appelo et Postma (1993) :

$$v_{\rm D} = -k \, \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x} \qquad (7.11)$$

où,  $v_d$  est la vitesse de Darcy (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>), k est la conductivité hydraulique (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) et dh/dx le gradient hydraulique.

La modélisation du transport de la concentration d'une espèce s'écrit donc :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = -v\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$
 (7.12)

La colonne 1D est définie par une série de cellules de même longueur et de même porosité. Le pas de temps est donc défini comme le temps nécessaire à la phase aqueuse pour traverser une cellule entière. Le débit de l'eau est déterminé en divisant la longueur de la cellule par le pas de temps. La dérivée spatiale provenant de dh/dx peut être évaluée en pondérant les concentrations des cellules voisines (Appelo et Postma, 1999) :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\left[(1-\alpha)c_x + \alpha c_{x-1}\right] - \left[(1-\alpha)c_{x-1} + \alpha c_x\right]}{\Delta x} \quad (7.13)$$

où,  $\alpha$  est le facteur spatial de pondération,  $c_x$  la concentration de l'espèce considérée dans la cellule x et  $c_{x-1}$  sa concentration dans la cellule x-1.

Ainsi, à chaque pas de temps, un mouvement advectif est simulé en déplaçant la solution de la cellule 3 en cellule 2, de la cellule 2 à la cellule 1, etc. Après chaque déplacement advectif, les réactions cinétiques et les équilibres thermodynamiques sont calculés dans chaque cellule.

## 7.9.3. Modélisation de la variation du pH sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens

On rappelle que le pouvoir tampon de la phase carbonatée correspond au taux de consommation de  $CO_2$  (%)par la phase solide. Cette consommation dans le cadre de nos expériences est réalisée par dissolution des carbonates par l'eau enrichie en  $CO_2$  dissous.

#### 7.9.3.1. Résultats du faciès grainstone

La comparaison des taux de consommation modélisés et expérimentales sont présentés par la Figure 7.20 pour le faciès grainstone.

Le taux de consommation expérimental de C1a (Fig. 7. 20a) correspond à ce que le modèle prévoit avec une valeur approximative de 32 % de  $CO_2$  consommés par la phase carbonatée. L'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement dans l'expérience que dans le modèle (1 000 et 3 000 secondes respectivement après le début de l'expérience). Ce décalage est en partie expliqué par l'hétérogénéité du système. Les grainstones sont très perméables et facilitent la circulation des fluides au travers de la carotte. La perméabilité est l'un des facteurs pétrophysiques que PHREEQC n'intègre pas dans ses calculs.

Le taux de consommation expérimental de C1f (Fig. 7. 20b) est supérieur au modèle avec respectivement 30 % et 20 %. L'état d'équilibre est atteint dans les deux cas à environ 2 000 s.

Le taux de consommation de C1g tend vers 30 % dans le modèle et l'expérience (Fig. 20c). L'équilibre est atteint environ 2 500 s après le début d'injection dans le modèle et dans l'expérience.


Fig.7.19 Comparaison entre les courbes d'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps établi par PhreeqC et les résultats expérimentaux pour les échantillons de faciès grainstone, (a) pour l'échantillon C1a; (b) pour l'échantillon C1f; (c) pour l'échantillon C1g. La courbe en trait plein représente l'évolution du pouvoir tampon mesuré expérimentalement. La courbe en pointillé représente la modélisation effectuée par PhreeqC.



Fig. 7. 20 Modélisation inverse de l'évolution du pH dans les échantillons grainstones C1a, C1f et C1g. Les courbes en trait plein représentent les relevés expérimentaux. Les courbes en pointillés représentent la modélisation du pH par PhreeqC qui sont sensiblement identiques pour les trois échantillons.

La comparaison entre l'évolution de pH modélisé et expérimental est présenté dans la Figure 7. 21.

Dans le modèle, quel que soit le pH initial, le pH final tend toujours vers une valeur comprise entre 6.3 et 6.4. Ces légères variations sont dues aux différences de pH initiaux qui sont reliées directement à la quantité de  $CO_2$  dissous sous la forme de  $H_2CO_3^*$ . La dissolution de la calcite induit ainsi un équilibre avec le reste des espèces chimiques et conduit à un pH de 6.3. Ces résultats sont retrouvés dans les cas de C1a et C1f donc pour des pH initiaux respectifs de 3.7 et 5.6. En revanche, dans le cas de C1g de pH initial de 4.7, le pH à la sortie de la carotte tend vers des valeurs plus basiques. Il est probable que le pH-mètre ait été mal calibré.

La Figure 7.22 présente l'évolution du pH et de la dissolution de la calcite dans la carotte modélisée par PhreeqC. Le profil est établi pour un pas de temps défini  $(t_n)$ . Le modèle prévoit que l'équilibre au sein de la carotte entière s'établisse progressivement dans le sens de circulation de la solution enrichie en CO<sub>2</sub> dissous (Fig. 7. 22a). Le pH de t<sub>0</sub> correspond à l'eau déjà présente dans la carotte qui est en équilibre avec la phase carbonatée.

Au fur et à mesure de l'injection, le pH de chaque cellule modélisée de la carotte tend vers la valeur du pH final, résultat de l'équilibre entre la phase carbonatée et la solution d'injection au pH défini. Le modèle montre que la dissolution de la calcite se réalise progressivement cellule par cellule dans la carotte. Ce schéma de fonctionnement est logique puisque le pH dépend de l'équilibre chimique des carbonates avec la solution de  $CO_2$  dissous injectée. La dissolution tend à se stabiliser dans le temps avec un taux de dissolution maximal en fin d'expérience de 0,012 mol/L de Ca<sup>2+</sup> soit environ 0,5 g/L de calcite dissous (Fig. 7. 22b).



Fig. 7. 21 Modélisation du pH et de la concentration en  $Ca^{2+}$  dans chaque cm de la carotte grainstone. Les courbes sont tracées pour 8 pas de temps successifs. Le pas de temps correspond à 250s. to représente l'équilibre initial d'une eau pure avec la calcite. (a) Modélisation de l'évolution du pH le long de la carotte pour des échantillons grainstones. (b) Modélisation de l'évolution de la concentration en  $[Ca^{2+}]$  dissous dans la phase aqueuse de la carotte pour différents temps de l'expérience.

#### 7.9.3.2. Résultats du faciès packstone



Fig. 7. 22 Comparaison entre les courbes d'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps établi par PhreeqC et les résultats expérimentaux pour les échantillons de faciès packstone. (a) pour l'échantillon C2b. (b) pour l'échantillon C2f. La courbe en trait plein représente l'évolution du pouvoir tampon mesuré expérimentalement. La courbe en pointillés représente la modélisation effectuée par PhreeqC.

Les résultats des taux de consommation modélisés des échantillons packstones sont présentés en Figure 7.23.

Dans les deux expériences, les résultats révèlent une différence significative entre la simulation numérique et l'expérience. Pour C2b, la simulation numérique prévoit un taux de consommation de 30% contre à peine 20% expérimentalement. De même pour C2f, le modèle prévoit un taux de consommation approximatif de 30% tandis que l'expérience en laboratoire a montré un taux de consommation d'environ 42%.

La Figure 7.24 présente une comparaison entre l'évolution du pH à la sortie de la carotte simulée par PhreeqC et mesurée expérimentalement.

Quel que soit le pH initial, la simulation numérique indique que le pH à la sortie de la carotte tend toujours vers une valeur approximative de 6,4. Les résultats expérimentaux tendent vers une asymptote d'environ 6.7 pour C2b et légèrement inférieure à 6.4 pour C2f. L'équilibre géochimique entre la phase aqueuse et la phase solide est atteint dans le modèle environ 2 000 s après le début de l'injection tandis qu'il est atteint au bout de 1 000 s pour C2b et 1 800 s pour C2f.



Fig. 7. 23 Modélisation inverse de l'évolution du pH dans les échantillons packstones C2b et C2f. Les courbes en trait plein représentent les relevés expérimentaux. Les courbes en pointillés représentent la modélisation du pH par PhreeqC qui sont sensiblement identiques pour les trois échantillons.

7. Caractérisation et quantification du pouvoir tampon de la zone vadose carbonatée : approche expérimentale à l'échelle de la carotte en laboratoire



Fig. 7. 24 Modélisation du pH et de la concentration en Ca<sup>2+</sup> dans chaque cellule centimétrique de la carotte packstone. Les courbes sont tracées pour 8 pas de temps successifs. Le pas de temps correspond à 250s. to représente l'équilibre initial d'une eau pure avec la calcite. (a) Modélisation de l'évolution du pH le long de la carotte pour des échantillons grainstones. (b) Modélisation de l'évolution de la concentration en [Ca<sup>2+</sup>] dissous dans la phase aqueuse de la carotte pour différents temps de l'expérience.

Les Figures 7.25a et 7.25b présentent l'établissement de l'équilibre chimique au sein de la carotte modélisé par PhreeqC. Au début de la simulation (temps  $t_0$ ), la calcite est en équilibre avec de l'eau pure d'où le pH basique de 10.3 à l'équilibre. La réaction de

dissolution qui s'effectue dans chacune des cellules de la carotte a pour conséquences la stabilisation du pH au environ 6.3. Ceci est le résultat des échanges protoniques entre la phase carbonatée et le  $CO_2$  dissous. La dissolution de la calcite se propage progressivement dans la carotte à mesure que la solution acide de  $CO_2$  atteint les différentes cellules de la carotte.

7.9.4. Comparaison entre les résultats expérimentaux et modélisés – Validation des expériences sur l'influence du pH sur la modification du pouvoir tampon des calcaires stampiens

La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés permet de mettre en évidence la prédominance de certains processus sur d'autres.

Tout d'abord, il est important de rappeler que les hétérogénéités du milieu poreux n'ont pu être intégrées dans les calculs du modèle. Ainsi, la faible différence entre les résultats de la modélisation inverse et les résultats issus des expériences sur les grainstones C1a et C1g montrent que les facteurs pétrophysiques (porosité, perméabilité) ont eu très peu d'influence sur la consommation de  $CO_2$  dans ces carottes. Puisque la perméabilité et la porosité n'ont pu être prises en compte dans les calculs de PhreeqC, il est vraisemblable que la dissolution des carbonates et les équilibres chimiques qu'elle induit soient responsables du taux de consommation de 30%.

En revanche, la disparité entre les taux de consommation expérimentaux et modélisés en C1f montre une influence plus importante de la perméabilité.

De même, les différences entre la simulation numérique et la simulation expérimentale dans les échantillons de type packstone font apparaître clairement une influence d'un facteur pétrophysique favorisant la consommation du  $CO_2$  dans les échantillons de type packstones.

Les caractéristiques pétrophysiques pourraient faciliter le contact entre le fluide et la phase carbonatée et ainsi favoriser la dissolution de la calcite (Chang et al., 2014).

Harrison et al. (2015) montrent dans leurs études que les hétérogénéités à petite échelle dans le milieu poreux conduisent à la création de chemins préférentiels qui ont un effet direct sur la réactivité des carbonates avec l'eau enrichie en CO<sub>2</sub>. En effet, la dissolution et la précipitation peuvent avoir des conséquences positives comme négatives qui vont améliorer ou réduire la réactivité du milieu.

Ce processus est connu sous le nom de « reactive-infiltration instability » (Kalia and Balakotaiah, 2007). Bien que propre à la dissolution des carbonates, il n'a pu être intégré dans le modèle d'où les différences de taux de consommation pour chacun des faciès.

Les similarités des résultats expérimentaux et modélisés permettent via PhreeqC de valider globalement les expériences sur l'influence du pH sur les calcaires stampiens. Les différences de résultats montrent que l'utilisation d'un modèle de transport réactif plus élaboré, qui permet d'intégrer notamment les aspects pétrophysiques des carbonates, apporteraient des éléments de comparaison plus pertinents.

## 7.9.5. Modélisation de l'influence du débit sur le pouvoir tampon des calcaires stampiens 7.9.5.1. Résultats du faciès grainstone

La modélisation de l'influence du débit sur la modification du pouvoir tampon des calcaires grainstones est présentée en Figure 7.26.

Dans tous les cas, la modélisation montre toujours un taux de consommation maximal de 21%. La consommation de  $CO_2$  est toujours plus importante dans les résultats expérimentaux que par la modélisation inverse.

L'expérience menée sur C1d, dont le débit de circulation est de 8 ml.min<sup>-1</sup>, se rapproche le plus des résultats de la simulation numérique avec un taux de consommation qui tend vers 21%.

Quant à C1c et C1e (4 et 1.6 ml.min<sup>-1</sup> respectivement), ils présentent respectivement des taux de consommation de 25 et 35%.

PhreeqC considère que les réactions sont instantanées et ne prend pas en compte les caractéristiques pétrophysiques du milieu. Quel que soit le débit choisit, PhreeqC considère que la durée de contact entre le substrat et la solution n'influe pas sur l'avancement des réactions chimiques dans notre simulation numérique. Ainsi sous PhreeqC, le taux de consommation ne peut varier qu'à cause du pH initial qui influe sur la quantité de  $CO_2$  réactif dissous dans l'eau (forme  $H_2CO_3$  ou  $HCO_3$ -). Or, les différentes expériences ont montré que le temps de contact entre le substrat et la solution d'injection pouvait avoir une influence sur la dissolution et donc sur le pouvoir tampon.



Fig. 7. 25 Comparaison entre les courbes d'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps établi par PhreeqC et les résultats expérimentaux pour les échantillons de faciès grainstone. (a) pour l'échantillon C1c. (b) pour l'échantillon C1d. (d) pour l'échantillon C1e. La courbe en trait plein représente l'évolution du pouvoir tampon mesuré expérimentalement. La courbe en pointillés représente la modélisation effectuée par PhreeqC.

#### 7.9.5.2. Résultats du faciès packstone

La modélisation de l'influence du débit sur le pouvoir tampon des calcaires packstones est présentée dans la Figure 7.27. Pour toutes les simulations numériques, le taux de consommation des échantillons packstones tend vers une valeur maximale de 21% Il est à noter que l'établissement de l'équilibre de dissolution de la calcite change selon le débit de circulation parce que PhreeqC considère les réactions de dissolution comme instantanée.

L'expérience C2b pour laquelle le débit de circulation est le plus faible (1.6 ml.min<sup>-1</sup>) se rapproche le plus de la modélisation numérique. En revanche, C2a (4 ml.min<sup>-1</sup>) et C2c (8 ml.min<sup>-1</sup>) ont respectivement un taux de 33 et 16%. Ceci pourrait être majoritairement dû à l'hétérogénéité du milieu et des processus autres que l'advection du fluide que PhreeqC ne prendrait pas en compte dans ses calculs (transport de matière particulaire, précipitation, etc.).



Fig. 7. 26 (a) Modélisation de l'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps pour l'échantillon C2a. (b) Modélisation de l'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps pour l'échantillon C2b. (c) Modélisation de l'évolution du pouvoir tampon en fonction du temps pour l'échantillon C2c. La courbe en trait plein représente l'évolution du pouvoir tampon mesuré expérimentalement. La courbe en pointillés représente la modélisation effectuée par PhreeqC.

7.9.6. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés – Validation des expériences sur l'influence du débit sur la modification du pouvoir tampon des calcaires stampiens

Les résultats présentés d'une part par la modélisation inverse, d'autre part par les expériences sont globalement semblables pour les échantillons de type grainstone.

En revanche pour les packstones, la modélisation de l'influence du débit sur les variations su pouvoir tampon met clairement en évidence que la dissolution des carbonates n'est pas seulement dépendante que des équilibres chimiques. La valeur du débit de circulation modifie le temps de contact entre la phase aqueuse et le substrat. PhreeqC ne peut prendre en compte rigoureusement ce temps de contact et considère à l'issu de chaque pas de temps que les réactions sont instantanées.

Garcia-Rios et al. (2015) ont montré l'importance de la surface spécifique de réaction dans les expériences d'injection dans les carottes. Ils montrent également dans leurs études que le transport réactif induit plusieurs schémas de dissolution (homogène vs hétérogène, localisé...). Ce phénomène peut favoriser ou non l'accès à certains minéraux qui peuvent réagir avec la solution d'injection.

En conséquence, les différences de taux de consommation obtenues à partir de la dissolution peuvent être dues à des changements de la surface réactive.

Le modèle PhreeqC a également été réalisé en théorisant que seule la dissolution de matière pouvait attaquer la phase carbonatée. Or, en fonction du débit soumis au milieu, il peut y avoir un transport de matière résultant du décrochement de petites particules de la phase carbonatée dans le réseau poreux. Le modèle ne prend pas en compte le caractère particulaire des échantillons de type packstone.

Il est important de rappeler que le faciès packstone est caractérisé par des grains joints liés les uns aux autres par de la boue micritique. Ils sont constitués une composante de boue carbonatée microcristalline qui possède une surface spécifique importante et donc une réactivité supérieure aux échantillons de grainstone.

L'une des plus grandes limites de ce modèle repose sur le fait qu'il suppose que les cinétiques des réactions chimiques suivent le mode de calcul de Plummer et al. (1978). Celui-ci est basé sur les équations de Plummer, qui ont tendance à surévaluer la vitesse des réactions chimiques dans certains cas. Ils postulent que les réactions telles que la dissolution du  $CO_2$  dans l'eau ou la dissolution de la calcite, sont quasi instantanées quand selon d'autres travaux elles requièrent quelques minutes pour établir l'équilibre chimique (Stumm et Morgan, 1981). De même, bien que les analyses aux rayons X de Cohen (2013) ont montré que les calcaires stampiens était composés à 98 % (± 2%), les analyses chimiques ont mis en évidence la présence à l'état de trace d'autres cations tels que le magnésium et le sodium.

Les modèles de Hamrouni et Dhabbi (2003) montrent que la présence d'ions secondaires modifie les équilibres et les cinétiques chimiques. La présence d'autres espèces ioniques influe ainsi sur la vitesse de dissolution du  $CO_2$  dans l'eau, réactivité qui est ignorée dans le modèle PhreeqC.

Les différences entre les résultats expérimentaux et numériques reposent principalement sur les hétérogénéités du milieu poreux. Elles reposent aussi sur les modifications pétrophysiques qui ont lieu au cours de l'expérience et qui modifient la géométrie du milieu.

En dépit des limites observées du modèle, il parvient convenablement à estimer la consommation de  $CO_2$  dans le cas extrême d'une zone vadose saturée en eau. Cette modélisation numérique est surtout efficace dans le cas d'un faciès grainstone. Elle est néanmoins sous-estimée dans le cas des packstones, car ceux-ci sont très soumis aux hétérogénéités à petite échelle.

### 7.10. Conclusion sur la quantification du pouvoir tampon des calcaires stampiens

La capacité de rétention de la zone vadose a été étudiée à la fois à l'aide d'expériences en laboratoire et à l'aide de simulations numériques.

Les études ont été conduites sur deux types de faciès complètement différents : le grainstone de grande perméabilité et porosité moyenne ; le packstone de faible perméabilité et de porosité importante.

Les différents résultats montrent que la consommation de  $CO_2$  dépend tout d'abord du faciès dans lequel le  $CO_2$  va circuler.

Dans un faciès de type grainstone, la valeur du pH créé par la dissolution du  $CO_2$  dans la phase aqueuse aura peu d'influence sur sa consommation par dissolution de la phase carbonatée. En revanche dans un faciès de type packstone, la valeur du pH de départ aura une influence importante sur la dissolution de la calcite et déterminera l'intensité de la consommation du  $CO_2$ .

Dans le cas du packstone, l'atténuation de la fuite de  $CO_2$  dans ce contexte peut atteindre 40% contre 30% dans le faciès grainstone.

Par ailleurs, dans les deux cas, la géométrie du milieu poreux sera influencée de manière significative par le passage de CO<sub>2</sub> dissous.

Le manque de corrélation entre la variation du débit ou du pH avec les modifications pétrophysiques montre que la dissolution des carbonates ne se réalise pas de la même manière. La dissolution peut être localisée, hétérogène ou encore homogène dans le milieu poreux. Toutefois, pour des pH relativement faibles, une dissolution importante est observée au niveau des macropores MB. Les macropores MB sous l'effet de la dissolution deviennent des macropores MA.

Le débit de circulation du fluide n'a que peu d'influence sur la géométrie des faciès packstones avec très peu de variation de la porosité. En revanche, les échantillons de type grainstone voient leur géométrie plus affectée. La dissolution de la calcite est plus importante pour un débit plus faible dans les grainstones. Tandis que dans les packstones, elle varie sans qu'une règle particulière ne ressorte. Cette expérience montre en outre que ce n'est pas la dissolution de la calcite qui influence la géométrie du milieu poreux, mais les hétérogénéités du milieu carbonaté qui conditionneront la consommation de CO<sub>2</sub> dissous. La vitesse de circulation des fluides induit un contact préférentiel avec une certaine catégorie de pores (macropores MA ou MB selon la vitesse du fluide) de surface spécifique différente et qui offre une réactivité différente.

Les résultats de ces expériences comparés à ceux obtenus par les simulations numériques montrent que les caractéristiques pétrophysiques du milieu influent à petite échelle sur la dissolution des carbonates. De même, les données numériques montrent que la durée des expériences devrait être considérablement augmentée pour observer des changements pétrophysiques à plus grande échelle. En effet, le modèle surestime la réactivité de dissolution des carbonates. Les processus réels sont beaucoup plus complexes. Le passage de  $CO_2$  dissous induit des changements à une échelle nanométrique qui ont une rétroinfluence sur la circulation et la consommation de  $CO_2$ .

### Chapitre 8

### Conclusion

Cette étude a porté sur la caractérisation, la quantification et la modélisation des transferts et des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> dans la zone vadose carbonatée en contexte de fuite géologique de  $CO_2$ . L'intérêt de ce travail réside dans le fait qu'il se situe dans la continuité d'une série de travaux réalisés sur le site pilote de Saint-Emilion. La thèse avait pour objectif de caractériser des fuites de  $CO_2$  réalisée avec différentes conditions d'injection en contexte de puits de forage, et de caractériser les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> à l'échelle de la carotte. L'ensemble de cette étude a conduit à l'utilisation et à la finalisation d'un outil de monitoring, en continue et autonome, capable de caractériser la phase gazeuse de la zone vadose en temps réel. Le site pilote de Saint-Emilion a permis d'aborder ces thématiques de façon expérimentale dans le cadre d'un milieu naturel. Le travail de terrain a été complété par des expériences en milieu contrôlé en laboratoire à l'échelle de la carotte.

#### 8.1. Grands résultats obtenus par l'étude

Deux expériences de simulation de fuites diffuses en contexte de forage lors du stockage géologique de  $CO_2$  ont été menées afin de caractériser et modéliser les processus de transfert et d'interaction d'un milieu carbonaté non saturé et en condition de subsurface. Ces expériences ont permis de fournir des éléments de réponses quant à la problématique scientifique dont cette partie récapitule les points forts et les limites. A l'issue de ces expériences, une comparaison de l'influence des types de fuite sur la réponse de la zone non saturée a été réalisée (en utilisant également les résultats d'une expérience de fuite en condition brutale menée en 2014).

### • Résultats de la simulation de fuite diffuse

La simulation de fuite diffuse dans la ZNS carbonatée a permis de caractériser l'extension des panaches de  $CO_2$  et de gaz rares. L'expérience a montré la nécessité d'utiliser des gaz traceurs de type gaz noble associés au  $CO_2$ . En effet, dans le cas d'une fuite diffuse, l'hélium a servi de précurseur temporel à l'arrivée en surface du panache de  $CO_2$ . Tandis que le krypton a servi de précurseur spatial en prévenant de l'étendue de la fuite sur le site pilote.

En raison de leur caractéristique chimique inerte, les gaz nobles ne sont retardés que par leur capacité à se dissoudre dans l'eau présente dans la porosité matricielle de la roche et par les propriétés pétro-physiques du milieu poreux à travers lequel ils migrent. Ils ont donc permis de donner des informations sur la distance de la source à l'origine de la fuite. Par ailleurs, le  $CO_2$  n'étant pas inerte, sa migration va être retardée à cause des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>.

Dans le cas d'une migration par diffusion, la masse moléculaire et l'encombrement sphérique des espèces gazeuses sont les principales causes de la différence de vitesse de diffusion qui existent entre elles. Ces différences de vitesse de migration induisent des temps d'arrivée différents en surface. Lorsque cet ordre d'arrivée en surface n'est pas respecté, cela implique l'existence d'un autre mécanisme qui va jouer un rôle important dans la migration de l'espèce. La nature de ce mécanisme peut-être aussi bien lié au transport qu'à un processus réactif. Un schéma conceptuel des temps d'arrivée relatifs des différents gaz au niveau d'une sonde installée en proche surface en zone non saturée carbonatée est proposé pour trois types de fuite (Figure 8.1). Ainsi, le type de fuite conditionne grandement le fonctionnement du milieu.

Des lois mathématiques telles que les régressions exponentielles ont permis de mettre en évidence les espèces qui migreraient par transport diffusif. Les espèces ne respectant pas de lois mathématiques montreraient que d'autres mécanismes réactionnels ou de transport rentrent en jeu durant la fuite.

Par ailleurs, les rapports  $CO_2/Kr$  et  $CO_2/He$  mettent en évidence dans quelles sondes les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> ont été fortes. Ils ont également permis de discriminer les sondes qui ont été atteintes ou non par le panache de  $CO_2$  injecté.

Enfin, la réalisation de mesures isotopiques permet de contribuer à la compréhension de l'interaction  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>. Ainsi, l'utilisation du rapport isotopique de l'hélium <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He permet de mettre en évidence la présence locale de phase aqueuse susceptible de dissoudre le panache de CO<sub>2</sub>. De même, la mesure du  $\delta^{13}$ C permet de vérifier l'origine du CO<sub>2</sub>. Cela permet de savoir s'il provient d'une production naturelle biogénétique ou du gaz injecté. Dans toutes les expériences, les droites de mélange entre les valeurs du CO<sub>2</sub> injecté et les valeurs du CO<sub>2</sub> naturel de la ZNS, ont permis de mettre en évidence la dynamique de mélange qui s'opère entre les gaz en proche surface.

### • Résultats de la simulation de fuite ultra diffuse

La simulation de fuite ultra diffuse dans la ZNS a également permis de caractériser l'étendue du panache du  $CO_2$  et des traceurs associés. Dans ce cas d'étude, l'hélium et le krypton ont encore été des précurseurs temporels de l'arrivée du  $CO_2$  en raison de leur masse moléculaire. La caractérisation de l'étendue du panache par le krypton a été moins intense que dans la fuite diffuse même si les modélisations numériques estiment que le panache de krypton s'étend au-delà de notre zone d'étude.

Le krypton et l'hélium ne sont pas des traceurs adaptés pour suivre le méthane dans la ZNS. En effet, le méthane possède une vitesse de diffusion équivalente à celle de l'hélium. Dans le cas d'une fuite ultra diffuse de CO<sub>2</sub> associé avec quelques pourcents de méthane, celui-ci joue le rôle d'un précurseur temporel adéquat de l'arrivée du dioxyde de carbone au même titre que l'hélium.

Dans le cas de la fuite ultra diffuse, une quantité non négligeable de gaz migre en profondeur. Ces résultats suggèrent qu'une caractérisation du panache de gaz soit faite en deçà du point d'injection lors des futures études de fuites. Les régressions exponentielles ont également mis en évidence que la majorité du gaz a migré par diffusion au travers de la zone vadose. Néanmoins, elles ont montré que l'arrivée du gaz au voisinage de certaines sondes n'était pas entièrement conduite par la diffusion moléculaire.

Les ratios  $CO_2/Kr$ ,  $CO_2/He$  et  $CH_4/He$  ont permis de mettre en évidence deux groupes différents de sondes : les sondes au-dessus de la couche K et celles qui sont au-dessous. Le premier groupe composé des sondes CC, CS et CK2 ont permis de mettre en évidence des phénomènes de dissolution du  $CO_2$  dans la phase aqueuse au voisinage de ces sondes. A l'inverse, les sondes CK3, CK4 et CK (deuxième groupe) ont mis évidence qu'un autre mécanisme de transport que la diffusion avait lieu au début de l'injection.

Les mesures isotopiques du krypton n'ont donné aucun résultat permettant de quantifier les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>. Néanmoins, elles ont montré la présence de mécanismes de transport tels que les effets de la gravité ou les flux verticaux qui rejoignent les observations des ratios citées précédemment. L'expérience de fuite ultra diffuse a montré la nécessité d'utiliser d'autres outils isotopiques capables de quantifier précisément les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> lors d'une fuite de  $CO_2$ .



Fig. 8. 1 Schéma conceptuel des temps d'arrivée relatifs des gaz rares traceurs (He, Kr), du  $CH_4$  et du  $CO_2$  au niveau d'une sonde mise en place dans le cadre d'un plan de surveillance dans la ZNS carbonatée.

### • Comparaison de la réponse de la ZNS à différents types de fuite : brutale, diffuse et ultra diffuse

L'étude de différents types de fuite dans la ZNS a montré que les conditions d'injection ont un lien direct avec les mécanismes de transport qui vont avoir lieu à la suite de l'injection. Ainsi, plus la pression d'injection est importante et plus la proportion de gaz migrant par un flux advectif est importante. De même, une pression d'injection importante augmente la probabilité que le gaz migre par un chemin préférentiel. Dans les cas de fuite diffuse et brutale, il y a eu la présence à la fois de migration par diffusion et de migration par flux advectif. A l'inverse, aucune analyse n'a permis de prouver l'existence d'un flux advectif lors de la fuite ultra diffuse.

Dans la fuite diffuse et ultra diffuse, les gaz nobles ont été des précurseurs temporels adéquats de l'arrivée du dioxyde de carbone au voisinage des sondes. Cela n'a pas été le cas pour la fuite brutale où les traceurs sont arrivés en même temps que le  $CO_2$  à la surface. En outre, la comparaison des types de fuites a permis de mettre en évidence la nécessité de développer des traceurs de l'arrivée du gaz adaptés à tous les types de fuites. La dynamique du CO<sub>2</sub> lors d'une fuite dépend également de l'hétérogénéité de la zone vadose et de la teneur en eau de la phase solide. En l'occurrence, l'arrivée massive de gaz lors de la fuite brutale a été favorisée par la faible teneur en eau dans la ZNS au moment de l'expérience. A l'inverse, la migration de la fuite diffuse a été d'autant plus difficile que l'expérience s'est déroulée durant une période de recharge en eau obstruant ainsi davantage la porosité de la ZNS.

La réponse de la ZNS par rapport à une fuite est également conditionnée par les caractéristiques pétrophysiques de la phase solide. Dans les trois fuites, un changement de comportement a été observé à partir de la couche C. Cette dernière est le point de contact entre un calcaire altéré (au dessus de la couche C) et un calcaire sain (audessous de la couche C). Rhino et al. (2016) et Rillard et al. (2015) ont proposé une dispersion latérale du panache gazeux en raison d'une augmentation importante de la perméabilité et de la porosité.

Le pouvoir tampon de la zone vadose par rapport au  $CO_2$  n'a pu être quantifié. La quantification des interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> joue un rôle clé dans l'amortissement d'une fuite de  $CO_2$  dans la zone vadose. Toutefois, elle est très difficile à réaliser à l'échelle de notre site pilote, en raison de l'hétérogénéité du massif carbonaté et de tous les paramètres qui rentrent en jeu. Il est ainsi plus judicieux de se placer à une échelle plus petite en laboratoire (échelle de la carotte) afin d'étudier les effets des conditions physico-chimiques sur le transport réactif du  $CO_2$  et sur les micro structures du massif carbonaté.

Le Tableau 8.1 récapitule les conditions d'injection de chaque fuite et les principaux résultats qui lui sont associés.

	Date d'injection	4 Mars 2014	18 février 2015	19 mars 2017
Conditions d'injection	Profondeur de l'injection (m)	3.2	1.8	1.8
	Sonde d'injection	CK4	CK3	CK3
	Pression d'injection (Bar)	2 bars	0.5	0.05
	Débit d'injection (m³/h)	0.21	0.083	0.008
	Durée d'injection (j)	0.58	1	5
	Composition du mélange gazeux	90% CO2 5% He 5% Kr	90.8% CO <sub>2</sub> 3.94% He 5.06% Kr	85% CO2 5% He 5% Kr 5% CH₄
	Type de fuite	Brutale	Diffuse	Ultra diffuse
Principaux résultats	Mécanisme de transport favorisé	Principalement Advectif	Advectif + diffusif	Principalement diffusif
	Temps de retour à la baseline	Rapide 2 semaines	Lent 1 mois	Très lent Plusieurs mois
	Comportement des traceurs	Non adéquat	He précurseur temporel Kr traceur spatial	He et CH4 précurseurs temporel Kr traceur spatial
	Présence de chemin préférentiel	Oui utilisé massivement par le transport advectif	Oui utilisé pour le transport advectif	Oui utilisé par le transport diffusif

Tableau 8.1 Tableau récapitulatif des conditions d'injection et des principaux résultats associés à chaque type de fuite

### • Conclusion sur le prototype expérimental

Le prototype expérimental s'est révélé d'une bonne efficacité pour une surveillance en proche surface d'un site de stockage. La fréquence des analyses a été en adéquation avec la migration des gaz pour la fuite diffuse et ultra diffuse. Puisque la migration peut être jusqu'à 10 fois plus rapide dans le cas d'une fuite brutale, il serait judicieux d'adapter les fréquences d'échantillonnage à la vitesse de migration des gaz dans ce cas.

La fréquence utilisée lors des expériences de fuite de ce travail a été assez haute pour pouvoir caractériser et quantifier le panache de gaz injecté de manière journalière et assez faible pour que le pompage ne crée pas de déséquilibre dans la ZNS.

Une des limites de ce prototype réside dans le traitement des données qui n'a pas pu être automatisé. De même, les analyses isotopiques qui donnent des informations sur les interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> demande des analyses en laboratoire et ne sont donc pas faites en automatique et en continu.

 Conclusion sur la quantification des interactions CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub> à l'échelle de la carotte

Les faciès grainstones et packstones ont été utilisés pour réaliser une étude sur l'influence du débit de circulation de l'eau et l'influence du pH sur le pouvoir tampon des calcaires oligocènes de Saint-Emilion. La réponse des systèmes carbonatés est directement reliée à leurs caractéristiques pétrophysiques.

Dans le cas de l'influence du débit de circulation, la capacité tampon des faciès grainstones est d'autant plus importante que la solution d'injection circule à un débit faible dans la carotte. Au contraire dans le faciès packstones, aucune relation ne peut être établie entre le pouvoir tampon et le débit traversant les carottes. La dissolution des carbonates induit des changements au niveau de la perméabilité et de la porosité. Mais en fonction du faciès, les variations sont différentes. Pour les grainstones, la diminution de la perméabilité est due à l'obstruction des pores par des particules de calcaire décrochées de la phase solide. Tandis que pour les packstones, la variation de la porosité est non négligeable mais ne suit aucune tendance en fonction du débit. Le débit et les caractéristiques pétrophysiques influent sur le temps de contact entre la phase solide et la solution d'injection. Ce temps de contact conditionne les modifications de perméabilité et de porosité.

Dans le cas de l'influence du pH, la tendance est contraire. Les résultats montrent que le pouvoir tampon est d'autant plus important que la solution d'injection est acide dans les faciès packstones. Le pH initial de la solution d'injection ne montre que peu d'influence sur le pouvoir tampon des faciès grainstones.

Pour les grainstones, la diminution de la perméabilité de la roche est également due en partie à l'obstruction des pores par des particules de calcaire décrochées. Tandis que pour les packstones, les résultats ont montré que l'augmentation de la perméabilité était due à la dissolution de grains plus petits que pour les grainstones.

Dans tous les cas, la dissolution se produit à l'embouchure des pores. De ce fait, la circulation d'une eau riche en  $CO_2$  a tendance à homogénéiser la distribution des diamètres de pore du réseau poreux avec des phénomènes de dissolution dans les pores les plus petits et des obstructions dans les pores de plus grandes tailles.

Les expériences en laboratoire ont été validées par des modélisations numériques. Cependant, PhreeqC ne peut prendre en compte les valeurs de perméabilité et de porosité dans ses calculs. Néanmoins, les différences entre les expériences et les modélisations ont permis d'exposer les facteurs pétrophysiques qui sont susceptibles de jouer un rôle important dans l'atténuation d'une fuite de  $CO_2$ .

### 8.2. Fonctionnement conceptuel de la ZNS carbonatée en cas de fuite de CO<sub>2</sub>.

Un schéma conceptuel récapitule les modes de transport du  $CO_2$  dans la ZNS en contexte de fuite. Il résume et explique également la capacité de rétention de la ZNS carbonatée en fonction de la saturation en eau. Ces résultats découlent de l'étude de la capacité de rétention de la ZNS carbonatée par approche numérique de Cohen (2013).Par ailleurs, les résultats en zone saturée découlent de l'étude menée au chapitre 7. L'ensemble de ces résultats est synthétisé sur la Figure 8.2.

• Transport du CO<sub>2</sub> et des gaz traceurs dans la zone vadose en contexte de fuite à partir d'un puits de forage

La Figure 8.2 présente les modes de transport du  $CO_2$  et des traceurs associés lors d'une fuite en contexte de stockage géologique. Les effets des variations de la température en fonction de la profondeur sur le transport par diffusion du  $CO_2$  ne sont pas présentés sur cette figure car sur le site pilote de Saint-Emilion la température du massif est toute l'année à environ  $13^{\circ}C$ . La température varie cependant dans la zone d'évapo transpiration.

La saturation en eau en fonction de la profondeur est représentée sur la Figure 8.2. Ces résultats proviennent directement de l'étude de Cohen (2013). La saturation du milieu poreux va être déterminante dans le cadre d'un transport par diffusion. En effet, l'évolution de la teneur en eau dans la ZNS va influencer à la fois le transport du carbone mais aussi des gaz qui sont co-injectés avec le  $CO_2$ . La diffusion du  $CO_2$  va être

logiquement ralentie lorsque la saturation en eau augmente. A l'inverse la diffusion du  $CO_2$  va augmenter quand la saturation en eau des pores diminue. La saturation de la ZNS dépend en partie des paramètres climatiques et de la recharge hydrique lors des cycles hydrologiques. Dans le cas des gaz rares, plus la saturation en eau est importante et plus la diffusion est difficile en raison de leur faible constante de Henry qui rend difficile leur solubilisation.

Plusieurs scénarios peuvent être envisagés en fonction de la profondeur de la source et du type de fuite qui est mise en jeu. Ici, nous nous intéresserons particulièrement aux fuites provenant d'un puits de forage :

-Dans le cas d'une fuite brutale, le transport se fait majoritairement par advection entre le point d'injection et la surface. Ce mouvement migratoire est créé à partir des différences de pression entre le point d'injection et un point de la ZNS de pression plus faible tel que la surface. Le sens de la migration se fait toujours des hautes pressions vers les plus basses. Ainsi, le CO<sub>2</sub>, l'He et le Kr font partie du même flux migratoire. Il n'existe alors aucune différence dans les temps de rétention puisque les coefficients de diffusion moléculaire ne rentrent pas en jeu dans la migration des espèces. Le flux advectif est favorisé également par des chemins préférentiels. Les expériences ont montré que le flux advectif diminue dans la zone d'évapotranspiration. Une migration diffusive est alors favorisée de manière latérale. Dans le cas où la source de la fuite se situerait au-dessous de la zone saturée, la fuite pourrait entraîner une accumulation du CO<sub>2</sub> au dessus de la frange capillaire puisque le transport en phase aqueuse du CO<sub>2</sub> est beaucoup plus lent. Dans ce cas, la fuite de CO<sub>2</sub> pourrait impacter l'aquifère situé plus bas, avant que la fuite ne soit identifiée en surface. A l'interface entre la frange capillaire et la zone de transition, une partie du panache gazeux est susceptible de migrer par diffusion.

Dans un contexte de surveillance de fuite, il n'est pas possible de prévenir la fuite brutale puisqu'il n'existe pas de précurseur temporel. Ce type de fuite peut être particulièrement dangereux dans la mesure où l'arrivée massive de  $CO_2$  en surface peut mettre en péril la vie de la population.

- Dans le cas d'une fuite diffuse, deux scénarios peuvent avoir lieu :
  - Dans le premier cas, une partie du panache gazeux migre par diffusion tandis que l'autre partie migre par un flux advectif. La proportion de gaz migrant par advection est toutefois moins importante que dans une fuite brutale. Par conséquent, l'arrivée en surface du CO<sub>2</sub> pourra être anticipée dans les sondes qui sont atteintes par le flux diffusif. A l'inverse, le CO<sub>2</sub> et les gaz traceurs parviendront simultanément dans les sondes touchées par un flux advectif. En revanche, à l'image des résultats de la fuite diffuse (cf. chapitre 4), le flux advectif peut être présent sur une zone limitée. Le transport des espèces gazeuses par diffusion se réalise dans le respect des coefficients de diffusion moléculaire (Fig. 8.1). Ainsi, le krypton anticiperait de manière spatiale l'étendue de la fuite. Tandis

que l'hélium anticiperait l'arrivée du  $CO_2$  en surface pour les zones non affectées par le flux advectif.

Le deuxième scénario se définit par une migration majoritairement conduite par un flux diffusif. C'est notre cas de fuite ultra diffuse. Dans ce cas, l'arrivée est entièrement conditionnée par les coefficients de diffusion moléculaire. Néanmoins, elle est influencée par la présence d'eau dans la ZNS et l'hétérogénéité du massif carbonaté. Dans le cadre d'un projet de surveillance de site, la fuite peut être anticipée par détection préventive des gaz nobles. Selon l'emplacement de la sonde dans le massif carbonaté, la détection de l'hélium permet d'anticiper l'arrivée du  $CO_2$  jusqu'à une dizaine de jours. Tandis que le krypton caractérisera, comme dans le cas de la fuite diffuse, l'étendue de la fuite. Il est à noter cependant que contrairement à une fuite brutale conduite par un flux advectif, une fuite ultra diffuse est isotrope. De ce fait son étendue peut être beaucoup plus importante qu'une fuite brutale ou diffuse. De même que la fuite brutale peut être un épisode bref, la fuite ultra diffuse peut perdurer des mois avant de s'arrêter (cf. chapitre 6).

### • Autre cas de transport du $CO_2$ dans la zone vadose en contexte de fuite

Différents scénarios peuvent être envisagés en fonction de la profondeur à laquelle se produit la fuite :

- Si la source est localisée dans les premiers mètres de la ZNS carbonatée (cas d'une source naturelle), le transport du CO<sub>2</sub> se fait par advection et/ou diffusion vers l'atmosphère ainsi que vers le bas de la zone non saturée carbonatée (Fig. 8.2). 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.
- 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 des zones de plus basses pressions.

Dans le cas d'un  $CO_2$  piégé dans la structure géologique à plusieurs kilomètres de profondeur, celui-ci est théoriquement immobile. Il peut néanmoins se déplacer dans le piège géologique par diffusion, en raison de l'absence de différence de pression, sans qu'il puisse remonter à la surface.

#### • Pouvoir tampon d'une zone non saturée carbonatée

La deuxième partie du schéma conceptuel présente les mécanismes qui entrent en jeu dans l'atténuation d'une fuite de  $CO_2$  par solubilisation de la phase gazeuse (Fig. 8.2). Ces mécanismes se déroulent à l'échelle du pore.

La dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse a pour conséquence une diminution du pH entre 3 et 6. Cette acidité favorise la formation de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> qui réagit avec la phase solide pour mettre en solution les ions calcium. En fonction des conditions physico-chimiques et de l'hétérogénéité du milieu, plusieurs processus peuvent prendre place (Fig. 8.2). La dissolution peut être hétérogène et être favorisée par le temps de contact entre l'eau enrichie en CO<sub>2</sub> dissous et le substrat. En raison de la saturation en ions calcium et de l'effet tampon dû à la dissolution des carbonates, des phénomènes de précipitation peuvent se produire dans les pores de grandes tailles. La précipitation a pour effet de diminuer la porosité du milieu. Par la suite, dans la ZNS, la progression du front hydrique, due à la recharge hydrologique, peut favoriser le transport de particules, détachées de la matrice carbonatée à la suite de dissolutions. Ces particules ont la capacité de s'agréger entre elles en fonction de la force ionique de la solution. Ces processus ont pour conséquences de modifier la perméabilité et la porosité du milieu. Ils sont entre autres directement responsables du pouvoir tampon de la phase carbonatée. Ces changements vont à leur tour avoir une influence sur la future migration des espèces gazeuses dans le milieu poreux. L'intensité de ces processus dépend du faciès dans lequel la fuite se produit. Ainsi, dans le faciès grainstone, le pouvoir tampon est compris entre 20 et 30 %. Tandis que dans le faciès packstone, le pouvoir tampon est compris entre 10 et 40 %.

Selon les modélisations numériques de Cohen (2013), la saturation en eau va être déterminante sur la capacité de rétention du  $CO_2$  d'une zone non saturée carbonatée. Celle-ci sera maximale pour des saturations en eau autour de 50 % et minimale pour de très fortes ou très faibles saturations en eau du réseau poreux matriciel (Fig. 8.2).



Fig. 8. 2 Schéma conceptuel des mécanismes de transport par advection et diffusion du CO<sub>2</sub> et du pouvoir de rétention dans une zone non saturée carbonatée dans un contexte de fuite. A droite, le schéma de la répartition du pouvoir tampon de la ZNS carbonatée face à une fuite de CO<sub>2</sub> est représenté en fonction de la profondeur. Ainsi, selon les modélisations numériques de Cohen (2013), la saturation en eau va déterminer le pouvoir tampon d'une ZNS carbonatée. Sur la partie gauche du schéma sont représentés les paramètres physico-chimiques intervenant sur le pouvoir tampon à l'échelle du pore dans le cas limite de la saturation lors de la recharge hydrique. Un total de 6 variables joue un rôle dans l'atténuation d'une fuite de CO<sub>2</sub> : la saturation en eau, le pH de l'eau lors de la dissolution du CO<sub>2</sub>, le faciès des calcaires (packstone ou grainstone), les propriétés physiques de la phase solide, le type de fuite et donc le type transport.

# 8.3. Application du prototype de l'outil de monitoring continue et automatique à la surveillance de site de stockage géologique de CO2

L'importance de l'emplacement des sondes a été soulignée par les précédentes études (Cohen et al., 2013 ; Garcia et al., 2013). Dans le cadre d'un plan de surveillance, ces emplacements doivent être préférentiellement en dessous de la zone de production naturelle afin de discriminer des variations liées à l'activité biologique.

Sur le site pilote de Saint-Emilion, le prototype de l'outil de surveillance a permis de quantifier à la fois le  $CO_2$  et les gaz rares, de façon précise et rapide. Cependant, le perfectionnement du prototype est d'un intérêt majeur pour la surveillance du site.

De même, les protocoles de mesure doivent être adaptés à tout nouveau site de stockage. En effet, toute interprétation peut être faussée si les protocoles expérimentaux ne sont pas adaptés au site de stockage. Dans le cadre d'un plan de surveillance en proche surface, la mise en place de protocoles adaptés et normalisés pour l'échantillonnage des gaz est inévitable afin, d'une part, de ne pas déséquilibrer la phase gazeuse présente dans la ZNS et d'autre part, de pouvoir suivre les évolutions des concentrations en CO<sub>2</sub> et des traceurs associés.

Concernant la fréquence d'échantillonnage, elle doit être en cas de fuite aussi élevée que possible sans que le pompage puisse pour autant déséquilibrer la phase gazeuse présente dans la ZNS. En l'occurrence, l'analyse d'une quinzaine de sondes environ 4 fois par jour est suffisante pour caractériser une fuite ultra diffuse dans la ZNS. Dans le cas d'une fuite brutale, la fréquence d'échantillonnage devra être plus importante et peut être réalisée sur une zone de surveillance moins large. Dans le cadre d'un suivi des valeurs naturelles, une faible fréquence (1 à 2 analyses par jour) des traceurs et du CO<sub>2</sub> pourrait être mise 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 permettraient de vérifier si cette anomalie est liée à une erreur de mesure ou non.

L'estimation de l'arrivée des panaches de  $CO_2$  en proche surface dépendra entre autres, des résultats des simulations de fuites réalisées préalablement sur le site de stockage. Une fois les panaches de gaz identifiés au sein de la zone non saturée, un suivi des flux en surface devra être entrepris afin de pouvoir anticiper un danger potentiel pour les populations locales.

Enfin, en cas de fuite, il est important de développer une méthode d'analyse isotopique claire, rapide et adaptable sur le terrain afin de l'implémenter au prototype expérimental. En effet, les analyses isotopiques sont les clés permettant d'obtenir des informations à la fois sur l'origine du  $CO_2$  et les interactions  $CO_2$ -H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>. En outre dans le cadre d'une surveillance de site de stockage, les relevés isotopiques permettraient de déduire en temps réel la proportion de  $CO_2$  ayant été solubilisée par exemple.

Bien qu'elle ait été traitée succinctement dans ce travail de thèse, il est important de parler de l'aspect de traitement de données. En effet, la surveillance de sites de stockage avec un prototype tel que celui qui a été présenté requiert la présence d'un opérateur au moins une fois par semaine (si des relevés isotopiques ne sont pas effectués). En fonction de la fréquence d'échantillonnage du système d'analyse, le plan de surveillance entraîne l'acquisition d'une base de données très importante qu'il faut classer, mettre en forme et traiter afin d'en extraire des informations pertinentes. Ce travail est d'autant plus conséquent que la surveillance de sites de stockage est réalisée en continu. De plus, en rendant cette base de données partiellement 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.

#### 8.4. Perspectives

Les expériences réalisées sur le site pilote ont montré la nécessité d'utiliser de nouveaux outils isotopiques. Les isotopes du néon, de l'argon, de l'hélium et du xénon ont la capacité d'identifier localement des hétérogénéités à partir du fractionnement des espèces chimiques. De même,  ${}^{3}\text{He}/\text{CO}_{2}$  permet de quantifier la quantité de CO<sub>2</sub> qui est consommée par dissolution dans la phase aqueuse. Par ailleurs l'isotopie du  $\delta^{13}$ C permet de déterminer précisément l'origine de la fuite du CO<sub>2</sub> qui est détecté.

L'étude de la fuite diffuse et de la fuite ultra diffuse n'a pu être complétée par des relevés géophysiques. Or, il a été prouvé qu'il pouvait être déterminant de coupler ces méthodes de monitoring afin de caractériser le panache de  $CO_2$  dans la zone vadose.

De même, à l'échelle de la carotte, il est déterminant de poursuivre les expériences d'influence du pH et du débit sur la quantification du pouvoir tampon des calcaires oligocènes. Il est également nécessaire de pouvoir quantifier les variations des paramètres pétro-physiques en fonction des conditions d'injection. Il serait de même judicieux d'effectuer un nombre conséquent d'expériences afin d'assurer une répétabilité des résultats.

Enfin, il est important de rappeler que les expériences de quantification du pouvoir tampon à l'échelle de la carotte ont été réalisées en condition saturée, comme condition limite de la zone vadose en période d'intense pluviométrie. Il est nécessaire d'adapter les expériences au domaine non saturé. Dans ce sens, il serait judicieux d'étudier expérimentalement l'influence de la saturation sur le pouvoir tampon des différents faciès des calcaires oligocènes.

Enfin, à l'aide de ces résultats, une modélisation inverse pourrait être établie afin de concevoir un modèle conceptuel plus précis que celui présenté dans cette étude.

### Références bibliographiques

Abu-El-Sha'r W. et Abriola L. M. (1997) Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media : Parameter evaluation. Water Re- sources Research 33, 505–516.

Acosta M., Pavelka M., Montagnani L., Kutsch W., Lindroth A., Juszczak R. et Janous D. (2013) Soil surface CO2 efflux measurements in norway spruce forests : Comparison between four different sites across europe from boreal to alpine forest. Geoderma 192, 295 – 303.

Akbarabadi, M., and Piri, M. (2013). Relative permeability hysteresis and capillary trapping characteristics of supercritical  $CO_2$ /brine systems: An experimental study at reservoir conditions. Advances in Water Resources *52*, 190–206.

Appelo, C., and Postma, D. (2005). Geochemistry, Groundwater and Pollution, Second Edition (Taylor & Francis).

Assayag, N., Matter, J., Ader, M., Goldberg, D., and Agrinier, P. (2009). Water–rock interactions during a CO<sub>2</sub> injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. Chemical Geology *265*, 227–235.

Austegard, A., Solbraa, E., De Koeijer, G., and Mølnvik, M.J. (2006). Thermodynamic Models for Calculating Mutual Solubilities in  $H_2O-CO_2-CH_4$  Mixtures. Chemical Engineering Research and Design *84*, 781–794.

Bachu, S. (2008). CO<sub>2</sub> storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. Progress in Energy and Combustion Science *34*, 254–273.

Bachu, S., and 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.

Bacon, D.H., and C.K. Keller. 1998. Carbon dioxide respiration in the deep vadose zone: Implications for groundwater age dating. Water Resour. Res. 34:3069–3077.

Baumann, J., Buhmann, D., Dreybrodt, W., and Schulz, H.D. (1985). Calcite dissolution kinetics in porous media. Chemical Geology *53*, 219–228.

Beaubien, S.E., Jones, D.G., Gal, F., Barkwith, A.K.A.P., Braibant, G., Baubron, J.-C., Ciotoli, G., Graziani, S., Lister, T.R., Lombardi, S., et al. (2013). Monitoring of near-surface gas geochemistry at the Weyburn, Canada, CO<sub>2</sub>-EOR site, 2001–2011. International Journal of Greenhouse Gas Control *16*, S236–S262.

Beaufrère, C. (1986). Influence du facteur géologique et mécanique sur l'évolution de la stabilité de quatre carrières souterraines exploitant le calcaire oligocène en Gironde. Universite de Bordeaux III.

Békri, S., Thovert, J.F., and Adler, P.M. (1995). Dissolution of porous media. Chemical Engineering Science *50*, 2765–2791.

Bernstein, L., Pachauri, R.K., Reisinger, A., Bernstein, L., Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Équipe de rédaction principale, and Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (2013). Changements climatiques 2007: rapport de synthèse : un rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat.

Biju-Duval, B. (1999). Géologie sédimentaire, bassins, environnements de dépôts, formation du pétrole. Technip

Blume E., Bischo265 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.

Boreham, C., Underschultz, J., Stalker, L., Kirste, D., Freifeld, B., Jenkins, C., and Ennis-King, J. (2011). Monitoring of CO<sub>2</sub> storage in a depleted natural gas reservoir: Gas geochemistry from the CO<sub>2</sub>CRC Otway Project, Australia. International Journal of Greenhouse Gas Control *5*, 1039–1054.

Brantley, S.L. (1998). Surface Area and Porosity of Primary Silicate Minerals. Mineralogical Magazine *62A*, 229–230.

Brosse, E., Magnier, C., and Vincent, B. (2005). Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO<sub>2</sub>-enriched solutions in core samples: the role of reactive surface area. Oil & Gas Science and Technology *60*, 287–305.

Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society *60*, 309–319.

Brunet, J.-P.L., Li, L., Karpyn, Z.T., Kutchko, B.G., Strazisar, B., and Bromhal, G. (2013). Dynamic Evolution of Cement Composition and Transport Properties under Conditions Relevant to Geological Carbon Sequestration. Energy & Fuels *27*, 4208–4220.

Buhmann, D., and Dreybrodt, W. (1985a). The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. Chemical Geology *48*, 189–211.

Buhmann, D., and Dreybrodt, W. (1985b). The kinetics of calcite dissolution and precipitation in geologically relevant situations of karst areas. Chemical Geology *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. Chemical Geology 64, 89–102.

Busenberg, E., and Plummer, L.N. (1982). The kinetics of dissolution of dolomite in  $CO_2$  -  $H_2O$  systems at 1.5 to 65 degrees C and 0 to 1 atm pCO<sub>2</sub>. American Journal of Science 282, 45–78.

Cailleau P. (1982). Etude pétrologique expérimentale de la cimentation calcitique et aragonitique. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 3.

Cao, P., Karpyn, Z.T., and Li, L. (2013). Dynamic alterations in wellbore cement integrity due to geochemical reactions in CO<sub>2</sub>-rich environments: alterations in Wellbore Cement Integrity. Water Resources Research *49*, 4465–4475.

Cao, P., Karpyn, Z.T., and Li, L. (2016). The role of host rock properties in determining potential CO<sub>2</sub> migration pathways. International Journal of Greenhouse Gas Control *45*, 18–26.

Carrigan, C.R., Heinle, R.A., Hudson, G.B., Nitao, J.J., and Zucca, J.J. (1996). Trace gas emissions on geological faults as indicators of underground nuclear testing. Nature *382*, 528–531.

Castany, G. (1982). Principes et méthodes de l'hydrogéologie.

Cerepi, A. (1997). Milieu poreux matriciel, fractures et teneur en eau d'un calcaire en zone de diagenèse météorique : calcaire à astéries "Pierre de Bordeaux", Oligocène (France). Universite de Bordeaux III.

Cerepi, A. (2004). High-characterization of Vadose Zone Dynamics in Limestone Underground Quarries by Time Domain Reflectometry. Pure and Applied Geophysics *161*, 365–384.

Cerepi, A., Durand, C., and Brosse, E. (2002). Pore microgeometry analysis in low-resistivity sandstone reservoirs. Journal of Petroleum Science and Engineering *35*, 205–232.

Cerepi, A., Franceschi, M., Larroque, F., Laveuf, C., Loisy, C., Garcia, B., Rouchon, V., Le Roux, O., Magnier, C., and Delaplace, P. (2010). Projet CO<sub>2</sub>-vadose : rapport ADEME intermédiaire.

Chang, C., Zhou, Q., Guo, J., and Yu, Q. (2014). Supercritical CO<sub>2</sub> dissolution and mass transfer in low-permeability sandstone: Effect of concentration difference in water-flood experiments. International Journal of Greenhouse Gas Control *28*, 328–342.

Chang, K.W., Minkoff, S.E., and Bryant, S.L. (2009). Simplified Model for CO<sub>2</sub> Leakage and its Attenuation due to Geological Structures. Energy Procedia *1*, 3453–3460.

Chou, L., Garrels, R.M., and Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. Chemical Geology *78*, 269–282.

Cohen, G. (2013). 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. Universite de Bordeaux III.

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. International Journal of Greenhouse Gas Control 14, 128–140.

Cowie, M., and Watts, H. (1971). Diffusion of methane and chloromethanes in air. Canadian Journal of Chemistry *49*, 74–77.

Craig, H., Horibe, Y., and Sowers, T. (1988). Gravitational Separation of Gases and Isotopes in Polar Ice Caps. Science *242*, 1675–1678.

Cussler (2009). Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge

Daguin, F. (1948). L'Aquitaine occidentale. In Géol. Régionale de La France.

Daniel, D.E. (2012). Geotechnical Practice for Waste Disposal (Springer US).

Davidson, E.A., and Trumbore S.E.. (1995) Gas diffusivity and production of  $CO_2$  in deep soils of the eastern Amazon. Tellus, Ser. B: Chem. Phys. Meteorol. 47:550–565.

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.

de Marsily G. (2004) Cours d'hydrogéologie. Masson, Paris

Diabira, I., Castanier, L.M., and Kovscek, A.R. (2001). Porosity and permeability evolution accompanying hot fluid injection into diatomite. Petroleum Science and Technology *19*, 1167–1185.

Dreybrodt, W. (1990). The Role of Dissolution Kinetics in the Development of Karst Aquifers in Limestone: A Model Simulation of Karst Evolution. The Journal of Geology *98*, 639–655.

Duan, Z., Møller, N., and Weare, J.H. (1992). An equation of state for the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: I. Pure systems from 0 to 1000° C and 0 to 8000 bar. Geochimica et Cosmochimica Acta *56*, 2605–2617.

Dubreuilh, J. (1995). Carte Géologique de la France à 1/50 000 (Libourne).

Dunham, R.J. (1962). "Classification of carbonate rocks according to depositional texture". In Ham, W.E. Classification of carbonate rocks. American Association of Petroleum Geologists Memoir. 1. p. 108–121.

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., and Postma, D. (1998). Gas transport in a confined unsaturated zone during atmospheric pressure cycles. Water Resources Research *34*, 2855–2862.

Embry, AF, and Klovan, JE, 1(971) A Late Devonian reef tract on Northeastern Banks Island, NWT: Canadian Petroleum Geology Bulletin, v. 19, p. 730-781.
Fabre, A. (1939). Description géologique des terrains tertiaires du Médoc et essai sur la structure tectonique du département de la Gironde.

Fabriol, H., Becquey, M., Huguet, F., Lescanne, M., Mouronval, G., Pironon, J., Pokryzska, Z., and Vu-Hoang, D. (2010). The Géocarbone-Monitoring Project: Main Results and Recommendations for Monitoring Deep Geological CO<sub>2</sub> Storage in the Paris Basin. Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'Institut Français Du Pétrole *65*, 581–587.

Fang, C., and Moncrieff, J.B. (1998) Simple and fast technique to measure CO<sub>2</sub> profiles in soil. Soil Biol. Biochem. 30:2107–2112.

Flugel, E. (2004). Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application. Geological Magazine 143, 137.

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.

Folk, R.L. (1959) Practical petrographic classification of limestones: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, v. 43, p. 1-38.

Gal, F., Michel, K., Pokryszka, Z., Lafortune, S., Garcia, B., Rouchon, V., de Donato, P., Pironon, J., Barres, O., Taquet, N., et al. (2014). Study of the environmental variability of gaseous emanations over a  $CO_2$  injection pilot—Application to the French Pyrenean foreland. International Journal of Greenhouse Gas Control *21*, 177–190.

Galaup, S., Liu, Y., and 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., Billiot, J.H., Rouchon, V., Mouronval, G., Lescanne, M., Lachet, V., and Aimard, N. (2012). A Geochemical Approach for Monitoring a CO<sub>2</sub> Pilot Site: Rousse, France. A Major gases, CO<sub>2</sub> -Carbon Isotopes and Noble Gases Combined Approach. Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles *67*, 341–353.

Garcia, B., Delaplace, P., Rouchon, V., Magnier, C., Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., and Cerepi, A. (2013). The CO<sub>2</sub>-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.

Garcia-Anton, E., Cuezva, S., Fernandez-Cortes, A., Benavente, D., and Sanchez-Moral, S. (2014). Main drivers of diffusive and advective processes of CO<sub>2</sub>-gas exchange between a shallow vadose zone and the atmosphere. International Journal of Greenhouse Gas Control *21*, 113–129.

Garcia-Rios, M., Cama, J., Luquot, L., and Soler, J.M. (2014). Interaction between CO<sub>2</sub>-rich sulfate solutions and carbonate reservoir rocks from atmospheric to supercritical CO<sub>2</sub> conditions: Experiments and modeling. Chemical Geology *383*, 107–122.

Garcia-Rios, M., Luquot, L., Soler, J.M., and Cama, J. (2015). Influence of the flow rate on dissolution and precipitation features during percolation of CO<sub>2</sub>-rich sulfate solutions through fractured limestone samples. Chemical Geology *414*, 95–108.

Gauden, P.A., Terzyk, A.P., Furmaniak, S., Harris, P.J.F., and 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.

Gayet, J. (1980). L'ensemble des environnements oligocènes nord aquitains : un modèle de plate-forme marine stable à sédimentation carbonatée (Thèse de 3 ème cycle de l'Université de Bordeaux 1).

Gilabert, E., Lavielle, B., Thomas, B., Topin, S., Pointurier, F., and Moulin, C. (2016). Ultratrace analysis of krypton isotopes by resonant ionization spectroscopy-time of flight mass spectrometry (RIS-TOF). J. Anal. At. Spectrom. *31*, 994–1001.

Gilfillan, S.M.V., Wilkinson, M., Haszeldine, R.S., Shipton, Z.K., Nelson, S.T., and 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.

Guillon, S., Gréau, C., and Pili, E. (2016). Continuous Monitoring of the Vadose Zone Gas Phase by Mass Spectrometry. Vadose Zone Journal *15*, 0.

Györe, D., Stuart, F.M., Gilfillan, S.M.V., and Waldron, S. (2015). Tracing injected CO<sub>2</sub> in the Cranfield enhanced oil recovery field (MS, USA) using He, Ne and Ar isotopes. International Journal of Greenhouse Gas Control *42*, 554–561.

Györe, D., Gilfillan, S.M.V., and Stuart, F.M. (2017). Tracking the interaction between injected CO<sub>2</sub> and reservoir fluids using noble gas isotopes in an analogue of large-scale carbon capture and storage. Applied Geochemistry *78*, 116–128.

Hamrouni, B., and Dhahbi, M. (2003). Calco-carbonic equilibrium calculation. Desalination *152*, 167–174.

Harrison, A.L. (2014). Mechanisms of carbon mineralization from the pore to field scale: implications for carbon dioxide sequestration. The University of Alberta

Harrison, A.L., Dipple, G.M., Power, I.M., and Mayer, K.U. (2016). The impact of evolving mineral–water–gas interfacial areas on mineral–fluid reaction rates in unsaturated porous media. Chemical Geology *421*, 65–80.

Harvey, O.R., Qafoku, N.P., Cantrell, K.J., Lee, G., Amonette, J.E., and Brown, C.F. (2013). Geochemical Implications of Gas Leakage associated with Geologic CO<sub>2</sub> Storage—A Qualitative Review. Environmental Science & Technology *47*, 23–36.

Heeschen, K., Risse, A., Ostertag-Henning, C., and Stadler, S. (2011). Importance of cocaptured gases in the underground storage of  $CO_2$ : Quantification of mineral alterations in chemical experiments. Energy Procedia 4, 4480–4486. Helgeson, H.C., Murphy, W.M., and Aagaard, P. (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. Geochimica et Cosmochimica Acta *48*, 2405–2432.

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.

Hepple, R.P. (2005). Human Health and Ecological Effects of Carbon Dioxide Exposure. In Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, (Elsevier), pp. 1143–1172.

Hibbeler (2003). An Integrated Long-Term Solution for Migratory Fines Damage. In Proceedings of the SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, (Trinidad and Tobago)

Hirsch, A.I., Trumbore, S.E., and Goulden, M.L. (2002). Direct measurement of the deep soil respiration accompanying seasonal thawing of a boreal forest soil: boreal forest deep soil respiration. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 107, WFX 2-1-WFX 2-10.

Ho C. K. et Webb S. W. (2006) Gas transport in porous media, Volume 20. Springer.

Holden, P.A., and Fierer, N. (2005). Microbial Processes in the Vadose Zone. Vadose Zone Journal *4*, 1–21.

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.

Humez, P., Lions, J., Négrel, P., and Lagneau, V. (2014a). CO<sub>2</sub> intrusion in freshwater aquifers: Review of geochemical tracers and monitoring tools, classical uses and innovative approaches. Applied Geochemistry *46*, 95–108.

Humez, P., Négrel, P., Lagneau, V., Lions, J., Kloppmann, W., Gal, F., Millot, R., Guerrot, C., Flehoc, C., Widory, D., et al. (2014b).  $CO_2$ -water-mineral reactions during  $CO_2$  leakage: Geochemical and isotopic monitoring of a CO2 injection field test. Chemical Geology *368*, 11–30.

Ilgen, A.G., and Cygan, R.T. (2016). Mineral dissolution and precipitation during  $CO_2$  injection at the Frio-I Brine Pilot: Geochemical modeling and uncertainty analysis. International Journal of Greenhouse Gas Control *44*, 166–174.

IPCC (2014): Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, Geneva, Switzerland, 151.

Iyer, J., Walsh, S.D.C., Hao, Y., and Carroll, S.A. (2017). Incorporating reaction-rate dependence in reaction-front models of wellbore-cement/carbonated-brine systems. International Journal of Greenhouse Gas Control *59*, 160–171.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., and Akin, S. (2008a). CO<sub>2</sub> injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation. Transport in Porous Media *72*, 1–24.

Izgec, O., Demiral, B., Bertin, H., and Akin, S. (2008b). CO<sub>2</sub> Injection into Saline Carbonate Aquifer Formations II: Comparison of Numerical Simulations to Experiments. Transport in Porous Media *73*, 57–74.

Jacobson R. L. et Langmuir D. (1974) Dissociation constants of calcite and CaHC0<sup>+</sup><sub>3</sub> 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 CO2 concentrations and forest-floor CO2 ef- fluxes. Agricultural and Forest Meteorology 130, 176–192.

Jeandel, E., Battani, A., and Sarda, P. (2010). Lessons learned from natural and industrial analogues for storage of carbon dioxide. International Journal of Greenhouse Gas Control *4*, 890–909.

Johnson, G., Mayer, B., Shevalier, M., Nightingale, M., and Hutcheon, I. (2011). Tracing the movement of CO2 injected into a mature oilfield using carbon isotope abundance ratios: The example of the Pembina Cardium  $CO_2$  Monitoring project. International Journal of Greenhouse Gas Control 5, 933–941.

Johnson, G., Dalkhaa, C., Shevalier, M., Nightingale, M., Mayer, B., and Haszeldine, S. (2014). Pre-, Syn- and Post-CO<sub>2</sub> Injection Geochemical and Isotopic Monitoring at the Pembina Cardium CO<sub>2</sub> Monitoring Pilot, Alberta, Canada. Energy Procedia *63*, 4150–4154.

Jordan, P.D., and Benson, S.M. (2009). Well blowout rates and consequences in California Oil and Gas District 4 from 1991 to 2005: implications for geological storage of carbon dioxide. Environmental Geology *57*, 1103–1123.

Jury, W.A., W.R. Gardner, and W.H. Gardner. (1991) Soil physics. 5thed. John Wiley and Sons, New York

Kalia, N., and Balakotaiah, V. (2007). Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks. Chemical Engineering Science *62*, 919–928.

Kalia, N., and Balakotaiah, V. (2009). Effect of medium heterogeneities on reactive dissolution of carbonates. Chemical Engineering Science *64*, 376–390.

Kartha, S.A., and Srivastava, R. (2008). Effect of immobile water content on contaminant transport in unsaturated zone. Journal of Hydro-Environment Research 1, 206–215.

Kestin, J., Knierim, K., Mason, E.A., Najafi, B., Ro, S.T., and Waldman, M. (1984). Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and Their Mixtures at Low Density. Journal of Physical and Chemical Reference Data *13*, 229–303.

Kharaka, Y.K., Cole, D.R., Thordsen, J.J., Kakouros, E., and Nance, H.S. (2006). Gas?water?rock interactions in sedimentary basins: CO<sub>2</sub> sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. Journal of Geochemical Exploration *89*, 183–186.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Hovorka, S.D., Seay Nance, H., Cole, D.R., Phelps, T.J., and Knauss, K.G. (2009). Potential environmental issues of CO<sub>2</sub> storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. Applied Geochemistry 24, 1106–1112.

Khather, M., Saeedi, A., Rezaee, R., Noble, R.R.P., and Gray, D. (2017). Experimental investigation of changes in petrophysical properties during CO<sub>2</sub> injection into dolomite-rich rocks. International Journal of Greenhouse Gas Control *59*, 74–90.

Klusman, R.W. (2015). Surface geochemical measurements applied to monitoring, verification, and accounting of leakage from sequestration projects. Interpretation *3*, SM1-SM21.

Krevor, S.C.M., Pini, R., Zuo, L., and Benson, S.M. (2012). Relative permeability and trapping of  $CO_2$  and water in sandstone rocks at reservoir conditions: multiphase flow of  $CO_2$  and water in sandstone rocks. Water Resources Research 48.

Kristensen A. H., ThorbjÃ,rn A., Jensen M. P., Pedersen M. et Moldrup P. (2010) Gas-phase di272usivity and tortuosity of structured soils. Journal of Contaminant Hydrology 115, 26 – 33.

Kumar, H., Elsworth, D., Mathews, J.P., Liu, J., and Pone, D. (2014). Effect of CO<sub>2</sub> injection on heterogeneously permeable coalbed reservoirs. Fuel *135*, 509–521.

Lafortune, S., Moreira, M., Agrinier, P., Bonneville, A., Schneider, H., and Catalette, H. (2009). Noble gases as tools for subsurface monitoring of CO2 leakage. Energy Procedia 1, 2185–2192.

Lavielle, B., Thomas, B., Gilabert, E., Canchel, G., Horlait, D., Topin, S., Pointurier, F., and Moulin, C. (2016). Development toward a double focusing isotopic separator for noble gas isotope enrichment: Noble gas isotope enrichment. Journal of Mass Spectrometry *51*, 908–913.

Le Roux, O., Cohen, G., Loisy, C., Laveuf, C., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., and Garcia, B. (2013). The CO<sub>2</sub>-Vadose project: Time-lapse geoelectrical monitoring during CO<sub>2</sub> diffusion in the carbonate vadose zone. International Journal of Greenhouse Gas Control *16*, 156–166.

Lee R. W. (1997) E272ects of carbon dioxide variations in the unsaturated zone on water chemistry in a glacial-outwash aquifer. Applied Geochemistry 12, 347–366.

Legrand L. et Poirier G. (1976) Chimie des eaux naturelles. Editions Eyrolles.

Lewicki, J.L., Oldenburg, C.M., Dobeck, L., and Spangler, L. (2007). Surface CO<sub>2</sub> leakage during two shallow subsurface CO<sub>2</sub> releases. Geophysical Research Letters *34*.

Lewicki, J.L., Hilley, G.E., Dobeck, L., and Spangler, L. (2010). Dynamics of CO<sub>2</sub> fluxes and concentrations during a shallow subsurface CO<sub>2</sub> release. Environmental Earth Sciences *60*, 285–297.

Locke II, R.A., Krapac, I.G., Lewicki, J.L., and Curtis-Robinson, E. (2011). Characterizing nearsurface CO<sub>2</sub> conditions before injection–Perspectives from a CCS project in the Illinois Basin, USA. Energy Procedia *4*, 3306–3313.

Loisy, C., Cohen, G., Laveuf, C., Le Roux, O., Delaplace, P., Magnier, C., Rouchon, V., Cerepi, A., and Garcia, B. (2013). The CO2-Vadose Project: Dynamics of the natural  $CO_2$  in a carbonate vadose zone. International Journal of Greenhouse Gas Control *14*, 97–112.

Lomine, F. (2007). Ecoulement de particules dans un milieu poreux.

Longman M. W. (1980) Carbonate diagenetic textures from nearsurnear diagenetic Environment.

Lu, J., Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Horita, J., Karamalidis, A., Griffith, C., Hakala, J.A., Ambats, G., Cole, D.R., Phelps, T.J., et al. (2012). CO<sub>2</sub>–rock–brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO<sub>2</sub> sequestration site, Mississippi, U.S.A. Chemical Geology *291*, 269–277.

Marcon, V., and Kaszuba, J.P. (2015). Carbon dioxide–brine–rock interactions in a carbonate reservoir capped by shale: Experimental insights regarding the evolution of trace metals. Geochimica et Cosmochimica Acta *168*, 22–42.

Mason EA, Malinauskas AP (1983) Gas transport in porous media: the dusty-gas model, Chemical engineering monographs 17. Elsevier

Matheron, G., Composition des perméabilités en milieu poreux hétérogène : critique de la regle de ponderation geometrique (1968). Revue de l'institut français du pétrole

Maxwell JC (1962) Illustration of the dynamical theory of gases. Part II. On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another. Philos Mag 20(1860):21 (Reprinted in "Scientific Papers", vol 1, 392–409)

Melo, C.L., Bressan, L.W., Ketzer, J.M.M., Constant, M.J., and Moreira, A.C. de C.A. (2014). Study of Gas Tracers for CO<sub>2</sub> monitoring. Energy Procedia *63*, 3864–3868.

Millington R. J. et Quirk J. P. (1961) Permeability of porous solids. Trans. Faraday Soc. 57, 1200–1207.

Moghadasi, J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., and Sharif, A. (2004). Model study on the kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. Journal of Petroleum Science and Engineering *43*, 201–217.

Mohd Amin, S., Weiss, D.J., and Blunt, M.J. (2014). Reactive transport modelling of geologic  $CO_2$  sequestration in saline aquifers: The influence of pure  $CO_2$  and of mixtures of  $CO_2$  with  $CH_4$  on the sealing capacity of cap rock at 37°C and 100bar. Chemical Geology *367*, 39–50.

Moore (1989) Carbonate diagenesis and porosity. Elsevier

Morrison, T.J., and Johnstone, N.B. (1954). Solubilities of the inert gases in water. Journal of the Chemical Society.

Morse, J.W., and Arvidson, R.S. (2002). The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. Earth-Science Reviews *58*, 51–84.

Morse, J.W., and Mackenzie, F.T. (1990). Geochemistry of sedimentary carbonates (Amsterdam; New York: New York, NY, U.S.A: Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co).

Mostinsky, I.L. (2006). A-to-Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering: AtoZ (Begellhouse).

Mucci, A. (1986). Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions. Geochimica et Cosmochimica Acta *50*, 2255–2265.

Musy A. et Soutter M. (1991) Physique du sol, Volume 6. PPUR presses polytechniques.

Myers, M., Stalker, L., Pejcic, B., and Ross, A. (2013). Tracers – Past, present and future applications in CO2 geosequestration. Applied Geochemistry *30*, 125–135.

Myrttinen, A., Jeandel, E., Ukelis, O., Becker, V., van Geldern, R., Blum, P., and Barth, J.A.C. (2012). Stable carbon isotope techniques to quantify CO<sub>2</sub> trapping under pre-equilibrium conditions and elevated pressures and temperatures. Chemical Geology *320–321*, 46–53.

Nickerson, N., and Risk, D. (2013). Using subsurface  $CO_2$  concentrations and isotopologues to identify  $CO_2$  seepage from  $CCS/CO_2$ -EOR sites: A signal-to-noise based analysis. International Journal of Greenhouse Gas Control *14*, 239–246.

Nielsen, D.R., Th. Van Genuchten, M., and Biggar, J.W. (1986). Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. Water Resources Research *22*, 89S–108S.

Noiriel, C., Steefel, C.I., Yang, L., and Bernard, D. (2016). Effects of pore-scale precipitation on permeability and flow. Advances in Water Resources *95*, 125–137.

Ogretim, E., Mulkeen, E., Gray, D.D., and Bromhal, G.S. (2012). A parametric study of the transport of  $CO_2$  in the near-surface. International Journal of Greenhouse Gas Control 9, 294–302.

Oldenburg, C.M., and Lewicki, J.L. (2006). On leakage and seepage of CO<sub>2</sub> from geologic storage sites into surface water. Environmental Geology *50*, 691–705.

Oldenburg, C.M., and Unger, A.A. (2003a). Coupled subsurface-surface layer gas transport and dispersion for geologic carbon sequestration seepage simulation. In Tagungsbeitrag, TOUGH Symposium, pp. 12–14.

Oldenburg, C.M., and Unger, A.J. (2003b). On leakage and seepage from geologic carbon sequestration sites. Vadose Zone Journal *2*, 287–296.

Oldenburg, C.M., and Unger, A.J. Coupled Vadose Zone and Atmospheric Surface-Layer Transport of CO2 from Geologic Carbon. Info:

Ors, O., and Sinayuc, C. (2014). An experimental study on the  $CO_2$ -CH<sub>4</sub> swap process between gaseous  $CO_2$  and CH<sub>4</sub> hydrate in porous media. Journal of Petroleum Science and Engineering *119*, 156–162.

Parkhurst, and 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.

Perrin, J.-C., and Benson, S. (2010). An Experimental Study on the Influence of Sub-Core Scale Heterogeneities on CO2 Distribution in Reservoir Rocks. Transport in Porous Media *82*, 93–109.

Plummer, L.N., and Wigley, T.M.. (1976a). The dissolution of calcite in  $CO_2$ -saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta 40, 191–202.

Plummer, L.N., and Wigley, T.M.. (1976b). The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta *40*, 191–202.

Plummer, L.N., Wigley, T.M., and Parkhurst, D.L. (1978). Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation

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 pCO<sub>2</sub>. Chemical Geology *217*, 239–255.

Pokrovsky, O.S., Golubev, S.V., and Jordan, G. (2009). Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 °C and 30 atm pCO<sub>2</sub>. Chemical Geology *265*, 33–43.

Pruess, K. (2008). Leakage of CO2 from geologic storage: Role of secondary accumulation at shallow depth. International Journal of Greenhouse Gas Control *2*, 37–46.

Pruess, K., and Xu, T. (2001). Numerical modeling of aquifer disposal of CO<sub>2</sub>. In SPE - EPA Exploration and Production Environmental Conference Proceeding, p.

Quintard, M., Whitaker, S., (1987). Single flow in porous media : the effect of local heterogeneities. Journal of theoretical and applied mechanics 6, 691-726.

Raistrick, M., Mayer, B., Shevalier, M., Perez, R.J., Hutcheon, I., Perkins, E., and Gunter, B. (2006). Using Chemical and Isotopic Data to Quantify Ionic Trapping of Injected Carbon Dioxide in Oil Field Brines. Environmental Science & Technology *40*, 6744–6749.

Rhino, K., Loisy, C., Cerepi, A., Le roux, O., Garcia, B., and Rouchon, V. (2016). The Demo-CO<sub>2</sub> project: Monitoring and comparison of two shallow subsurface CO<sub>2</sub> leakage experiments with gas tracer associated in the carbonate vadose zone. International Journal of Greenhouse Gas Control *53*, 207–221.

Rickard, D., and Sjoeberg, E.L. (1983). Mixed kinetic control of calcite dissolution rates. American Journal of Science *283*, 815–830.

Rillard, J., Loisy, C., Le Roux, O., Cerepi, A., Garcia, B., Noirez, S., Rouchon, V., Delaplace, P., Willequet, O., and Bertrand, C. (2015). The DEMO- $CO_2$  project: A vadose zone  $CO_2$  and tracer leakage field experiment. International Journal of Greenhouse Gas Control *39*, 302–317.

Romanak, K., Sherk, G.W., Hovorka, S., and Yang, C. (2013). Assessment of Alleged CO<sub>2</sub> Leakage at the Kerr Farm using a Simple Process-based Soil Gas Technique: Implications for Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCUS) Monitoring. Energy Procedia *37*, 4242–4248.

Sakaki, T., Plampin, M.R., Pawar, R., Komatsu, M., and Illangasekare, T.H. (2013). What controls carbon dioxide gas phase evolution in the subsurface? Experimental observations in a 4.5m-long column under different heterogeneity conditions. International Journal of Greenhouse Gas Control *17*, 66–77.

Sander, R. (1999). Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department Mainz, Germany).

Sathaye, K.J., Larson, T.E., and Hesse, M.A. (2016). Noble gas fractionation during subsurface gas migration. Earth and Planetary Science Letters *450*, 1–9.

Scanlon B. R., Nicot J. P. et Massmann J. W. (2000) Soil gas movement in unsaturated systems. Handbook of soil science, A277–A319.

Seltzer, A.M., Severinghaus, J.P., Andraski, B.J., and Stonestrom, D.A. (2017). Steady state fractionation of heavy noble gas isotopes in a deep unsaturated zone: UZ NOBLE GAS ISOTOPIC FRACTIONATION. Water Resources Research *53*, 2716–2732.

Serno, S., Johnson, G., LaForce, T.C., Ennis-King, J., Haese, R.R., Boreham, C.J., Paterson, L., Freifeld, B.M., Cook, P.J., Kirste, D., et al. (2016). Using oxygen isotopes to quantitatively assess residual CO<sub>2</sub> saturation during the CO<sub>2</sub> CRC Otway Stage 2B Extension residual saturation test. International Journal of Greenhouse Gas Control *52*, 73–83.

Severinghaus, J.P., Grachev, A., and Battle, M. (2001). Thermal fractionation of air in polar firn by seasonal temperature gradients: Thermal fractionation of air.

Sheng D. (2011) Review of fundamental principles in modelling unsaturated soil behaviour. Computers and Geotechnics 38, 757 – 776.

Sherwood Lollar, B., Ballentine, C.J., and Onions, R.K. (1997). The fate of mantle-derived carbon in a continental sedimentary basin: Integration of relationships and stable isotope signatures. Geochimica et Cosmochimica Acta *61*, 2295–2307.

Shi, J.-Q., Durucan, S., and Fujioka, M. (2008). A reservoir simulation study of  $CO_2$  injection and  $N_2$  flooding at the Ishikari coalfield  $CO_2$  storage pilot project, Japan. International Journal of Greenhouse Gas Control 2, 47–57.

Shi, J.-Q., Xue, Z., and Durucan, S. (2009). History matching of  $CO_2$  core flooding CT scan saturation profiles with porosity dependent capillary pressure. Energy Procedia 1, 3205–3211.

Shiraki, R., and Dunn, T.L. (2000). Experimental study on water–rock interactions during CO<sub>2</sub> flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. Applied Geochemistry *15*, 265–279.

Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., and Amatore, C. (2014). Chimie des milieux aquatiques. Šimŭnek, J., Jarvis, N.J., Van Genuchten, M.T., and Gärdenäs, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. Journal of Hydrology *272*, 14–35.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.U.W., Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity, IUPAC, éd. Surface & App. Ch., Great Britain, Vol. 57, nr. 4, pp. 603-619

Sjöberg, E.L., and Rickard, D.T. (1984). 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.

Smith, J.T., and Ehrenberg, S.N. (1989). Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs: relationship to inorganic chemical equilibrium. Marine and Petroleum Geology *6*, 129–135.

Sjöberg E. et Rickard D. T. (1984a) Calcite dissolution kinetics : surface spe- ciation and the origin of the variable pH dependence. Chemical Geology 42, 119–136.

Sjöberg E. et Rickard D. T. (1984b) Temperature dependence of calcite disso- lution kinetics between 1 and 62 ¶C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 485–493.

Soler, J.M. (2016). Two-dimensional reactive transport modeling of the alteration of a fractured limestone by hyperalkaline solutions at Maqarin (Jordan). Applied Geochemistry *66*, 162–173.

Stumm, W., and 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.

Taylor, J.P., B. Wilson, M.S. Mills, and R.G. Burns. 2002. Comparison of microbial numbers and enzymatic activities in surface soils and subsoils using various techniques. Soil Biol. Biochem. 34:387–401.

Tiruta-Barna, L. (2008). Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios. Journal of Hazardous Materials *157*, 525–533.

Trumbore, S.E., and Druffel, E.R.. Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of non-living organic matter.

Tucker M. E. et Wright V. P. (1991) Carbonate sedimentology. Blackwell Scientific Publications.

Tucker, M.E., Bathurst, R.G.C. (1990). Carbonate diagenesis. Int Assoc. – Sedimentologists Reprint series pp. 312

Van Simaeys, S. (2004). The Rupelian-Chattian Boundary in the North Sea Basin and its Calibration to the International Time-Scale. Geologie En Mijnbouw/Netherlands Journal of Geosciences, *83*, 241–248.

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.

Weiss, R.F. (1970). Helium Isotope Effect in Solution in Water and Seawater. Science *168*, 247–248.

White, A.F., and Brantley, S.L. (2003). The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? Chemical Geology *202*, 479–506.

Wood, B.D., C.K. Keller, and D.L. Johnstone. 1993. In situ measurement of microbial activity and controls on microbial CO2 production in the unsaturated zone. Water Resour. Res. 29:647–659.

Wycherley, H., Fleet, A., and Shaw, H. (1999). Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. Marine and Petroleum Geology *16*, 489–494.

Xu, T., White, S.P., Pruess, K., and Brimhall, G.H. (2000). Modeling of pyrite oxidation in saturated and unsaturated subsurface flow systems. Transport in Porous Media *39*, 25–56.

Zhang, D., and Kang, Q. (2004). Simulation of coupled flow, transport, and reaction in porous media by lattice Boltzmann method.

Zhang, W.D., Wang, J., Ren, S.R., Wu, S.L., and Zhang, L. (2013). Numerical Simulation Study of CO<sub>2</sub>; Safety Storage in Saline Aquifers. Advanced Materials Research *807–809*, 800–805.

Zhao, D.F., Liao, X.W., and Yin, D.D. (2015). An experimental study for the effect of CO<sub>2</sub>brine-rock interaction on reservoir physical properties. Journal of the Energy Institute *88*, 27–35.

Zheng, L., Apps, J.A., Spycher, N., Birkholzer, J.T., Kharaka, Y.K., Thordsen, J., Beers, S.R., Herkelrath, W.N., Kakouros, E., and Trautz, R.C. (2012). Geochemical modeling of changes in shallow groundwater chemistry observed during the MSU-ZERT CO<sub>2</sub> injection experiment. International Journal of Greenhouse Gas Control *7*, 202–217.

## Annexe

Gas species	Standard	Standard	Standard	Standard	Standard
	<b>CO</b> <sub>2</sub> <b>500</b>	CO <sub>2</sub> 1000	CO <sub>2</sub> 15000	CO <sub>2</sub> 50000	CO <sub>2</sub> 100000
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Не	0.00107	0.099	1.01	5.09	-
Kr	0.0103	0.099	1.02	-	-
<sup>82</sup> Kr	0.0011	0.012	0.12	-	-
<sup>84</sup> Kr	0.0058	0.057	0.58	-	-
<sup>86</sup> Kr	0.0018	0.017	0.18	-	-
CO <sub>2</sub>	0.054	0.099	1.52	4.929	10.1
CH <sub>4</sub>	0.48	0.098	0.01	-	-
Ar	0.10	1.006	5.04	10.25	19.96
02	0	5.04	10.02	10.13	20.14
$N_2$	99.1	93.8	80.5	69.6	49.8

Tableau A Composition of the gas standard used to calibrate the gas analyzer

Carotte	Φtotal	ФМА	ФМВ	Φmeso	Φf	Фо
C1_1	25,1	51,0	42,0	7,0	85,7	14,3
C1_2	27,4	49,9	42,7	7,5	88,9	11,3
C1_3	24,0	47,6	45,5	7,1	88,5	11,7
C1_4	25,0	51,1	41,9	6,8	82,3	17,6
C1 moyenne	25,3	49,9	43,0	7,1	86,4	13,7
C1 écartype	1,2	1,4	1,4	0,3	2,6	2,5

**Tableau B** Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux concernant les différentes porosités de l'échantillon sain C1. Quatre réplicats de C1 ont été analyses par porométrie mercure. C1 moyenne représente la moyenne des porosités calculées à partir des réplicats. De même, C1 ecart type représente l'incertitude relative aux différentes moyennes.

Carotte	Φtotal	ФМА	ΦΜΒ	Фmeso	Φf	Φ0
C2_1	42,0	40,9	57,0	2,1	90,1	10,0
C2_2	42,9	48,6	49,7	1,8	84,4	15,7
C2_3	39,8	35,7	62,4	1,7	96,4	3,4
C2 moy	41,6	41,7	56,4	1,9	90,3	9,7
C2 ecartype	1,3	5,3	5,2	0,2	4,9	5,0

**Tableau C** Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux concernant les différentes porosités de l'échantillon sain C2. Quatre réplicas de C2 ont été analyses par porométrie mercure. C1 moyenne représente la moyenne des porosités calculées à partir des réplicas. De même, C1 écart type représente l'incertitude relative aux différentes moyennes.